Ч. 92. [546(021)]

Д-р Ярослав Форманек

Професор Празької Політехники

Короткий нарис неорганичної хемії

Авторізований переклад з чеської мови

Л. Мосендза

Під редакцією доцента Української Господарської Академії

М. Вікула

1924

м. Подєбради

Видання „Видавничого Т-ва при Українській Господарській Академії“

Накладом Української Господарської Академії.

35897

4.92.

[546(021)].

Др Ярослав Форманек
Професор Празької Політехники.

Короткий нарис неорганичної хемії.

Авторизований переклад з чеської мови
А. Мосендза.

Під редакцією доцента Українськ. Госп. Акад.
М. Вікула.

1924.
м. Подебради.

Видання „Видавничого Т-ва при У.Р.А."

Накладом Української Господ. Академії.

U 4645



Літографовано 200 примірників
в літографії L. Kaucký, Praha.

Від редактора.

Курс неорганічної хемії відомого чеського вченого і професора п. Д-ра Ярослава Формánка вперше вийшов р. 1919-го, себ-то на 34-ий річницю науково-педагогічної діяльности автора і тому не дивно, що книга ця виглядо видається серед сучасних нам шкільних підручників.

Курс неорганіки п. проф. Я. Формánка можна рекомендувати не лише як засіб для легкого засвоєння основ хемії для початкуючих хемиків, але також як підручник для підготовки до іспитів то значно пізнішої програми, то пори скорочень, але завше просвітлює і зрозуміння викладів теоретичної хемії тут вміло і досить детально розроблено експериментарну.

Вважаємо також, що книга п. проф. Я. Формánка могла б зацікавитись як зразок не одному з молодих педагогів, що прихильні до нетрадиційного і невдячного автанґу - читати і видавати різні конспекти і курси, - бо як потрібно мати величезний досвід, рутину, уміння та хист заслуженого автора, щоб в дев'ятнадцять звичайних друкова-

ника аркушів вчинати багатий матеріял, якого вистачило в на добрий тапсаїй фольклорних старінок.

Проф. Я. Фоменко народився в м. Чаборі 9.II 1864 р. і вже на шкільній лаві студента-політехніка опублікував свою першу наукову працю / Odmažňaé gvčsoňáí kypeliny sťové 1885 pa./, а в році наступному зайнявся асистентом при кафедрі аналітичної хемії Львівської Політехніки. Р. 1903- займає приват-доцентуру, в р. р. 1907-1909 - катедру екстра-ординарного професора, і, нарешті, р. 1912-го стає ординарним професором, залишаючись на цій високій посаді до сьогодня.

Діяльність професора і вченого не обмежувалася стінами рідної політехніки. Ще перед своєю доцентурою п. Я. Фоменко відбув де-кілька командировок з науково-технічними завданнями, працював на посаді асистента при обробці сухої дестиляції дерева, був інспектором по контролю спиртових заводів, хемиком на цукроварні, працював над питаннями хемічної технології і практичної фотографії, досліджував фарби, але останніми часами звернув головну увагу на горючі матеріяли / якими займався біля 12 останніх років в р. р. 1917-1924/ і

ка. ка.

Різнобічна діяльність п. професора як найкраще відбилася на його літературній творчості, завдяки багатій, щоб рано нею можна було докладно розповісти в кожнім своїм нарисі: один реєстр наукових праць займає дві сторінки густого друку і виносить до 75 окремих назв.

/Див. Čsenské listky. Ročník XVIII 1924. ч.2 стор. 35-37/.

Між книжками проф. Я. Форманека як: 1/ Qualitative Spektralanalyse anorganischer Körper. Berlin 1900, 2/ Verbesserung des Spektralapparates 1901, 3/ Untersuchung und Nachweis organischer Farb Stoffe auf Spektroskopischem Wege 1908-1913.- в. зорі й високо цінується по наукових колах цілого світу.

Численні праці підручників підручкові шкільні підручники п. професора /неорганіки, органіки, практичної фотографії і, особливо аналітичної хемії/ користуються заслуженим і незвичним успіхом, тому що вийшли вже кільканадцять виданнях.

Вимагає у світі ширше поширений український переклад бодай головної нашої книги, Видавництво намагалось постарати її в найвигіднішні умови, давши кращий папір, друкарня, оздоблення малюнками і забезпечив-

ним вільною кількаразовою коректою, але цим-
разо затрачені зусилля не виключили, на жаль,
всіх незадбаченних і несприятливих умов, що
в їх наслідок залишилися друкові дрібних
хибок і недогледінь, за які доводиться про-
сити вибачення у Високошановного Автора
оригінату та в гарнізусових читачів – сту-
дентів.

Липень 1924.

Підобрали.

ПЕРЕДМОВА ДО ПЕРШОГО ВИДАННЯ.

Книга ця з'явилася як результат моїх викладів хемії сільсько-господарським інженерам. В ній я стремів опрацювати по можливости коротко найголовніший матеріял аж до сучасної доби, звертаючи також увагу й на технічний вміст науки; теоретичну частину я також опрацював - правда - загально, але так, щоб читач набув необхідних теоретичних відомостей про закони, якім підлягають мінеральні річовини.

Значні кошти сучасного видання книжок утруднюють друкування широкої праці. Але наколи б хто бажав докладніше простудіювати хемію - тому рекомендую широку неорганичну хемію професора Емілія Воточка.

При обробленні матеріялу я з мотивів, головним чином практичних, додержувався старого поділу на метали і металоїди, не дивлячись на точний поділ елементів в періодичній системі.

В неорганичну хемію прийнято вводити основи спектрального аналізу, електролізу й фотохемії, в цьому напрямку посилався на свої праці:

Rukověť analytické chemie látek minerálních díl I., kvalitativný rozbor spektrální, kvantitativný rozbor elektrolytický a Rukověť praktické fotografie.

При складанню цієї книги допомагав мені дуже ретельно і віддано мій співробітник пан доцент Ярослав Кюра, якому належать і схеми малюнків, - за що складаю йому тут найсердечнішу подяку.

Напіть при найбільшій уважности в наборі залишилась хиба та, в наслідок сучасних умов видання друкарські помилки, виправлення яких читач знайде на прикінці праці; дрібні друкарські похибки читач ласкаво виправить сам.

В Празі, в червні 1919.

Автор.

ПЕРЕДМОВА ДО ДРУГОГО ВИДАННЯ.

В другому виданні я значно поширив і цілковито переробив цей підручник, щоб він задовольнив всіх, що шукають основних знань по неорганічній хемії.

При розкладі матеріялу я до певної міри притримувався періодичної системи елементів; з поглядів практичних я залишив поділ первнів на металоїди і метали, а ці останні знову розділив на метали легкі і важкі, але таким чином, що про первні, які в періодичній системі творять групи з аналогичними властивостями, говориться разом.

Теоретичну частину розроблено в обсязі, потрібному для належного розуміння хемичних процесів; з огляду на обмежений розмір книги, я міг лише коротко освітлити сучасні теорії що до складу і істоти матерії. Докладніше вивчення вимагає студіювання спеціальної літератури.

В підручниках неорганичної хемії даються звичайно, основи спектрального аналізу, але здебільшого так, що в них читач не дістав ясного поняття про цей дуже важливий відділ фізичної хемії; тому такий неповний виклад не має жадної ціни.

Поміне з цім підручнику не можливо було викладати спектральний аналіз ширше,- я звертаю увагу на свої праці: "Návod k analytické chemie látek nerostných" та ширшу: "Kvalitativní rozbor spektrální látek minerálních i organických".

Пан професор Fr. Wald написав, на моє прохання, до цього підручника короткий розділ про свою теорію, за що складаю йому тут щиру подяку.

В Празі в квітні р. 1921.

Автор.

Історичний розвій хемії.

В історії Хемії розріжняють такі доби:
1/ Хемію старих віків,
2/ добу альхемії,
3/ добу хемії лікарської чи ятрохемії,
4/ добу хемії фльоґістонової й
5/ хемію модерну, що починається від Лявуазьє.

Вже за старих віків розріжняли теорію хемії та її практичне пристосування. Так, коли теорія в своїх початках переплiталася з наукою філософів, головно грецьких,—практична хемія мала на меті удосконалення промислові.

В теорії хемії панувало за старих віків учення про елементи, яко про основні "матерії", з яких складаються всі тіла; перехід однієї матерії в иншу є наслідком зміни взаємовідношення елементів у цих матеріях. Грецький філософ Емпедокл /440 р. до Н.Х./ розріжняв 4 елементи: повітря, воду, землю й вогонь. Твердження його розвинув Аристотель Стаґірський /384-322 до Н.Х./ та його учні. Наука Аристотельова була після цілі століття підставою природничих досліджувань.

З дальших грецьких філософів, що пильно студіювали природознавство, слід згадати Анаксагора, Демокрита, Платона та Платонового учня Теофраста, що в своїй праці про мінерали згадує вперше кам'яне вугілля.

З пізніших природників найвідоміший є римський Пліній своїми книгами по природознавству /Libri naturalis historiae./, в яких зібрав він усі тогочасні відомости про природу.

Що до практичного приміненння хемії, то тут з народів старих віків стояли на досить високім ступіню лише єгиптяне та фінікійці; вони знали виробу шкла, його забарвлення й взагалі кераміку, оброблення металів та барвлення матерій.

За старих віків було відомо сім металів: золото, що привозилося з Офіру /очевидно Індія чи Арабія/ срібло, що здобувалося в Еспанії, залізо, що його переробляли єгиптяне ще з найдавніших часів, цина, що її привозили з Британських островів й оливо, про яке згадується в книгах Старого Завіту.

Ртуть також була відома за старих віків: Плінiй згадує про неї, рівно як і про амальґами.

Що до инших хемичних продуктів, то за стародав-

ности знали: з кислот - лише оцтову - як оцет, з лугів /алькаліїв/ - лише соду та поташ, з солів - сіль куховарську, синій камінь /мідяний купервас/, галуни. З піґментів - уживано тоді цинових білил, мінії, цинобри, реальґару, ауріпіґменту, плюмбумсульфіду, /сірчаку олива/, а з орґаничних сполучень - головно індіґа й пурпуру.

Знаним була також вироба мила та добування олії /оливової, миґдалової, рицинової/.-

Доба альхемії визначається стремлінням до "вішляхетнення" /поліпшення/ металів, ц.т. спробами - як від металів звичайних перейти до найшляхетнішого - золота. Цього переходу, чи трансмутації, можна було на думку альхеміків досягти винаходом філософського каменя /lapis philosophorum/, що примішаний до ростопленого металу перемінив би його в золото.

Виникла альхемія в Єгипті, де головно школа Олександрійська /IУ-У I вв. по Н.Х./ визначається серед инших; після нападу на Єгипет у У II в. арабів, останні теж продовжували працювати над альхемією*)/Аль Гебер у IX в./, яка з Еспанії, зі шкіл мавританських, поширилася поступово на цілу Европу.

Найвидатнішими середньовіковими хеміками були: Альбертус Магнус, Роджер Бекон, Арнольдус Вілянованус, Раймундус Люлюс, Базіліус Валентінус.

Хоча альхемія й не привела до практичних наслідків, але вона не зісталась без впливу на розвій хемичного знання; знайдено нові первні /арсен, антімон, бісмут, цинк/, кислоти /соляну, азотну, сірчану/ цілий шерег ріжних солів, спірт, етер; крім того випрацьовано лабораторні прийоми, от як фільтрація, сублімація, дестіляція; все це надало Хемії тодішньої доби більше експеріментального характеру в порівнанні з філософськими спекуляціями старшої доби.

Відкриття Америки й Ренесанс викликали перехід середньовіччя до нових віків й поклали також свій відбиток: дослідження хемичні, що набувають характеру більш наукового й стають до служби медицині як помічна наука. Згідно з тодішніми поглядами фізіологичний перебіг життя вважався за перебіг хемичний, і завданням хемії було помагати медицині в боротьбі з хоробами, що виникають у наслідок порушення цього хемичного перебігу.

Найвидатнішими лікарями - хеміками тих часів були: Парацельсус, /1493-1541/, ван Гельмонт /1577 - 1644/, de la Boë Sylvius /1614-1672/.

Одночасово з ними визначаються промисловими досягненями: Юрій Аґриколя /ХУ I в./ в технології металів, Бернард Палісі /ХУ I в./ в керамиці. Ян Р. Глаубер /ХУ II ст./ - в ріжних сільсько-господарських галузях.

---

*) Назва Альхемія, ц.т. єгипетська наука, походить від слова Chemi - чорний; так називали копти єгиптян; аль - приставка.

З початком XVIII в. хемія стала визволятися від підлеглости медицині й набувати чим далі все більше ознак окремої науки; ця обставина дуже спричинилася до її розвитку, бо поки хемія була лише підпорою для инших наук,- доти розвій її визначався тими науками однобоко.

За цієї нової доби хемії , від початку XVIII в. аж до р. 1775, коли французький хемік Лявуазьє перевів клясичну працю про кисень, провідною думкою усіх хемичних досліджень було змагання з'ясувати причину горіння; загально принятою тоді думкою було висловлене хемиком Стальом припущення, що горіння річевин викликається спільним для всіх них складником, т.з. фльоґістоном,чим більш горюча якась матерія - тим вона багатша на фльоґістон. І горіння є ніщо инше як увільнення фльоґістону з тіл, що горять.

Що фльоґістонова теорія, яка висловлювала погляди цілком протилежні тепер існуючім, майже ціле століття володіла напрямком хемичних досліджувань,- з'ясовується тим, що аж до тої доби хемичні досліджування провадилися квалітативно; з введенням Лявуазьє квантітативного методу до хемичних дослідів - впала й фльоґістонова теорія.

Хоча період фльоґістонової теорії тривав не сповна століття, але він був багатий відомими хемиками,між якими видне місце займають такі особи як Бойль, знаний працями над газами, Кавендіш - винахідник водня, Пристлей, що відкрив кисень,Сталь-творець фльоґістонової теорії, Шеєле - аптекар у Кьопінґу в Швеції, що відкрив хльор, манґан, барій та шерег найріжноманітніших неорґаничних сполучень, Маркґраф й т.д.

На кінець фльоґістонової доби припадають початки великого хемичного промислу; тоді то починає відділятися від чистої хемії практична або технична хемія. Вироба азотної й сірчаної кислоти, соди в великих розмірах, поступ у металурґії, в керамиці /винахід порцеляну/ в фарбярстві, виготовлення орґаничних препаратів й т.п. роблять необхідним відмежування ріжних галузів хемичної промисловости, що мало дуже позитивний вплив на удосконалення й інтенаивний розвій технічної практики,й все разом привело до життя нові галузі /початок практичної аналітичної хемії чи аналізу/.

З відомого французького хеміка Лявуазьє починається доба квантітативного досліду хемичних явищ,чим уможливлюється надзвичайний розмах хемії XIX й XX вв. Своєю теорією горіння, опертою на прекрасних вагових дослідженнях тих сполучень, що виникають при горінні, коли докладно було з'ясовано горіння як з'єднання тіл з кисенем,- перекинув остаточно Лявуазьє фльоґістонову теорію й можна сказати, що сучасні наші хемичні погляди збудовані на основах, що їх заклав Лявуазьє.

XIX вік є добою надзвичайного розвитку хемії. Сінтезом мочовини починає 1828 рік добу інтенаивного розвитку орґаничної хемії, що веде до витворення нових

галузів промислу. Збільшення обсягу знання робить необхідним спеціалізацію й виникають нові хемичні галузі, от як напр. хемія фізикальна.

З найвизначніших хеміків XIX ст. слід згадати: чеського - Шафарика, швецького - Берцеліуса, французьких - Бертело, Пру, Гай-Люсака, Дюма, Льоренца, англійських - Деві, Розе й ин., російського - Менделеєва, німецьких - Лібіха, Кекуля, Велера, Мейера, Бунзена й ин.

У добі XIX в., з винаходом рентґеновських променів, радія, зі студіюванням радіоактивних тіл і наукою про електрони та еманації,- стаємо на порозі цілком нових хемичних поглядів.

Це є вислідом праць славних фізиків і хеміків: Томсона, Нікольсона, Гавкінса, Фаянса, Редзерфорда, Содді й багатьох инших дослідників, що порушують наші досічасові погляди на науку про матерію, молекули, атоми та походження первнів.

В наші часи доведено можливість трансмутації первнів, бо Рамзай і Содді переконали р. 1903, що радіоактивне α- проміння переходить у гелій, а далі було з'ясовано, що радіоактивні первні, головно уран, переходять у оливо; найважнішим є Редзефордове відкриття, т.з. розщеплення атому азоту; цим відкриттям, і найновіщими дослідженнями спектрів де-яких первнів, було підтверджено теорію Бора - Редзефорда, про що буде сказано у розділі "Сучасні погляди на істоту матерії".

Біжуче століття розв'яже багато спірних питань й освітлить новими винаходами й відкриттями затаєні досі проблеми.

Обсяг та розділ хемії.

Хемія є частиною природничих наук; вона студіює тіла, що знаходяться в природі, зміни, якім тіла підлягають й доходить законів, що ними керуються ці зміни.

Хемію поділяють на загальну чи теоретичну й хемію практичну чи техничну.

Хемія теоретична досліджує закони, що ними керуються хемичні зміни й її поділяють на хемію аналітичну, фізикальну, фізіологичну й т.д.

Хемія техничка використовує досвід хемії теоретичної для загальних потреб, й її поділяють, відповідно до промислових галузів, на хемію синтетичну, хемію гутівництва, фарб, електрохемію, хемію продуктів споживання, лікарську, хемію продуктів сільського господарства, то-що.

Поділ хемії на неорґаничну чи мінеральну та орґаничну, виник у історичному розвою хемії.

Хемія неорґанична досліджує виключно тіла міне-

ральні, хемія ж органічна - тіла, що виникли в житьовому процесі в рослинах і звіринах, або далі штучно оброблені.

Основа матеріальної зміни тіл.

Зміни, що їх спостерігають у тілах, можуть бути хемичних або фізичних властивостей.

Фізичними явищами є напр. росчинення солі у воді, замерзання води, топлення льоду, перехід води в пару, збільшення обсягу тіл від нагрівання, виникнення електричности через тертя й т.п. При цих явищах зміняється не матерія, а лише її стан, бо напр. намагнетизоване залізо зістає залізом.

Явища хемичні є иншого характеру. Коли кинути металевий калій на воду - буде виділятися газ, т.з. водень, що має цілком инші властивости ніж повітря, бо напр., при запалюванні горить; калій же потрохи зникає у воді, яка набуває лугового смаку й зміняє барву деяких забарвлених тіл, напр. забарвлює на синьо червоний росчин лякмусу.

Залізо на вохкому повітрі тратить блиск й вкривається рудою поволокою; т.з. іржою; палене вапно на вохкім повітрі розлюсовується. Зважування виказує, що всі ці тіла прибувають на вазі.

Коли змішати залізну тирсу з сіркою, то з цього сумішку можна магнетом знову витягнути залізо, або сірку можна росчинити в сірковуглеві.

Коли ж загріти залізо й сірку, що їх змішано в відповідній пропорції, то суміш роспечеться, залізо злучиться з сіркою й виникне нове тіло - сульфід /або сірчак/ заліза, що має цілком инші властивости аніж сірка або залізо й у цім сульфіди /сірчаці/ заліза вже звичайним способом ані заліза ані сірки виявити неможливо; матерія в цьому випадку цілком змінилася в своїх властивостях.

Горіння дерева й вугілля, зміни в земній корі, житьові процеси в людині, звірині й рослині - все це явища хемичні.

Звідси - хемія студіює явища, що виникають зі взаємочинности двох чи де-кількох тіл; при цьому властивости взаємодіючих тіл зникають, а виникають тіла инші, з иншими властивостями.

Такі зміни звуться змінами або реакціями хемичними.

Певного мірила для розріжнювання явищ хемичних й фізичних - не має. Росчинення тіл у воді рахується явищем фізичним, хоча напр. білий безводний сульфат /сірчан/ міді росчиняється водою в блакитний росчин, а випарюванням його не одержується вже білого, але блакитний сульфат міді, що має в собі прикристалеву воду.

Тому поділ явищ на фізичні й хемичні має значіння лише практивне.

V
Основні закони хемичних реакцій

При фізичних явищах вага одного тіла зістає завжди однаковою. Цілком инакше при хемічних реакціях. Коли розжарити в полум'ї маґн, білий легкий метал, то він згорить у кисні повітря й утворить пухке біле тіло, що зветься паленою маґнезією. Коли дуже загріти в пробірці червоний окис ртути - важкий порошок, то він буде поступовно счезати, а на холодних місцях пробірки осядуть краплини ртути. З пробірки ж буде виходити газ кисень, який пізнається по тім, що тліюча тріска, занурена в пробірку, загориться. У першім прикладі маґн сполучився з кисенем повітря, й вага нового тіла збільшилася, а в другому - тіло видало з себе кисень, й попереднє тіло важило більше.

При найпростіших реакціях роспізнають два роди їх:

1/ з двох тіл твориться одне нове тіло, й це є реакція сполучення /сінтетичний процес/;

2/ з одного тіла твориться два нових, й це є реакція роскладу /аналітичний процес/.

Тому утворення маґнезії з маґну й кисня є процес сінтетичний, а одержання ртути й кисня з червоного окису ртути - процес аналітичний. Коли сінтетично творяться тіла складові, то аналітично одержуються тіла прості.

Мідяний купервас можна роскласти на окис міді й сірчаний анґідрід, /триокис сірки - сульфотріоксід/, окис міді - на мідь і кисень, сірчаний андіґрід на сірку й кисень. Та далі цього роскладу провадити вже не можна, бо одержалися тіла, що не підлягають роскладу, ц.т. такі, які досі не зуміли ще роскласти, та які не переводяться одне в одне.

Такі тіла, кількість яких обмежена, звуться тілами основними, первнями, або елементами. Таких первнів відомо досі всіх 84; правдоподібно є їх більше, бо з одного боку можна буде де-які первні роскласти, а з другого - не було можливости докладно дослідити всі річовини, що існують на землі.

Решту хемичних річовин, що витворилися з тіл основних, звуть сполученнями. Коли матерії, первні чи сполучення, вироблені ріжними способами, мають одні й ті самі властивости й дають при помірах одні й ті самі результати, то їх звуть хемичними одиницями чи індівідами. Так, напр., щире срібло, чистий хльорід натру /соду/ є хемичні одиниці.

Первні ріжняться грунтовно від хемичних сполучень тим, що їх не можна роскласти далі знаними досі

аналітичними методами.

Різні дослідники пропонують різні визначення первня; так напр. фаянс каже: „первень є матерією, що не була роскладеною на прості частини жадними фізичними чи хемичними способами й не була признана за мішанину инших матерій".

Спір про докладність визначення поняття первня досі ще не розв'язаний; лише дальше вивчення матерії принесе нам нарешті його розрішення.

Сполучення первнів, як і росклад матерії, не проходить довільно, а лише у визначених тягаревих кількостях; тому відношення тягарів окремих складових частин в хемичному з'єднанні є незмінне. У яких відношеннях тіла сполучаються - вчить нас стехіометрія*), що збудована була на основі числених досвідів.

Перший основний закон стехіометрії каже: коли тіла сполучаються в нові складніші, то це відбувається завше в сталих тягаревих відношеннях окремих складників. Цей закон зветься законом сталих тягаревих відношень /або постійних пропорцій/ для реакцій аналітичних та сінтетичних.

Можна сказати: коли в якої будь річевини утворюється нова річевина, то вага першої є в сталому, незмінному відношенні до ваги другої. Цим хемичне сполучення відріжняється від мішанини, в якій окремі складники знаходяться в довільному відношенні.

Первні хлор і водень при певних умовах з'єднуються в сполучення, яке зветься хлороводнем. Визначивши відношення тягарів, у яких знаходяться обидва первні в сполученні, побачимо, що в 100 част. хлороводня знаходиться 2,76 част. водня й 97,24 част. хлору по вазі ц.т. на 1 част. водня припадає 35,46 част. хлору. Реагуючи ж на 1 част. водня 35,46 част. хлору, одержимо повне їх сполучення й будемо мати 36,46 частей хлороводня. Число 35,46 зветься числом свояцтва хлору. Коли ж обидва первні реагуватимуть у инших тягаревих відношеннях, ніж числа їхнього свояцтва, то завжди залишатиметься вільною частина одного або другого. Подібне діється й з рештою первнів; напр. у сірчаці ртути, з'єднанні сірки й ртути, знаходиться завжди відношення 6,25 частин ртуті на 1 част. сірки по вазі.

Водень та йод з'єднуються в йодоводень у відношенні: на 1 част. водня 125,9 част. йоду; коли ж на водень реагувати хлором, то хлор витисне йод і місце 126,9 част. йоду заступить 35,46 част. хлору, що з однією частиною водня дадуть хлороводень.

Числа 126,9 та 35,46 показують тягареві відношення, в яких йод та хлор сполучаються з воднем, а також те, що 35,46 част. хлору можуть витиснути з йодо-

---

*) Стехіометрією зветься частина хемії, що студіює відношення в яких сполучаються елементи що до ваги. Закони, які керують сполученнями первнів, звуться стехіометричними законами.

водня 126,9 част. йоду.

Крім того 35,46 част. хлору та 126,9 част. йоду є також тягареві числа, згідно з якими, при певних умовах, хлор може сполучитися з йодом.

Це ж саме стосується й до решти сполучень, а тому можна вивести слідуюче правило: тягареві відношення, в яких у сполученнях взаємно заміщаються первні, є ті ж самі, що й тягареві відношення, в яких первні взаємно сполучаються.

Звідси, коли відомо відношення тягарів, у яких один первень сполучається з другим, то відомі також і ті тягареві відношення, в яких з ним може сполучитися або його заступити решта первнів.

Кожне тягареве відношення було знайдено досвідним шляхом й може бути записане як рівнання, напр.: 1 гр. водня + 8 гр. кисня = 9 гр. водяної пари.

Найпростіший вираз для цих тягаревих відношень одержиться тоді, коли приняти тягареву кількість одного первня за одиницю й порівняти з нею найменше тягареве відношення решти первнів, що сполучається з цією одиницею тягару.

Числа, що одержують таким шляхом звуться еквівалентними числами, й це тому, що вони показують тягареве відношення, в якому первні взаємно сполучаються або заступаються.

З аналізу води відомо, що маса кисня у воді є в 7,94 рази більша за масу водня, тому число 7,94 зветься еквівалентом кисня.

Два первні при ріжних умовах можуть творити ріжні сполучення не лише в одному тягаревому відношенні. Але коли приглянутися до цих ріжних тягаревих відношень, то з'ясується, що вони кратні до найменших тягаревих відношень.

Закон цей, що його вперше висловив Дальтон р. 1803, а пізніше Берцеліус зветься законом кратних відносин /кратних пропорцій/. Його можна пояснити напр. на сполученнях азоту з киснем.

Азот дає з киснем 5 ріжних хемичних сполучень у слідуючих відношеннях:

14	гр.	азоту	з 8	гр.	кисня	дають	окис азоту
14	"	"	"16	"	"	"	двоокис "
14	"	"	"24	"	"	"	трикис "
14	"	"	"32	"	"	"	чотирикис "
14	"	"	40	"	"	"	пятикис "

Кожне з цих сполучень має ріжні властивости, тому що має ріжні маси кисня й обидва первні знаходяться між собою в простіших відношеннях 1:2:3:4:5. Це ж саме

правило стосується й до решти первнів.

Атомістично-молекулярна теорія.

Наука про атомову істоту матерії походить з давних давен; ще в стародавности було висунуто дві головні теорії: по Анаксагору матерія є безмежно подільною й подільки гомоґенної матерії є такі ж як і ціле, хоч би ця подільність сягала як завгодно далеко.

Навпаки вчив Демокрит, що всі тіла складаються з дуже малих часток обмеженої величини, які взаємно розділені незначними порожніми просторами. Ці малі, далі неподільні часточки, назвав він атомами й уявляв собі, що атоми є ріжні, мають означену певну форму й ріжні тягарі.

Ця теорія була далі вибудована з'окрема Авоґадром, вант-Гофом і Максвелем. Від доби Анаксагорової й розріжняють в матерії молекули й атоми.

Молекули - це найменші однородні часточки, які в розумінні фізичнім не піддаються далі діленню, а коли ділити їх хемично, то вони роспадаються на часточки ріжнородні[x].

Атоми досі рахувалися за найменші часточки, що їх неможливо далі ділити ані в фізичному ані в хемичному розумінні, ц.т. які не посідають вже ані ріжнородних ані однородних часток; як пізніше довідаємося, цей погляд у останні часи підляг значній зміні.

Вага одного атома в порівнанні з вагою атома водня зветься атомовою вагою чи атомовим числом.

Ріжниця межі молекулами й атомами полягає в передумові двійного поділу: фізичного, при чому окремі часточки є межі собою однакові й однородні, й хемичного, при чому окремі подільні частки є взаємно неоднакові.

Цинобра є сполучення сірки з живим сріблом. Молекула цинобри - незмірно мала часточка, яка про те завжди складається з ртуті й сірки. Але з того, що цинобру можна роскласти на первні - живе срібло й сірку, випливає, що молекула цинобри може бути розділеною в ро-

---

x/ Коли тіло в усіх і найменших часточках має однакові властивости, то воно є однородне чи гомоґенне, напр. ртуть, вода, шкло; коли ж тіло в ріжних своїх частинах не є однакове, то воно зветься ріжнородним чи гетероґенним, як напр. суміш заліза й сірки й т.д.

Мішанина 2-х або більше гомоґенних тіл зветься системою тіл; коли змішування було досконале, так що система є ніби одним тілом, то її звуть однородною чи гомоґенною системою тіл, напр., росчин хлориду натру в воді, або ріжнородною, чи гетероґенною, системою, як напр. лід у воді.

зумінні хемичному, т.т. може роскластися на найменші частки сірки й ртути, які вже далі, в розумінні фізичнім, ділити неможливо, бо атоми сірки й ртути є для нас тілами неподільними. Звідси, молекула цинобри роспадеться на атом ртути й атом сірки.

Тому механичним поділом можна одержати атоми лише з річевин хемично неподільних.

Хемичні сполучення виникають шляхом хемичного з'єднання первнів. Тому молекула хемичного сполучення повинна мати найменш два атоми.

Тому що атоми не є подільні, їхня вага уявляється неподільною величиною й звідси можуть сполучатися два або більше цілих атомів, але не їхні частки*).

Абсолютна вага атому була знайдена на основі вимірів і міркувань фізичних; вона є дуже малою; так напр. 1 гр. водня складається по певних досвідах, з 625,000 трилїонів атомів водня; 1 гр. урану, що має найбільшу атомову вагу з усіх первнів, містить у собі 2.600 трилїонів атомів урану.

Тому що вага атому є дуже незначною, то не визначають її в грамах, а в зглядних /релятивних/ числах.

Раніш було взято за основу атомових чисел атомову вагу водня = 1, бо водень найлекший з усіх первнів й вважали, що відношення атомової ваги водня й кисня є 1:16.

Коли ж пізніше було знайдено, що це відношення є 1:15,58, то за основу атомових тягарів взято атомову вагу кисня = 16, замість водня = 1, бо більша частина атомових чисел була знайдена по сполученнях кисневих й треба було би атомові тягарі решти первнів переводити стосовно до 15,88. Коли ж взяти за основу кисень = 16, то атомова вага водня = 1,008, азоту - 14,01, сірки - 32,06, натру - 23,00, хлору - 35,46 й т.д. /див. таблицю атом. тягарів/.

Щоб не треба було окремі первні писати цілими їх назвами, то з часів шведського хеміка Якова Берцеліуса означають їх сімволами чи знаками - початковими літерами їхніх латинських назв, напр. залізо -ferrum- Fe , мідь -cuprum- Cu , кисень -oxygenium- O , водень -hydrogenium H й т.д.

Для хемика цей символ значить не лише певний первень, але також і його атомовий тягар. Так символ O означує не лише кисень, але також 16 вагових часток кисня, символ N - означує не лише азот /nitrogenium/ але й 14,01 вагових часток азоту. Подібним способом пишуть і сполучення. Тому що, напр., хлороводень має на одну вагову кількість водня 35,46 вагових кількостей хлору, т.т. на 1 атом водня 1 атом хлору, то й хлороводень означають символом HCl , подвійну кількість - 2HCl й т.д.

---

*) Атоми є неподільні лише хемичними реакціями; радіоктивним роскладом та впливом α - часток радія роспадається атом на частки ще менші. /Див. розділ про атомові моделі./

Коли два або більше атомів одного первня сполучається з одним або більше атомами иншого первня в молекулу хемичного сполучення, то число атомів означується маленькими цифрами, що їх пишуть праворуч і внизу символа. Так H_2O означує воду - сполучення 2-х атомів водня з I атомом кисня, ц.т. сполучення 2 вагових кількостей водня з I6 ваговими кількостями кисня; подібно цьому SO_2 - означує сірковий анґідрід - сполучення одного атома сірки з 2 атомами кисня, ц.т. 32,06 вагових кількостей сірки з 32 ваговими кількостями кисня.

Ці вирази для хемичних сполучень звуться хемичними взорами чи хемичними формулами. Взори, які показують лише тягаревий склад молекули, звуться емпіричними взорами.

Хемичні взори вможливлюють не лише визначення хемичних реакцій простим способом, як рівнання, але дають змогу вирахувати відсоткову кількість первнів, що знаходяться в сполученні.

Так напр. хемичний взір азотної /нітратної/ кислоти є HNO_3, а відносно його, можна по таблиці атомових тягарів, вирахувати, що в азотній кислоті на I вагову кількість водня припадає I4,0I вагових частин азоту й /I6 x 3/ вагових частин кисня; звідси молекулярна вага азотної кислоти = /I + I4,0I + 48/ 63,0I.

При хемичних обрахуваннях береться за основну вагу - молекулярний тягар у грамах*/, що скорочено зветься моль; звідси моль азотної кислоти є - 63,0I ґр., моль кисня - 32 ґр. й т.д. З молекулярної ж ваги можна знову вираховати відсотковий склад азотної кислоти, по взірцеві:

63,0I : I4,0I = I00 : X; X = 22,23%

63,0I : 48 = I00 : X_I; X_I = 76,I7%

63,0I : I,008 = I00 : X_2; X_2 = I,6%

I00.00%

Хемичні реакції пишуться або як рівнання, або прямовою лінією відділяються сполучення чи первні, які входять в реакцію, від сполучень чи первнів, які виникають; напр.:

$$HgS + Fe = FeS + Hg$$ або $$\frac{HgS}{Fe} \Big| \frac{FeS}{Hg}$$

Це рівнання подає тягареві відношення, в яких відбуваються реакції. Значить коли відомі взори сполучень й атомові тягарі первнів, що знаходяться в них, то можна вирахувати відношення тягаревих кількостей, які вступають в реакцію. Так напр. приглядаючись до попередньо-

---

*/ чи так звана ґрамомолекула.

ого рівняння, знайдемо по таблиці атомових тягарів, що атомовий тягар заліза - 55,84, а живого срібла - 200,6, сірки - 32,06. А з цих чисел можна обрахувати, що з /200,6 + 32,06/ = 232,66 тягаревих частин цинобри одержиться при реагуваннях на неї 55,84 тягар.част.заліза-/55,84 + 32,06/ = 87,9 тяг.част. сульфіду /сірчаку/ заліза та 200,6 част. тяг. ртути. З цих чисел знову можна обрахувати пропорціями скільки треба взяти заліза на I00 част. цинобри, щоб відняти від неї всю ртуть, або скільки ртуті одержиться з I00 част. цинобри:

I/ на 232,66 ч. HgS треба 55,84 ч. Fe
на I00 ч. HgS " X " Fe } X = 24 ч.

2/ 232,66 част. HgS дають 200,6 част. Hg
I00 " HgS " X " Hg } X = 86,22

Подібний стехіометричний спосіб обрахування уможливлює переведення хемичних сполучень в найкорисніших вагових відношеннях й вирахования наперед практичного вислідку, який досягається данною реакцією.

Стани тіл та їх зміни.

Усі тіла можуть бути твердими, плинними /текучими/ або газовими. Ці три стани тіл звуться взагалі станами скупности матерії чи аґреґатними станами.

Тіла тверді в наслідок чинности сил сціпности /когезія/ заховують свою форму дотя, доки на них не вплине зовнішня сила, напр. велике тиснення.

Коли загріти тверде тіло до певної температури, то воно перейде в стан плинний, а температура, при якій настає ця зміна, зветься точкою топлення; при охолоджуванні цього ростопленого тіла воно знову переходить у твердий стан й температура цього переходу зветься точкою загусання.

Точки топлення й загусання для одного й того самого тіла є спільні, тотожні. Кожне тіло має цілком певну точку топлення, по якій можна пізнати чистоту даного тіла.

При ще вищій температурі тверді тіла можуть переходити в газові.

Плини /течі/ не мають визначеної форми; вже досить сили земного притягнення, щоб їх найменші часточки відділялися одна від одної. У наслідок цієї рухливости часточок, плинні тіла приймають форму тої посудини, в якій знаходяться.

З підвищенням температури плини переходять в газовий стан, при явищі, яке зветься кипінням. Темпера-

тура, при якій настає цей перехід, зветься точкою кипіння.

При охолодженні переходять тіла з газового стану знов у плинний, а явище це зветься згущуванням або скрапленням /конденсацією/. Обидва явища, перехід плину в газовий стан і навпаки, зливаються в одне явище.

Процес, яким плинне тіло переводиться в газовий стан /зглядно пару/, а з газового стану знов у плинний зветься перегонкою або дестиляцією. Лабораторні прилади, якими переводиться зазначений процес, звуться дестиляційними приладами. /Рис.I/.

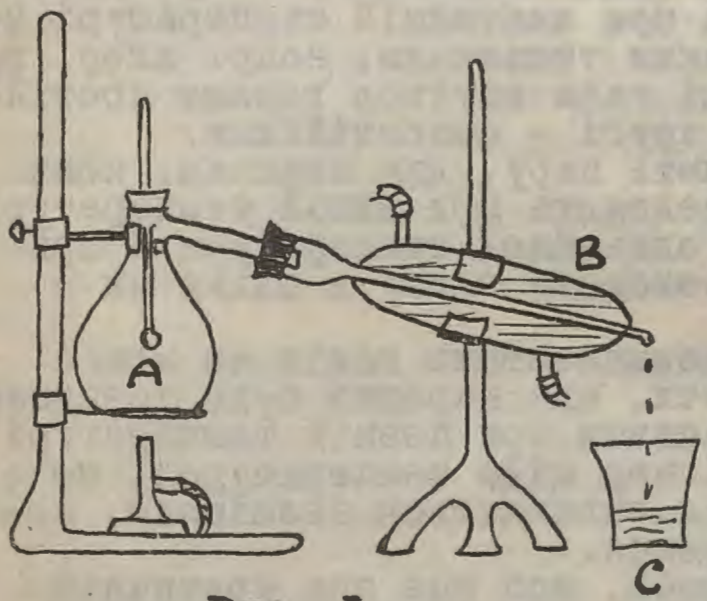


Рис. I.

Такий дестиляційний прилад складається з посудини A, в якій підогрівається плин, ц.т. переходить у пару, з холодника B, що в ньому охолоджується пара холодною водою й з приймача C, до якого збирається скраплена пара.

Дестиляції вживається для відділення речовин, що переходять в пару від тих, що не переходять, або переходять при вищій температурі ніж перші.

Сублімацією зветься переведення твердого тіла безпосередньо в пару й згущення цієї пари в попередній твердий стан. Цей процес провадиться з тою ж метою як і попередній.

Випаруванням зветься процес, що ним відділяємо плинне тіло, переводячи його в пару. Для цього треба однакової кількости тепла, незалежно від того чи тіло кипить чи помалу випаровується. Тепло, що його потрібно до ростоплення або до випарування якого будь тіла, зветься теплом утаєним чи лятентним.

Це тепло виявляється знову, коли газ переходить у плин або плин у тверде тіло.

Плинні тіла не мають визначеної форми, але заповнюють обсяг, що їм дає свобідний простір і виповнюють його рівномірно; вони виказують велику пружливість й при нагріванні розширюються рівномірно.

Обсяг якого будь газу є при певній /сталій/ температурі зворотно пропорційний тисненню; означивши через v обсяг газу при тисненні p, через v_1 - обсяг газу при тисненні p_1; будемо мати: $v : v_1 = p_1 : p$. Здобуток тиснення на обсяг при незмінній температурі є величина стала, ц.т. $pv = const$. /закон Бойля - Маріота/.

Коефіцієнт роспруження від нагрівання є для всі

газів однаковий, ц.т. усі гази від нагріву однаково поширюються й від охолоджування однаково збігаються. /Закон Гай-Люсака/.

У суміш газів парціальне тиснення кожного газу є рівне тисненню цього ж газу, коли б він виповнював даний обсяг сам. Це тиснення при сталій температурі є пропорційне молекулярній концентрації газу /Закон Дальтона/.

Молекулярною концентрацією зветься кількість молів у об'ємовій одиниці.

Розріжняються гази, що їх при звичайній температурі не можна жадним тисненням скраплити, напр. кисень, водень, та ті гази, що їх при звичайній температурі можна скраплити досить високим тисненням, напр. хлор, вуглекислий газ і т.п. Перші гази звуться газами постійними чи перманентними, а другі - непостійними.

Від газів розріжняють пару, яка виникає, коли тіла тверді чи плинні переходять при вищій температурі в газ, а охолодженням до звичайної температури й при звичайнім тисненні переходять знову в плини чи в тверді тіла.

Раніш гадали, що перманентних газів не можна при жадних умовах скраплити, але нарешті було доведено що їх все таки можна скраплити при певній температурі, яка зветься критичною*). Понад цією температурою, що є для кожного газу инша, газ залишається незмінним, незалежно від величини тиснення.

Тиснення, якого треба, щоб газ при критичній температурі скраплити, зветься критичним тисненням.

Коли газ охолодити ближче критичної температури, то для скраплення його треба вже тиснення менше ніж критичне.

Густота /щільність/, що її має газ при критичній температурі, зветься критичною густотою /щільністю/.

Так, напр., кисень має критичну температуру - II9°, критичне тиснення 5I атмос. Азот має крит.темп.- - I46°, крит. тисн. 35 атмосфер. Водень - крит.тисн.I5 атм., критичну темп. - 24I°. Углекислий газ має критичну темп-ру +3I°, критичне тиснення 72 атмосфери. Хлор має критичну температуру + I46°, критичне тиснення 93 атмосфери й т.д.

Углекислий газ та хлор творять, як видно з попереднього, перехід до пари, а тому треба їх рахувати газами непостійними.

Звідси, гази є тіла, що їхня критична температура лежить під 0°. Ще при нижчій температурі, ніж критична, можна багато газів обернути в тверді тіла. Але ще не вдалося перевести всі тіла в усі три стани.

х/ У перше вдалося скраплити кисень частково р. I877 Кальете й Пікте в Женеві, а цілковито - Врублевському й Ольшевському в Кракові р. I883.

Тверді тіла, що їх можна перевести в плинний стан, звуться топкими.

Тверді, або плинні тіла, що їх без розкладу можна перевести в газовий стан звуться летючими; тіла, які цієї властивости не мають звуться нелетючими.

Теплова енергія, вимір тепла, молекулярний рух.

Те, що можна перевести в працю і що може вимірюватися працею, зветься енергією. Розріжняється енергія - теплова, електрична і т.д.

Найменші часточки /молекули/ всіх тіл, твердих, плинних і газових знаходяться в руху. Вислід цього руху відчувається як тепло.

Коли привести до стику два ріжних тіла з ріжними температурами, то температура їх потрохи урівняється; звідси говориться, що обидва тіла мають однакову температуру.

Температуру тіла міряють термометром, а кількість тепла в тілі калоріметром.

Від нагрівання молекули тіла взаємно віддаляються, й тому обсяг тіла збільшується, а при охолоджуванні молекули тіла зближаються і обсяг тіла зменшується. Тверді тіла розширюються ріжно і менше ніж плинні, гази розширюються більше ніж тіла плинні. Всі гази розширюються майже однаково.

Вимір температури основується на розширюванню тіл від тепла й зменшенню їх обсягу від охолодження. Для виготовлення термометрів вживається найчастіше ртуть, яка розширюється рівномірніше й більше ніж яке - будь инше тіло.

Та при звичайних умовах ртуть вживається при низьких температурах лише до - 39° /бо нижче цієї температури ртуть замерзає/, а при вищих температурах - лише до + 320°, бо при +357° ртуть кипить. Про те існують ртутні термометри, якими можна міряти температуру аж до +750°. В таких термометрах простір над ртутю є заповнений азотом або углекислим газом під тисненням до 10-20 атмосфер, бо при таких тисненнях ртуть при зазначених температурах не кипить. Для виготовлення таких термометрів вживається шкло боросілікатове, або сілікатове.

Для виміру низьких температур вживається термометрів спиртових, або толуолових, якими можна міряти температуру аж до -100° та пентанових, якими можна міряти температуру до -200°.

Для міряння дуже високих температур вживається піометр, що складається з платинового й родієвого дроту, злютованих на одному кінці. Від нагрівання такого

дроту в місці спаю виникає в дроті гальванічний ток; сполучивши з гальванометром холодні кінці дроту, побачимо, що від впливу току стрілка гальнометру відхилиться, й по величині відхилу можна вирахувати температуру. Звичайно термометри мають ту ваду, що плини, які вживаються в них, розширяються нерівномірно, головно побливу точок топлення й кипіння. Тому вживається для калібрування ртутних термометрів - термометрів газових.

Такий термометр складається з вальцовитої шкляної, порцелянової чи платинової посудини певного обсягу, наповненої воднем або гелієм при початковім тисненні стовпа ртути в I метр, ц.т. - I,3I6 атм. Посудина ця є сполучена зі ртутним манометром. При калібруванні занурюється ртутний і газовий термометр до бані, що підогрівається до ріжної температури й по тисненню, яке показує газовий термометр при певній температурі, вираховується ця температура.

Коли загріти напр. водневий термометр від температури топлення льоду так, щоб обсяг водня збільшився вдвоє, то звичайний термометр Цельзія покаже -273°; звідси нулева точка абсолютної теплової шкалі мусить рівнятися -273°, при цій температурі обсяг газу теоретично мусив би рівнятися 0; ця температура зветься абсолютним нулем чи точкою абсолютного холоду.

Температура, що відрахована по абсолютній скалі, означається через T, для відріжнення від температури t, що відрахована по звичайній шкалі від точки топлення льоду; й звідси можна написати:

$$T = t + 273 \text{ або } t = T - 273.$$

Релятивна /зглядна/ кількість тепла, що її треба для нагрівання одиниці ваги ріжних тіл на I°C або від 0°C до I00°C, зветься специфичним, або питомим теплом.

Для визначення одиниці питомого тепла береться I клгр. води, ц.т. та кількість тепла, якої треба, щоб I клгр. води загріти на I°C /від I4,5° до I5,5°/; ця одиниця зветься великою калорією.

Малою калорією зветься та кількість тепла, якої треба для нагріву I гр. води на I°C від I4,5° до I5,5°C. Ці одиниці не мають спеціального підкладу, а були встановлені довільно.

Природні явища завжди супроводяться змінами енергетичного стану тіл, що приймають участь у явищах.

Коли сполучається напр., сірка з залізом, то звільняється значна кількість енергії в формі тепла; на цю кількість енергії й є напр. сульфід заліза бідніший в порівнанні з тою її кількістю, яку мав спочатку сумішок заліза і сірки.

Енергія є величиною сталою; сума енергії утаєної й виявленої, перед і після реакції, ніколи не зміняється. Цей закон збереження енергії є дійсним і тоді, коли

навіть здається, що енергія очезає.

Та частина хемії, яка студіює хемичну енергію, що виявляється в формі тепла, зветься термохемією. Кожна хемична реакція супроводиться тепловою зміною.

Ті реакції, при яких тепло виявляється, звуться екзотермичними. Подібні реакції виникають иноді самі по собі; напр., коли пропускати хлор через антімон, то обидва елементи сполучаються й видають стільки тепла, що антімон розжарюється.

Иноді потрібно бувае подібній реакції допомогти; так напр., суміш водня й кисня, сполучаючись дае воду, але лише при запаленні, й тоді виявляється багато тепла.

При других реакціях тепло знову утаюється, й подібні реакції звуться ендотермичними. Так напр., вуголь сполучається з сіркою лише тоді, коли ввесь час удержувати вугілля розжареним через додавання тепла.

Кількість тепла, яка звільняється або поглинається при якій будь хемичній реакції, зветься теплом реакції /тепловий ефект/; це тепло є додатне при реакціях екзотермичних і від'емне - при реакціях ендотермичних.

Тепло реакції визначається в калоріях або, по Оствальду, в ерґах та похідних ерґа.

Тепло реакції відноситься завжди до тієї кількости ґрамів, яка відповідае атомовій, зглядно молекулярній, вазі тих тіл, що входять у реакцію.

Найпростіший спосіб означування хемичної реакції з боку термичного полягае в тому, що до хемичного рівнання додається число, що виказуе виявлене чи утаене тепло в калоріях, напр.:

$$H_2 + O = H_2O + 68{,}3 \text{ кал.}$$

$$C + 2S = CS_2 - 25{,}4 \text{ " "}$$

Це значить, що при сполучуванні 2,02 ґр. водня з 16 ґр. кисня виявляється 68,3 кал. /мал./, ц.т. тепло реакції /тепловий ефект/ = 68,3 кал.; при сполучуванні 12 ґр. углеця з 64 ґр. сірки утаюється 25,4 кал. /мал./

Тепло, що виявляється або утаюється при сполученню елементів, зветься теплом сполучення й відноситься завжди до 1 ґр.-молекули сполучення. Згідно з цим число + 68,3 кал. є тепло сполучення води; -68,3 к. є тепло роскладу води.

Прилади, що служать для виміру тепла реакції, звуться калориметрами.

У калориметрі /рис.2/ провадиться хемична реакція зваженої кількости певних тіл й кількість виявленого чи утаеного тепла міряється термометром, а з кількости тіл та по зміні температури вираховуеться, по певній формулі, кількість калорій.

Визначення молекулявої ваги.

Для встановлення атомової ваги треба перше знати молекулярну вагу первнів або їхніх сполучень.

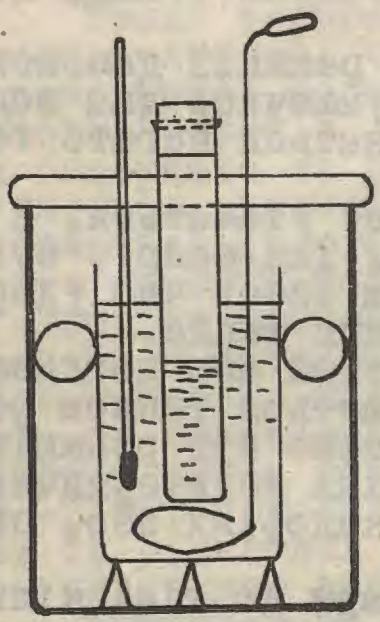


Рис.2.

Найстарший метод встановлення молекулярної ваги заснована на законі, що молекулярна вага матерії є пропорційна густоті тіла в газовому стані, /Дюма, Гай-Люсак, В.Гофман/.

Метод цей полягає в тому, що кулястий шкляний посуд певного обсягу наповнюється парою даного тіла, посуд закривається, зважуванням встановлюється вага пари й вираховується її густота. По визначеній густоті вираховується молекулярна вага тіла. Цим способом можна встановити молекулярну вагу лише тих тіл, які легко переводяться в газовий стан.

Коли атомова вага кисня O = 16, то його молекулярна вага $O_2 = 16.2 = 32$; коли густота пари якого будь тіла відносно кисня /O = 16/ рівняється a, то її молекулярна вага рівняється $2a$.

Звідси витікає правило для встановлення молекулярної ваги: знаходиться густота пари тіла відносно кисня /O = 16/ й знайдене число подвоюється; результат є молекулярна вага.

Модерний метод встановлення молекулярної ваги походить від Віктора Майера й заснований на тому, що пара певної кількости тіла витискає певну кількість повітря, а з цього вираховується, по певному рівнанню, молекулярна вага /спробного/ тіла (M).

$$M = \frac{61.900.s.T}{V.b},$$

де V - обсяг витиснутого повітря в cm^3, b - барометричне тиснення, S - вага /спробного/ тіла, T - абсолютна температура при досвіді = t+273, t - температура, визначена по звичайному термометру.

Молекулярну вагу можна встановити теж на підставі зниження точки загусання /метод кріоскопичний/ та на підставі піднесення точки кипіння /метод ебулліоскопичний/.

Коли росчинити яке будь сполучення в даному плині й знижувати температуру росчину аж до точки загусання,

то ця точка буде нижчою ніж точка загусання даного плину, й по цім вже вираховується молекулярна вага.

Навпаки, точка кипіння плину, в якому росчинене певне тіло, підвищується в залежности від цього тіла, й на основі цього явища знову таки вираховується молекулярна вага багатьох сполучень.

Молекулярна вага встановлюється також на підставі осмотичного тиснення росчину даного тіла. Де які болонки мають ту властивість, що пропускають самий плин, але не пропускають росчиненого в ньому тіла; такі болонки звуться болонками напівпроникливими.

Подібну болонку можна приправити, наповнивши порозну глиняну посудину, яких вживається в гальваничних елементах, ферроціанідом калія /червона кровяна сіль/ - $K_4[Fe(CN)_6]3H_2O$ й зануривши посудину до росчину купрі-сульфату / $CuSO_4.5H_2O$-сірчану міді/. На стінах посудини виникає тонка плівка ферроціаніду міді $Cu_2[Fe(CN)_6]$, що має властивість напівпроникливости. Коли наповнити тепер цю посудину розрідленим росчином соли й поставити її в другу посудину з водою, то через порозну плівку /діафрагму/ проходить лише вода.

Коли ж цю порозну посудину заткнути корком, через який проходить шкляна рурка, й вставити її у воду, то вода в рурці піднесеться до певної висоти. Тиснення, що спричиняється до такого піднесення рівня води, зветься осмотичним тисненням.

Коли б треба було це тиснення зрівноважити, ц.т. припинити піднесення води, то потрібно було б вплинути на згаданий прилад таким тисненням, яке рівне тисненню піднесеного стовпа плину /води/.

Вант-Гофф довів, що осмотичне тиснення підлягає закону Бойля-Авогадро, ц.т., що числова величина атмосферного тиснення = тисненню тіла в плинному стані в тому ж обсягу, що й росчин її. Инакше:

Коли в даному обсягу знаходиться певна кількість тіла в газовому стані, то тиснення, яке чинить газ, є рівне тому осмотичному тисненню, що виникло б, коли б ця ж кількість тіла була росчинена в плині рівного з газом обсягу.

Коли треба встановити молекулярну вагу якого будь тіла цим способом, то це тіло роспускається в хемично нейтральнім оточенні та встановлюється величина осмотичного тиснення цього росчину. Росчинене тіло має в посудині такі властивости, коли б воно було в ньому газом.

Молекулярна кількість ріжних тіл в однім і тім самім обсягу й при незмінній температурі можуть дати однакове осмотичне тиснення; такі росчини звуться ізотоничними.

Для встановлення молекулярної ваги якого будь тіла досить визначити чи два росчини є ізотоничні; це пізнається по тім, що ізотоничні росчини в одному і тому самому плині мають однакові точки кипіння й загусання.

Методу цього вживається з успіхом тоді, коли тіла не можна перевести без хемичного розкладу в пару, як цього потребується методою В.Майера.

Методи встановлення атомових чисел.

Коли вже було встановлено молекулярну вагу,- то треба ще встановити з кількох атомів складається молекула даного тіла.

При встановленні атомової ваги застосовується таке правило: визначається склад молекулярної вагової кількости кількох сполучень одного й того самого первня, наприклад, хлоріду срібла /$AgCl$/, окису срібла /Ag_2O/ й сульфату/сірчану/ срібла /Ag_2SO_4/ ; найменша вагова кількість первня, що знаходиться в сполученні - є його атомова вага.

Найпростіше відношення мають ті первні, що підлягають правилу Дюлонґа-Пті /1819/, згідно з яким здобуток атомової ваги на специфичне тепло первня в твердому стані /т.з. атомове тепло/ є для всіх первнів величина стала, рівна приблизно 6,4.

Так, напр. Fe при звичайній температурі має специфичне тепло 0,114, ц.т. для нагріву 1 гр. заліза на 1°C треба 0,114 мал. калорій; поділивши 6,4 на 0,114 одержимо для заліза атомову вагу рівну 56,14; дійсна атомова вага заліза є 55,84.

Олово має специфичне тепло рівне 0,031; розділивши 6,4 на 0,031 одержимо атомову вагу олива = 206,4; дійсна атомова вага олива = 207,2. Специфичне тепло ніклю = = 0,11; звідси вираховується його атомова вага = 58; дійсна ж атомова вага = 58,7.

По цьому правилу атомовою вагою якого будь первня є той здобуток еквивалентного числа на якесь просте мале число, що буде найближчий до атомової ваги, вираховованої по правилу Дюлонґа-Пті.

Так напр. з аналізу хлоріду золота вираховується еквівалентне число золота = 65,73. Щоб одержати атомову вагу найближчу до атомової ваги по Дюлонґу-Пті, ц.т. 6,4 : 0,0324 = 197, треба 65,73 помножити на 3 = 197,2; це й буде атомова вага золота.

Коли специфичне тепло не можна визначити безпосередньо, то слід ужити правила, що молекулярне тепло сполучення в твердому стані /здобуток молекулярної ваги на специфичне тепло/ є рівне сумі атомового тепла первнів, що творять це сполучення.

Метод цей служить лише для провірки вже знаних атомових тягарів; тому що число 6,4 не є сталим /незмінним/ ц.т. не для всіх первнів точно однаковим,- цим способом одержуються лише приблизні величини атомових ваг.

Найкращий метод для відріжнення одноатомовних первнів від многоатомовних та для встановлення кількости ато

мів у молекулах усіх первнів, що реаґують у газовому стані, полягає на вивченні обсягових відношень цих первнів при хемичній реакції.

Зокрема для газів та пари можна визначити чи їхні молекули складаються з одного або більше атомів, тим, щоб вирахувати швидкість звуку в цих газах або парі.

Хемічні газові закони.

Коли сполучаються газові первні, то реакція проходить не лише в їхніх незмінних вагових відношеннях, але також і по певних просторових чи обсягових відношеннях, що їх можна наперед вирахувати згідно з законом Авоґадро.

Тиснення, яке газ провадить на стінки посудини, через удари на них його молекул, залежить від ваги молекул газу та від швидкости їх руху.

Усі гази в однакових обсягах й при однакових даних умовах, ц.т. при однаковій температурі й тисненні, складаються з однакової кількости молекул, ц.т. однакова кількість молекул заповнить в газовому стані один і той самий сталий обсяг[x].

Цей закон висловив Авоґадро /1811/ й з нього випливає, що вага молекул якого будь газу є просто пропорційна до специфичної ваги газу /відносно водня/.

Найбільше значіння має відношення ваги молекул, що їх можна точно встановити хемичним шляхом.

Було знайдено, що молекула водня складається з двох однакових часток; звідси вага молекул усіх тіл, як і специфична вага газів, обраховується відносно водня = 1,008 = 2,016.

Так, напр., специфична вага, а також і молекулярна, кисня = 32; молекулярна вага вуглекислого газу = 44 й т.д.

Одноатомні молекули газу далі не є подільні, значить при сполученні його з иншим елементом, кількість молекул у нім не збільшується, а тому не збільшиться й обсяг, що його заповняли ці молекули.

Коли до підогрітої посудини, наповненої парою ртутних тіл, ввести йод, то він також обернеться в пару, але обсяг газу не збільшиться. Причина цього лежить у тім, що йод сполучається зі ртуттю в пару йодіду ртути або в бійодіду ртути

$$Hg + J = HgJ\,; \quad Hg + 2J = HgJ_2.$$

Понеже кожда молекула ртути дасть з йодом йодід ртути або дійодід, то кількість молекул пари, а тому й

---

x/ Один моль усіх газів заповняє при 0°C та 760 мм. тиснення - 22,412 літри.

обсяг її, зістане незмінною.

Подібне буде, як до ртути ввести хлор. Коли у літрову посудину, наповнену парою ртути, ввести 1/2 літру хлору й потім 1 літр хлору, то обсяг не зміниться.

Реакція проходить два рази; після додання 1/2 літри хлору виникне хлорід ртути: $2Hg + Cl = 2HgCl$;

після додання дальшої кількости хлору виникне біхлорід ртути: $2HgCl + Cl = 2HgCl_2$

І при цій реакції кількість молекул не міняється, понеже одна молекула ртути може створити з хлором і одну молекулу хлориду ртути й одну молекулу біхлориду ртути, ц.т. з одного літру пари ртути повстане 1 літр пари хлориду ртути або біхлориду ртути й лише коли на кожну молекулу ртути припадає молекула хлору, ц.т. на 1 ст. ртутної пари 1 ст. хлору, то дальше введення хлору дасть збільшення обсягу.

Так само зі ртуттю реагують напр. бром і сірка.

Для инших первнів, що при змішуванні й загріванні не сполучаються зі ртуттю, приправляють раніш їхні сполучення, що мають властивости подібні до властивостей йодіду й бійодіду ртути. Досі невідоме жадне сполучення ртути, що в газовому стані заняло б більший обсяг ніж ртуть, що у нім знаходиться.

На підставі цих досвідів можна вивести правило: в газовому стані жадне металеве сполучення не заповняє більшого обсягу, ніж метал, що в ньому знаходиться.

З цього випливає, що молекули металів складаються лише з одного атома, а звідси й молекулярна вага металів є такою їхньою атомовою вагою.

У де-яких газів-первнів, кисня, водня, азоту, хлору, можна досягти згущення 2-х атомів у одну молекулу.

При реакції хлору зі ртуттю з'ясувалося, що з 1/2 літра хлору реагуванням ртутної пари виникає 1 літр хлориду ртути. Дим вже доведено, що атоми хлору можуть бути згущені. З одного обсягу хлору виникає два обсяги хлориду ртути, ц.т. кожна молекула хлору дасть дві молекули хлориду ртути згідно з рівнянням:

$$Cl_2 + 2Hg = 2HgCl .$$

Подібно сполучаються хлор і з неметалевими первнями. Реагуючи, напр., при нагріві, на хлор воднем, одержиться з кождого літру хлору два літри хлороводня, ц.т. з кождої молекули хлору дві молекули хлороводня.

Але коли обчислити кількість водня, якого треба, щоб одержати один літр хлороводня, то виявиться, що водня зужитковалося лише 2 літра. З цього випливає складовість не лише хлору, але й водня; звідси буде правильніше писати реакцію хлора з воднем не $H + Cl = HCl$

але $H_2 + Cl_2 = 2HCl$.

Водень сполучається також з киснем у воду /H_2O/ та з азотом у амоняк /NH_3/.

Ці сполучення, як і хлороводень, можна розкласти електричною енергією на первні по рівняннях:

$$2HCl = H_2 + Cl_2;$$

$$2H_2O = 2H_2 + O_2;$$

$$2NH_3 = 3H_2 + N_2;$$

Із двох літрів хлороводня виникає лише І літр водня та І літр хлору, а з 2-х літрів водяної пари виникне 2 літри водня й І літр кисня; з 2-х літрів амоняку виникне 3 літри водня й І літр азоту.

Із цих явищ випливає, що молекули всіх 4-х даних газів не мають цілком однакових властивостей, але що їх можна розщепити на два атоми.

ТИПИ СПОЛУЧЕНЬ, СВОЯЦТВО ТА ВАЛЕНТНІСТ ПЕРВНІВ, НАУКА ПРО КООРДІНАЦІЮ.

Розріжняють чотири типи сполучень водня: HCl - тип хлороводня, H_2O - тип води, NH_3 — тип амоняку, CH_4 - тип метану.

Зазначені сполучення, що мають в своїму складі водень у відношеннях 1:2:3:4, звуть типовими сполученнями.

Коли б з цих чотирьох сполучень вилучити водень, складений з одноатомових молекул, то один літр хлороводня дав би один літр водня, один літр водяної пари - два літри водня, один літр амоняку - три літри водня, один літр метану, -чотири літри водня. Однак досвідним шляхом водня було знайдено лише половинну кількість; явище це з'ясовується спеціальною властивістю водня, що при своїому звільненні з'єднується, полімерізується, в двоатомову молекулу. Що є причиною того, що атоми з'єднуються в складні молекули, досі не з'ясовано.

Коли прирівняти до первнів сполучених з воднем у зазначені сполучення, инші, що дають подібні сполучення, то одержаться групи первнів.

Понеже бром творить з воднем бромоводень, що складений по типу HCl, то б можна віднести до хлора, подібно сірку до кисня, б она творить сполучення SH_2, фосфор до азоту, бо дає сполучення PH_3 а кремінь (Si) та цину до вугля, бо вони творять типи сполучень $SiCl_4$ та $SnCl_4$.

Спеціальна сила, що є чинною в первнях і викликає всі хемичні явища, зветься хемичним спорідненням або своятством /аффінітет або сполуковість/.

Цюсилу можна уявити в той спосіб, що кождий первень має певну кількість ступнів притягування /свояцтва/; так вважають, що водень має один ступінь свояцтва, кисень - два, азот - три, вуглець - чотири й т.д.

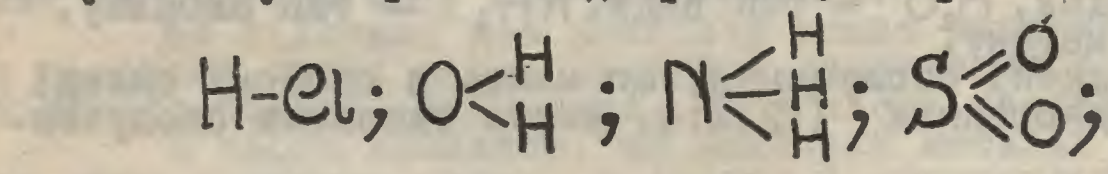
Ця властивість первнів притягувати /зв'язувати/ лише певну кількість атомів водня або подібних инших атомів, напр. хлору, зветься валентністю. По кількости ступнів свояцтва розріжняються первні одновалентні, двохвалентні, трьохвалентні й т.д., а за одиницю валентности береться один атом водня. Тому говориться, що водень одновалентний, кисень двохвалентний, азот трьохвалентний, вуголь - чотирьохвалентний.

Первні арґонової групи є безвалентні, понеже не виявляють жадної валентности що до инших первнів.

Як випливає з закону кратних пропорцій, первні мають у більшости /по зовнішніх ознаках/ ріжну валентність; так напр. азот є в ріжних сполученнях трьох-і п'ятивалентний, залізо - двох і трьохвалентне, хром - двох-, трьох-і семивалентний. Згідно з сучасною практикою відомі атоми найвище восьмивалентні.

Валентність первнів означується римськими числами I, II і т.д. або протинками, напр. O^{I} , чи O'' , C^{IV} чи C'''' , Fe^{III} чи Fe''' .

Взаємне зв'язування двох одиниць валентности означується у взорах завжди рисами, напр.



Ці взори для одріжнення від взорів емпиричних, що визначають лише кількість і тип атомів, звуться взорами структурними або конститутивними.

Вони випливають з науки про структуру сполучень, по якій атоми в молекулі не можуть бути роскладені довільно, а лише по певному способу /див. орґанічну хемію/.

Для кращого з'ясування й розуміння структурних взорів багатьох сполучень, головно комплексних, збудував Вернер, на основі теорії валентности, теорію координації, згідно з якою можна було згрупувати значну кількість сполучень подвійних і комплексних, таких як аммонякові сполучення кобальту й плятини, а також і висвітлити ізомерність багатьох сполучень неорґаничних.

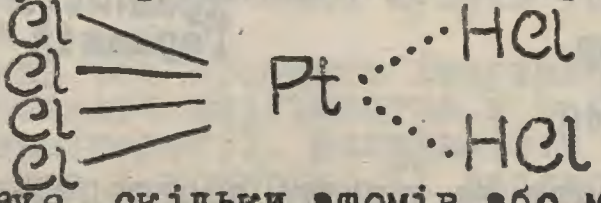
По Вернеру хемичне свояцтво є силою притягнення, що від центру атома діє рівномірно на поверхню сфери, яку можна представити як границю межімолекулярного /інтрамолекулярного/ простору рухливости атому в сполученні. Звідси випливає, що хемичне свояцтво не складається з окремих одиниць валентности, що діють по простій лінії.

Для кожного атома Вернер розріжняє валентність головну й валентність другорядну; головними одиницями

валентности є ті вчинки своєцтва, що по насиченню їх атомами водня або рівнозначними з воднем радікалами, можна міряти насичення своєцтва.

Так, напр., атоми хлора й водня у відповідних сполученнях є взаємно зв'язані головними одиницями валентности; другорядною валентностю зве Вернер частки хемичного своєцтва, що залишаються ще вільними після сполучення даного атома з иншими в простіші сполучення. Так, напр., хлороплятинат $PtCl_4$ може прилучити до себе ще 2 молекули хлороводня й дати сполучення H_2PtCl_6

Головну валентність означує Вернер рисами тягли-ми, а другорядну - крапкованими - напр.



Число, що показує, скільки атомів або молекул є з'осереджено довкола центрального атома, Вернер назвав координаційним числом, а взори складені по цьому способу - координаційними взорами.

КЛЯСИФІКАЦІЯ ПЕРВНІВ.

Більшість первнів є річевинами твердими, рінної топкости; вони мають блиск, не пропускають світло, проводять тепло та електричність, з воднем у більшости не сполучаються, звуться вони металами.

Останні прості тіла знаходяться в плинному або в газовому стані, електричність і тепло проводять не дуже добре, здебільшого не мають блиску, з воднем дають газові сполучення; звуться вони металоїдами.

Точної клясифікації простих тіл на метали і металоїди перевести не можна; є первні, що по де-яких властивостях належать до металів, а по де-яких - до металоїдів, напр. арсен, сурмик, кремінь мають відношення до металів, але мають також де-які властивости металоїдів.

Металоїди є наступні: сурмик, арґон, арсен, бор, бром, азот, ФЮООР, фосфор, германій, гелій, хлор, йод, криптон, крем, кисень, неон, селен, сірка, телур, вуглець, ксенон.

Металоїди, що зв'язують І атом водня, є одновалентні, решта металоїдів, що їх водневі сполучення складаються по типу води, амоняку або метану є 2-3-4 валентні; потім стоїть група шляхетних газів, що є неактивні; звідси

О - в а л е н т н і

Гелій Арґон Ксенон
Неон Криптон

I - валентні	2 - валентні
Водень	Кисень
Фосфор	Сірка
Хлор	Селен
Бром	Телур
Йод	

3 - валентні	4 - валентні
Бор	Вуглець
Азот	Кремінь (Si)
Фосфор	Германій
Арсен	
Антімон	

Коли ж взяти за основу спостереження над їхніми сполученнями з киснем, то їхня валентність є часто иншою, а тому валентність, важлива сама по собі, не є властивістю незмінною.

Бром, йод можуть бути в певних сполученнях 3-5-7 валентні; антімон, арсен, азот, фосфор є в багатьох сполученнях пятивалентні; але бор є виключно трьохвалентний.

Причини, чому металоїди в своїх властивостях відхиляються від нормального стану металів є різні.

По певних загальних ознаках розділяються металоїди на таких 6 груп:

Основні гази	Шляхетні гази.
Кисень	Гелій
Водень	Неон
Азот	Арґон
	Криптон
	Ксенон

Група сірки	Галоїди
Сірка	Фтор
Селен	Хлор
Телур	Бром
	Йод

Група фосфору	Група вуглеця
Фосфор	Бор
Арсен	Вуголь
Антімон	Кремінь (Si)
	Германій

Хемична термінологія.

Термінологія точної науки є необхідною /хоч може й прикрою/ даниною з боку наукової, абстрактної мови математичних символів, формул і рівнань - натуральним засобам людського єднання в живій мові образів і звиклих, ширшому колові споріднених, понять.

Вправлений фаховець якої-будь галузі знання,- коли він не є педаґоґом,- найменш цікавиться питанням термінологичним, хоч мимоволі мусить так чи инакше на нього реаґувати.

За короткий час правного існування й стихійного розвитку українського шкільництва, в нас виникла потреба у власній термінолоґії. Нагальність і конечність потреби дали скоре і природне її задоволення в багатьох щирих, але невмілих і не систематизованих спробах. Автори термінолоґії часто збірали сировий матеріял для власного ужитку, але при сприятливих "оказіях" така необроблена сировина з'являлася випадково на світ Божий з претенсіями єдиної правдивої української термінолоґії.

При цьому на терені Великої Наддніпрянщини - майже завжди обминалася одна давно випрацьована термінологія галицьких шкіл, яко "непідходяща". Не диво, що маємо тепер не одну, а де-кільки рівнобійних і майже рівноцінних українських термінолоґій по хемії, але ні одної загально принятої та зовсім завершеної: не слід нам цього жахатися, бо зазначене з'явище є цілком нормальним, відрадним і забезпечує нашій термінолоґії правдивий природній розвиток. Багатий матеріял вже маємо, бракує лише совісного впорядкування і систематичної перевірки.

З усіх спроб зазначеного роду наводимо дві найпопулярнійших: І - п. Проф. Д-ра І.Горбачевського, збудовану на принципі міжнародньої термінолоґії: тут маємо ряд точних, звиклих для фаховця - хемика і добре пристосованих навіть до чисто наукових викладів звиразів і 2/ термінолоґію суто-українську, в головних рисах випрацьовану в спеціальній комісії Міністерства Народньої Освіти У.Н.Р. - гарний, але сировий і неукінчений матеріял.

Не наводимо тут цілого термінолоґичного словника, аби не спричинятись до механичного засвоєння тих чи инших виразів: з метою інформаційно-дідактичною подаємо кілька прикладів, відсилаючи шановних читачів до самого курсу, в якому всі термінолоґічні деталі мають строго визначене місце і виправдуються певним теоретичним змістом.

ЕЛЕМЕНТИ. Для хемичних первнів намагаємось залишити назви латинські чи грецькі, але не забуваємо, що для символа K - крім назви калїум есть ще - потас;

для Na - натріум і сод; Ca - кальціум і вапень; Al алюміній, алюмін і глинець; Hg - гидрарґірум, меркур, ртуть, живе срібло; Si - сіліціум, кремінь і кремінець; C - карбоніум, вуглець і вуголь і т.д.

ОКСІДИ /ОКИСИ/.

K_2O - каліумоксід, окис калія, потасу; K_2O_2 каліумпероксід, двоокис калія; CaO - кальціумоксід, окис вапня, палене вапно; CaO_2 - кальціумпероксід, двоокис вапня; FeO - феррооксід, ферроксід, окис заліза; Fe_2O_3 - ферріоксід, два-три-окис, триокис, півторний окис заліза; Cu_2O - купрооксід, купроксід, окис міді; CuO - купріоксід, двоокис міді; N_2O - нітросубоксід, дінітро - моноксід...; $N_2O_2 = NO$ - нітрооксід... .; N_2O_3 - дінітро-тріоксід...; N_2O_7 дінітро-тетраоксід NO_2 - нітродіоксід; N_2O_5 - дінітро-пентоксід.

Запобігаючи шкідливій плутанині не наводимо при окисах азоту паралельних українських назв, бо маємо певних лише дві: для N_2O_3 - нітрітний або азотовий анґідрід; - N_2O_5 - нітратний, азотний анґідрід.

CrO - Хромооксід, хромоксід, окис хрому; Cr_2O_3 хроміоксід, триокис, два-триокис, півторний окис хрому. CrO_3 - Хромтріоксід, хроматний або хромовий анґідрід і т.д.

ГИДРОКСІДИ /ГИДРООКИСИ, ВОДОКИСИ/.

NaOH - Натріум-гидроксід, гидрат окису натра або соду; їдкий натр /сод/; CuOH - купрогидроксід....; $Cu(OH)_2$ - купрігидроксід; $Cr(OH)_2$ - хромогидроксід; $Cr(OH)_3$ - хромігидроксид і т.д.

КИСЛОТИ.

H_2S - сірководень; сульфідна кислота. HCl - хльороводень; соляна або сільна кислота. HJ - Йодоводень, йодоводнева кислота. HF - флюороводень, фтороводень, і т.д. $HClO_4$ - перхльоратна /надхлорна/ кислота. $HClO_3$ - хльоратна /хлорна/ к., $HClO_2$ - хльорітна /хлорова/ к. HClO - гипохльоритна /підхлорова/ к. H_2SO_2 - сульфоксілова к. $H_2S_2O_3$ - тіосульфатна /гипосульфітна/ к. $H_2S_2O_4$ - гидросульфітна /гидросіркова/ к. H_2SO_3 - сульфітна /сіркова/ к. H_2SO_4 - сульфатна /сірчана/ к. $H_2S_2O_7$ - пиросульфатна /пиросірчана/ к. $H_2S_2O_8$ - персульфатна /надсірчана/ к. HNO_2 - нітрітна /азотова/ к. HNO_3 - нітратна /азотна/ к. H_3AsO_3 - арсенітна /арсенова/ к. H_3AsO_4 - арсенатна /арсенна/ к. K_2MnO_4 - манґанатна /манґанова/ к. $KMnO_4$ - переманґанатна /надманґанова/ к. і т.д.

СОЛИ.

Всі соли безкисневих кислот мають закінчення своєї назви на "ід" /чи по українському на "ак"/:

Соли H_2S - сульфіди /сірчаки/;
" HCl - хльоріди /хлораки/;
" HJ - йодіди /йодаки й т.д.

До солей треба долучити солеподібні сполучення металів з воднем - гидріди, - з P - фосфіди, - з N - нітріди, з As - арсіди і т.д.

Винятком служать назви солей, що не мають в собі кисня, але походять від кислот типу кисневого, напр. K_2CS_3 є карбонат /вуглян/ калія, в якому місце кисня- K_2CO_3 зайняте сіркою, тому - назва такої соли є тіокарбонат /тіовуглян/ калія.

В решті випадків назва соли мусить точно відповідати назві своєї кислоти, так що -

Соли H_2SO_4 є сульфати /або сірчани/
" H_2SO_3 - сульфіти /сірковики/
" H_3AsO_3 - арсеніти /арсеновики/
" $H_4As_3O_4$ - арсенати /арсенани/
" H_3PO_4 - фосфати /фосфани/

В солях тих металів, що дають кілька рядів сполучень, відповідно до ріжної валентности металу, відріжняють дві головних назви:

O - сполучень для нижчої валентности.
l - сполучень " вищої "

Напр. соли двохвалентного заліза відповідно до FeO наз. ферро-солями /ферро-хльорід - $FeCl_2$, ферро-сульфат - $FeSO_4$ і т.д./

Сполучення Fe_2O_3 - феррі-соли: $Fe_2Cl_6 = FeCl_3$ - феррі-хльорід; $Fe_2(SO_4)_3$ - феррі-сульфат.

$Cu_2Cl_2 = CuCl$, Cu_2SO_4 - є купросоли; $CuCl_2$, $CuSO_4$ - купрісоли.

$Hg_2(NO_3)_2 = HgNO_3$ - меркуронітрат, $Hg_2Cl_2 = HgCl$ - меркурохлорід. $Hg(NO_3)_2$ - меркурінітрат. $HgCl_2$ - меркуріхлорід і т.д.

Солеподібні сполучення глинцеві, типу $Al(OK)_3$ або $KAlO_2$ наз. алюмінатами; для цінку - $Zn(OK)_2$ - цинкатами, але для хрому - $Cr(OK)_3$ є хроміт /бо назва хромат вже використана для справжніх солей хроматної /або хромової/ кислоти типу Me_2CrO_4 чи для вищого, подвійного типу - $Me_2Cr_2O_7$ / - біхромат/.

В підручниках з сутоукраїнською, але плутаною термінологією /надніпрянська з наддністрянською/ можна здибати характерні закінчення назв на - "овий" і - "авий" в иншому від вище зазначеного розумінню. Часто, напр., зазначають:

H_2SO_4 - сульфатну чи сірчану кислоту яко сіркову, тоді H_2SO_3 - сульфітна чи сіркова буде вже називатись сіркава; HNO_3 азотна або азотова; HNO_2 - азотова або азотава і т.д.

МЕТАЛОЇДИ.

Основні гази.

Кисень-O=16.

Кисень є дуже поширена на нашій землі річевина.

Вода, повітря, земля мають у своїому складі кисневі сполучення; у вільному стані кисень знаходиться лише в повітрі. Сухе повітря має в складі 23% кисня, во-

да - 88,8% по вазі. В природі велика кількість кисня витворюється в наслідок діяльности зелених частин рослин, які при допомозі сонячного світла розкладають двоокис вугля /CO_2/ й виділяють кисень.

Чистий кисень об'явив уперше Пристлей р.1774, підогріваючи оксід ртуті /меркуріоксід/ - HgO.

Лявуазье простудіював його властивости й назвав його *oxygenium* /*oxys* - кислий *genes* - творити/.

Для здобування кисня вживаються ті сполучення, що легко виділяють кисень; так, напр., меркуріоксід при нагріванні розкладається на ртуть і кисень.

$$2HgO = 2Hg + O_2.$$

Каліумхлорат /бертолетова сіль/ від нагрівання виділяє кисень:

$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2.$$

Але реакція ця проходить дуже поволі й її прискорюють додаванням чистого порошкуватого манґанпероксіду

Взятий манґанпероксід мусить бути чистий від орґаничних річевин, бо инакше при підогріванні його суміш з каліумхлоратом може виникнути сильний вибух; для цього манґанпероксід попереду пропікають /для перепалювання орґанічної примішки/.

При нагріванні манґанпероксіду або каліумбіхромату з сульфатною /сірчаною/ кислотою можна також одержати кисень, подібно як і спалюванням кальціумплюмбату в струмку карбоніумдіоксіду /двоокису вугля/:

$$2MnO_2 + 2H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 2H_2O + O_2.$$

$$2K_2Cr_2O_7 + 8H_2SO_4 = 2Cr_2(SO_4)_3 + 2K_2SO_4 + 8H_2O + 3O_2.$$

$$2CaPbO_3 + 2CO_2 = 2CaCO_3 + 2PbO + O_2.$$

Де-які кисневі річевини віддають кисень, коли приходять у контакт з мілко спорошкованими металами, з де-якими кисневими речевинами або з певними солями металів.

Так, напр., пероксід водня H_2O_2, який сам по собі є досить сталий, коли його змішати з манґанпероксідом, з каліумбіхроматом або з каліумперманґанатом - $KMnO_4$ - з додачею сульфатної кислоти або кальціумгіпохлориту - $CaCl_2O_2$ - розкладається на кисень і воду:

$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2;$$

$$K_2Cr_2O_7 + H_2O_2 + 4H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 5H_2O + 2O_2;$$

$$2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O + 5O_2;$$

$$CaOCl_2 + H_2O = CaCl_2 + O_2 + H_2O.$$

З гипохлориту кальція, що знаходиться в продажу кавалками, та з пероксіду водня можна зручним способом здобути кисень у приладі Кіппа /див. далі/.

У промисловости кисень добувається фракціонованою перегонкою плинного повітря; азот з плинного повітря випарюється хутчій ніж кисень і одержується кисень, що має в собі лише 2-3% азоту й аргону.

З багатьох хемичних методів, з яких багато не вживається в техниці, варто зупинитися на методі Шубера; метод цей полягає в тому, що розсований сумішок кальціумгипохлориту та натріумпероксіду розкладає воду по реакції:

$$CaCl_2O_2 + Na_2O_2 + H_2O = Ca(OH)_2 + 2NaCl + O_2.$$

Де є дешева електрична енергія, там кисень добувається електролітичним розкладом розрідненої сульфатної кислоти або каліумгідроксіду.

Газовий кисень, що здобувається для промислових потреб, переховується в сталевих бальонах, звичайно під тисненням в 130 атм.

Кисень є газ цілком прозорий, безбарвний, без запаху й смаку, тяжчий від повітря, густоти 1,105; 1 літр кисня при 0° й 760 мм. тиснення важить 1,429 гр.

Кисень сам не горить, але підтримує горіння; річевини, що в повітрі горять поволі, або лише тліють, - в чистому кисні згорають ярким полум'ям.

Так напр. скалка дерева або вуголь, сірка, фосфор, розжарений залізний дріт горять у кисні сліпучим полум'ям, сірка згорає на сульфодіоксід /сірковий ангідрід, двоокис сірки/ - SO_2, фосфор - на фосфорпентоксід /фосфорний ангідрід, п'ятиокис фосфору/ - (P_2O_5), залізо - в ферріоксід /Fe_2O_3/.

При горінні річевин у кисні звільняється в багатьох випадках так багато тепла, що вона розтоплює навіть трудноплавкі річевини, як платину, кремінь і т.д.

Властивістю кисня підтримувати горіння користуються для його виявлення; до посудини, в якій повинен бу-

---

х/ Досить вигідну методу техничної фабрикації кисня на хемичній підставі дає спосіб Boussignault-Brin'a: баріумоксід прогрівають в присутности повітря до 700° при тисненні в 3/4 атмосфери /570 мм./, при чому повстає реакція утворення барітом пероксіду: $2BaO + O_2 = 2BaO_2$. Пів-

ти кисень, занурюють тліючу трісочку дерева; наколи вона спалахне,- в посудині кисень.

У воді кисень росчиняється; один літр води росчиняє 34 $см^3$ кисня при 15°С, тому його можна збирати й переховувати над водою. Чистим киснем можна дихати недовгий час без небезпеки; люди й звірина дихають в кисні як на повітрі. При диханні кисень сполучається з гемоґлобіном кров'яних тілець і надає крови червоне забарвлення.

Кисень є газ досконалий й його можна скраплити лише при -118°,84 й 49,713 атм. тиснення. Скраплений кисень є легко рухливий, ясно-блакитний плин, лекший від води, має властивости маґнітні, але електричности не проводить; кипить при -182,95°;ще більшим охолоджуванням його можна перевести в твердий стан -218,4°.

Кисень сполучається зі всіма первнями, виключаючи гелій, неон, арґон, криптон, ксенон і фтор й дає сполучення-оксіди; явище це зветься окисленням або оксідацією.

Згідно з тим, скільки атомів кисня зв'язує первень, є ріжні ступені оксідації. Так, напр., вуголь і сірка творять 2 ріжні оксіди:

1/ CO - карбоніумоксід /окис вуглеця/
CO_2 - карбоніумдіоксід /двоокис вуглеця/
2/ SO_2 - сульфодіоксід /двоокис сірки/
SO_3 - сульфотриоксід /трикис сірки/.

Азот творить, як вже відомо, 5 оксідів і т.д.

Кисень вживається до автоґенного зварювання металів, для штучного дихання /водолази, в шахтах/, для оживлення утоплених або задушених, для вироби азоту й т.д.

КАТАЛІЗ.

Росклад пероксіду водня та инших сполучень при участи певних річевин зветься каталізом.

Нам відомі такі річевини, що прискорюють перебіг певних хемичних реакцій, але з кінцевими вислідними річевинами цих реакцій не сполучаються й самі не змінюються.

Такі річевини звуться, по Мітчерліху, контактними або, по Берцеліусу, каталізаторами, а вплив цих річевин зветься каталізом. Так, напр., дрібно спорошкована плятина спричиняється до швидкого розкладу пероксіду водня; манґанпероксід прискорює росклад каліумхлорату; кобальтоксід спричиняється до звільнення кисня з хлорного вапна $CaOCl_2$; амоняк, у присутности дрібно спорошкованої плятини, окислюється в нітратну кислоту; також каталітично діють паладій, нікель, кобальт, окси-

---

ля цього знижують тиснення до 50 мм. і реакція йде в протилежному напрямку: $2BaO_2 = 2BaO + O_2$.

ди церія й торія.

Ті каталізатори, що прискорюють реакцію, звуться додатними чи позитивними каталізаторами. Але існують каталізатори, що перешкоджають перебігу реакції, й вони звуться від'ємними або негативними. Так, напр. оксідація сульфодіоксіду в сульфотріоксід припиняється від додання спірту. Звідси, спірт є каталізатор негативний.

Горіння.

Хемичне сполучення річевин з киснем відбувається часто зі значним утворенням тепла й світла, й явище це зветься горінням. Те, що зветься горінням у щоденному житті, є супроводжене полум'ям сполучування з киснем повітря тих річевин, які є здатні горіти.

А взагалі горінням зветься таке сполучування однієї річевини з другою, при якому твориться світло й тепло. Так напр. фосфор і сурмик горять у хлорі, мідь - у парі сірки.

При горінні річевини не губляться, але навпаки вага їх збільшується й то на стільки, скільки вони прилучать кисню. Коли спалити зважений кавалок фосфору в якій-будь посудині з киснем, то виникне фосфорпентоксід, що важить настільки більше ніж фосфор, на скільки зменшилося в посудині кисня.

Коли здається що при горінні дерево, вугілля, сірка й т.д. щезають, то це тому, що при спалюванні виникають газові річевини, що зовнішнє не ріжняться від повітря. Але коли б ці продукти реакції горіння зібрати й зважити, то можна було б спостерегти, що їх вага складається з ваги спаленої річевини й ваги кисня прилученого з повітря.

Щоб яке-будь тіло горіло, воно повинно бути зогрітим до певної температури, т.з. температури запалення, що є для кожного тіла ріжна; фосфор загорається при 60°, сірка при 250°, водень при 600°.

Річевини, що запалюються на повітрі без попереднього загрівання, напр. дрібно спорошкований фосфор, плинний фосфороводень, звуться пірофорами.

Також і тепло, що витворюється при спалюванні, т. з. тепло спалювання, є для кожної річевини инше; так, напр. для фосфору воно є багато нижче ніж для водня.

Що річевини на повітрі згорають повільніше ніж в кисні, це з'ясовується тим, що азот, який знаходиться в повітрі, заховується при горінні невтрально й, як розрідаючий середник, зменшує діяння кисня.

Полум'я може бути або блискучим чи світучим, як полум'я свічки чи газу, або гострим-не світучим, як полум'я Бунзенової лямпи чи чистого спірту.

Світучість полум'ю надають розжарені в нім тверді тіла; напр., в звичайному полум'і твердий, дуже спорошкований вугіль, що звільняється від роскладу річевин теплом і розжарений до світла; коли внести в полум'я хо-

лодний предмет, напр. парцелянову плиточку, то вуголь сідає на ній як сажа.

Полум'я ріжних горючих річевин є ріжної температури, а також одне й теж саме полум'я не є всюди однаково гаряче; в середині, куди повітря не має приступу, є полум'я холодніше, в чому можна пересвідчитися на тому напр., що сірник, вкладений у середину світучого полум'я, не запалюється.

Каган Бунзена /рис.3/ складається з підставки, через яку проходить рурка до газопроводу. На підставці є вміщена металева рурка, що має в нижній части два отвори a ; отвори можна частково або цілком закрити рухомою муфтою b . Коли в канал впускається газ, то він у нижній часті лямпи змішується в певному відношенні з повітрям, що входить у канал бічними отворами a ; запалений суміш газу й повітря дає несвітуче полум'я; коли приступ повітря затримати муфтою b , то полум'я одержиться світуче.

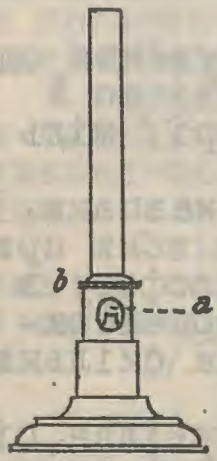


Рис.3.

Ще скорше горіння й вища температура досягаються вдуванням повітря в газ, як це робиться в Бунзенових каганах, що вживаються в лабораторіях або вдуванням згущеного повітря, чи кисня, в саме полум'я.

Горіння можна припинити, коли обмежити приступ повітря /кисня/ до річевини, що горить; напр., коли поливати вогонь водою, або коли знизити температуру горіння річевини нижче температури загорання, напр. коли покласти на полум'я Бунзенової лямпи металеву сітку. Газ буде горіти під сіткою, але не над нею, хоча частина неспаленого газу й проходить, у чому можна пересвідчитися, запаливши газ над сіткою.

Засновуючись на цьому сконструював Деві запобіжну гірничу лямпу.

Сполучування кисня з річевинами не завше відбувається з явищем горіння; так напр., залізо на повітрі сполучається з киснем в оксід без помітного підвищення температури, подібно й фосфор сполучається на повітрі з киснем у фосфорпентаоксід без горіння. Инші річевини, що взагалі не горять, як напр., нітроксід /NO/ сполучаються з киснем вже на холоді.

Оксідація, при якій річевина сполучається з киснем уже при звичайній температурі, зветься автооксідацією, як напр., оксідація білого фосфору на вохкому повітрі, розклад сірководневої води, оксідація ферросолів у феррісолі і т.д.

ОЗОН, $O_3 = 48$.

Поблизу приладів, що витворюють електричність, поблизу ртутних ламп, що горять, після бурі, ц.т. всюди, де через повітря проходять електричні розряди або ультрафіалове проміння, відчувається специфичний гострий запах, що нагадує сірку, яка горить.

Цей запах викликається модіфікацією кисня, що зветься озоном /OZO - почуваю/.

Озон об'явив Шенбайн і з початку рахував його помилково за новий первень.

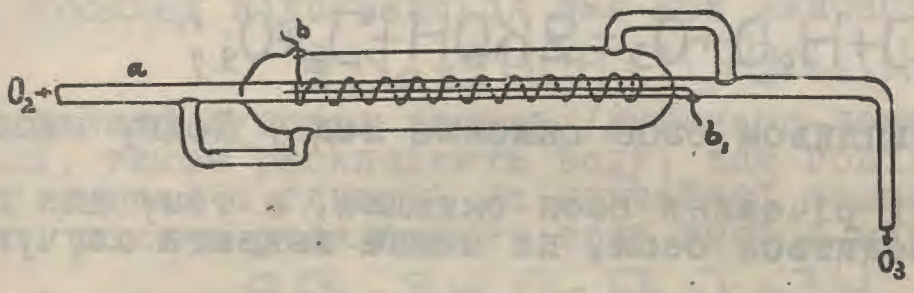


Рис. 4.

Озон виникає також, коли кисень пропускати через вохкий фосфор, а також при електролізі розпущеної сульфатної кислоти.

Що озон твориться з кисня,- в цьому можна пересвідчитися, коли пропускати через кисень електричні іскри; але кількість витвореного озону є незначна.

Більшу кількість озону, але теж лише 5-8 відсотків, можна одержати, коли кисень піддати діянню темного /або тихого/ електричного розряду.

Це робиться приладами, т.з. озонаторами, що є різної конструкції. Найпростіший озонатор є показаний на рис. 4.

Утворення озону викликає катодне й ультрафіалове проміння, що виникає при розряді.

При звичайній температурі є озон досить сталий, від нагрівання - переходить він у звичайний кисень; в воді росчиняється мало.

При нормальнім тисненні й звичайній температурі в 1 літрі води росчиняється 0,98 гр. озону. У водному росчині, особливо у присутности алкалій, озон легко переходить у звичайний кисень. Лекше росчиняється з блакитним забарвленням, у льодовій оцтовій кислоті, тетрахлотметані /CCl_4/, та терпентині.

Коли кисень при озонованні охолоджувати плинним повітрям, то він переходить у озон цілком і скроплюється. Скроплений озон темно-блакитної барви, кипить при -

119^{0}. Газовий озон має специфичний запах, який помітно вже при 1-ій частці озону в 500.000 частках повітря.

Пара чистого озону в дуже вибуховою, бо озон без жадної причини переходить легко в звичайний кисень з витворенням тепла й вибухом

$$2O_3 = 3O_2 + 70 \text{ кал.}$$

Чистий озон сильно подражнює на кашель і вже при звичайній температурі оксідує багато річевин на вохкому повітрі. Він переводить фосфор у фосфорну кислоту, арсен - у арсенову кислоту /H_3AsO_3/, амоняк - у нітратну кислоту, на сріблі творить чорний пероксід срібла.

З росчину каліумйодіду озон вилучає йод:

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

Дальшим впливом озон окислює йод у йодну кислоту /HJO_3/.

Органичні річевини озон окислює, а тому для пристроїв, де знаходиться озон, не можна вживати каучукових рурок.

Озон нищить також мікроорганізми, а тому його вживається для чищення повітря, води, стерілізації молока й т.д.

Багато фарб, як напр. росчин індіґо, лякмусу, озон обезбарвлює. Обезбарвлювання фарб або вилучування йоду з каліумйодіду не є для озону характерною реакцією, бо це явища викликає напр. також нітрітна кислота

Реактивом на озон служить /ТЕТРАМЕТІЛДІПАРАДІАМІДОДІФЕНІЛМЕТАН/ $(CH_3)_2N.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$. Коли росчином цього сполучення в оцтовій кислоті змочити фільтровальну бібулу, то в присутности озону забарвиться така бібула на фіалово.

При оксідації озоном обсяг його не змінюється, бо оксідує лише третій атом кисня.

Озон є той самий кисень, але від звичайного кисня відрізняється властивостями хемичними й фізичними. Властивість, що згідно з нею де-які первні можуть бути в двох або кількох формах /відмінах/ зветься алєотропією.

Структурний взір озону пишеться O=O=O або /краще/  ; який взір є правільніший,- досі не вирішено.

ВОДЕНЬ, H = 1·008.

Водень є один з найпоширеніших на світі первнів; він входить у склад соняшної атмосфери й плянет. У вільнім стані він знаходиться на землі в незначній кількости, напр. у газах вулканів, у щілинах карналітових покладів Штасфурта; виділюється також при гнитті де-яких органичних річевин, при розкладі целюльози певними мік-

роорганізмами та при масному квашенні; загально з звязаний в сполученнях, головно у воді, яка має по вазі 1/9 водня.

Водень можна одержати:

1/ Електролізом сульфатної кислоти, розпущеної водою; на від'ємнім електроді /катоді/ виділяється водень на додатнім /аноді/ - кисень. Розклад відбувається згідно з рівнанням:

$$H_2SO_4+2H_2O=O_2+2H_2+H_2SO_4.$$

Для цієї самої мети вживається також вольтаметр /див.розділ "Вода"/;

2/ Непрямим розкладом водневих сполучень, так, напр. реакцією луговатих металів натрія або калія на воду. Розклад відбувається вже при звичайній температурі

$$2Na+2HOH=H_2+2NaOH$$

Металй лугових земель /луговато-земельні/ напр., кальцій, також розкладають воду, але повільніше, при певних умовах і глинець за звичайної температури; цінк залізо, нікель розкладають воду лише в жару.

$$2Fe+3H_2O=Fe_2O_3+3H_2$$

При впливі розведених кислот на метали водень звільняється вже при звичайній температурі:

$$1/\ Fe+H_2SO_4=FeSO_4+H_2;$$

$$2/\ Zn+2HCl=ZnCl_2+H_2;$$

Водень звільняється також, коли виливати на глинець, цінк або сіліцій /кремінь Si / каліум - або натріум-гидроксідом при нагріванні:

$$2Al+6KOH=2K_3AlO_3+3H_2;$$

$$Zn+2NaOH=Na_2ZnO_2+H_2.$$

Цього способу вживається для здобування водня у великій кількости.

У промисловости водень одержується розкладом водяної пари розжареним вугіллям:

$$C+H_2O=CO+H_2.$$

Утворений сумішок оксіду вугля й водня, т.з. водяний газ, проганяється тисненням через натріумгидроксід, підогрітий до високої температури.

Від реакції вуглевого оксіду /CO/ з NaOH виникає натріева сіль форміатної /мурашиної/ кислоти H_2CO_2 й залишається чистий водень: $NaOH+CO=NaHCO_2$

Водень утворюється також і з ацетілену, коли нагріти його до 400°; ацетілен розкладається на дрібно спорошкований вуголь і водень: $C_2H_2=2C+H_2$.

Водень виявляється й при реакції води з кальціум-гідрідом /CaH_2/:

$$CaH_2 + H_2O = CaO + 2H_2.$$

Для виробу водня вживається також ферросиліцій, що від впливу їдкого лугу /KOH,NaOH/ звільняє водень. Значна кількість водня одержується,яко побічний продукт,при електролітичній фабрикації каліум-та натріум-гидроксіду й хлору.

Здобутий у великій кількости водень йде у продаж під тисненням у сталевому посуді як і кисень. В лабораторіях водень здобувається звичайно реакцією розведеної соляної або сульфатної кислоти на цінк і для цього вживається ріжної системи приладів, найчастіш апарату Кіппа.

Звичайний прилад для здобування газу споряджається так:

До шкляної колби, насипається цинкових верен або дрібно наструганої цинкової бляхи; колба затикається корком з двома дірками, через які проходить запобіжна /захоронна/ лійка для плину/a/, що досягає дна й газовиводна дудочка /b/.

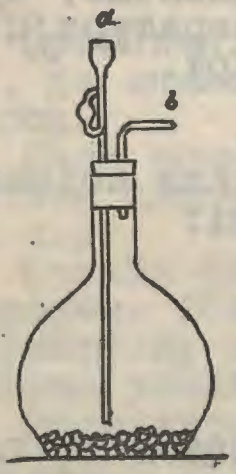


Рис.5.

Через лійку a приливається потрохи розропленої сульфатної або соляної кислоти, щоб газ не витворявся надто бурхливо,й зігнутою під кутом руркою b цей газ відводиться на потрібне місце.

Прилад Кіппа складається /рис.6/ з верхньої кулястої посудини a видовженої внизу в рурку, що сягає аж до спіднього дна части b .До середньої кулястої посудини насипається через бічний отвір цінк й отвір затикається корком з газовиводною руркою, що має кран.

Рурка ця сполучається з промивачкою, наповненою звичайно водою, щоб газ очищався від пари кислоти.Через кулясту частину a наливається при відкритім крані розроплена кислота, аж поки спідню посудину наповниться цілком, а середню приблизно до половини.

Коли закрити кран, то газ виходити не може й витискає кислоту до верхньої посудини a ; виділення газу раптом припиняється. Як лише відкрити кран,кислота ввійде до середньої посудини,й знову почнеться виділення газу.

Коли для одержання водня вжити продажного цінку або уламків цінкової бляхи й технічної сульфатної чи соляної кислоти, то здобутий водень не буде чистий, а матиме примішку сірководня, йодоводня, або арсеноводня і через це неприємно пахне; тому водень пропускають через промивачку, наповнену розчином срібного нітрату

/ляпісу/ $AgNO_3$ або каліумперманганату $KMnO_4$.



Рис. 6.

Для певних потреб водень, як і інші гази, сушиться; його пропускають через посудини, що наповнені річовинами, які відбирають від нього воду, напр. безводним кальціумхлоридом /$CaCl_2$/, фосфорпентоксідом /P_2O_5/ і т.д., або через промивачки, що наповнені частково концентрованою сульфатною кислотою. Препарат до сушення мусить бути відповідно підобраний, так напр. амоняк не можна сушити кальціумхлоридом /$CaCl_2$/.

Водень сушиться звичайно концентрованою сульфатною кислотою.

Гази переховуються в спеціальних газових камерах, так званих ґазометрах /рис.7/. Газова камера складається з закритої шкляної або мідної посудини A та з відкритої посудини B.

Обидві посудини сполучені рурками a й b, що мають крани. Спідня посудина має газовиводну рурку c з краном для замикання й натрубок /тубулюс/ d для збірання газу та біля мідної газової камери водомірну рурку.

Коли треба зібрати газ то перше спідня посудина наповнюється водою при відкритих кранах a, b і c аж доти, коли вона почне витікати через рурку c після чого рурка закривається й частково доливається водою посудина B, після чого крани a й b закривають, відшрубовують корок патрубка d, прилаштовують до нього рурку, якою йде газ, що витискає воду через натрубок. Коли газ заповнить нижню посудину аж до натрубка d, що видно по водомірній рурці, то газовиводну рурку /реторти чи взагалі того приладу, в якому здобували потрібний газ/ витягають, а натрубок зашрубовують. Коли газ треба з газової камери випустити, то відкривають кран b, а після c; від тиснення води в посудині B газ виходить через відкритий кран c.

Водень є газ безбарвний, без смаку й без запаху, незначно розчиняється у воді; в 1 літрі води при 15^0 розчиняється 19 см.^{3} водня; водень непридатний до дихання, при запалюванні на повітрі горить майже невидимим полум'ям, дуже високої температури й згорає на воду:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O.$$

При спаленні 1 гр. водня /11,2 літр/ утворюється 34,2 калорії.

Водень горіння не підтримує; запалена свічка в ньо-

му гасне, але можна зробити так, що в нім буде горіти напр., кисень /обернене полум'я/.

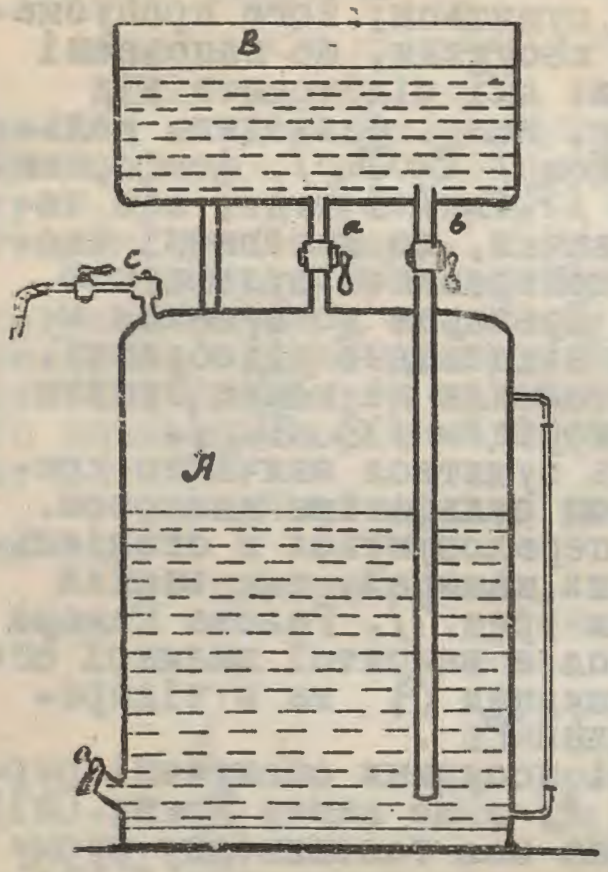


Рис.7.

Водень є найлекший з усіх газових первнів; його специфична вага = 0,0695, ц.т. в 14,4 разів менша від повітря.

Один літр водня при 0°С та при 760 мм. тиснення важить 0,0899 грам.

Через порозні стінки водень проходить скорше ніж повітря; у закритій порозній посудині що наповнена повітрям, до якого водень входить зовні,- він викликає тиснення.

Досвід робиться так: порозний ціліндер від гальваничного елемента тісно затикають затичкою, через яку проходить шклянна рурка. Спідній кінець рурки запускають в шклянну посудину. наповнену водою. Порозну посудину накривають дзвоном з горлом. На горло насаджують затичку з руркою, через яку пускають водень. Водень хутко входить у порозну посудину і викликає тиснення, що виявляється вискакуванням бульбашок з рурки, зануреної у воду.

Водень може скраплити лише тоді, коли його охолодити плинним повітрям; плинний водень кипить при -252°; його можна також перевести в твердий стан при -259. Плинний водень є безбарвний, легко рухливий; в твердому стані творить білі кристалики.

Водень так само, як і кисень утворює молекулу з двох атомів H_2 ; в мент свого утворення /in statu nascendi/ з якого - будь сполучення водень енергійно з'єднується з киснем на воду, з хлором на хлороводень, оксіди або хлоріди металів редукує до металу, вищі оксіди переводить у нижчі, водневі сполучення переводить у багатші на водень.

Ця властивість водня зветься редукційною здібністю, а зазначене з'явище - редукцією /відновленням/, що полягає у відбіранню з одного сполучення иншого електронегативного первня.

Звідси водень зветься "редуктором" /в противність кисневі чи иншим "оксідаторам"/

$$2AgCl + H_2 = Ag_2 + 2HCl.$$

срібний хлорид — срібло

$$H_3AsO_3 + 3H_2 = AsH_3 + 3H_2O.$$

арсенітна кислота. арсеноводень.

Редукція, при якій кисень вилучається зі сполучення, зветься дезоксідацією; редукція, що полягає в простому приключенні водня, зветься гидрогенізацією /див. нижче стужування оліїв/.

Газовий водень, ц.т. вже звільнений, редукує при звичайній температурі лише у виключних випадках, але за те-енергійно при нагріванні, або при участи каталізаторів.

Так, напр., коли загріти чорний купріоксід в рурці, через яку проходить водень, то оксід редукується до червоної міді, а на холодніших місцях рурки осідають крапельки води:

$$CuO + H_2 = Cu + H_2O.$$

Редукція купріоксіду настає вже при 140°.

Ферріоксід, загрітий у струмку водня переходить при 600° у залізо з утворенням води:

$$Fe_2O_3 + 3H_2 = 2Fe + 3H_2O.$$

Коли водень пропускати через розчин натріумнітрату, в якому є дрібно спорошкована плятина, то натріумнітрат редукується до амоняку:

$$NaNO_3 + 8H = NaOH + 2H_2O + NH_3$$

Де-які металіи значно поглинають /адсорбують/ чи, як кажуть, окклюдують водень; напр., тверда й ростоплена мідь, залізо, нікель, губковатий /порошкуватий/ палядій або плятина /плятинований азбест/, а при розжаренні знову від нього звільняються.

Коли в струмок водня внести на плятиновім дротику плятинований азбест, то поглинання водня відбувається так енергійно, що азбест розжариться, а водень загориться.

Розжарена плятина й залізо в значній мірі пропускають водень.

З луговатими металами, калієм і натрієм, водень творить при 350° кристаличні гидріди NaH, KH, з літієм сполучається, при значнім утворенні тепла, в LiH. Кальцій згорає в водні при 400° і творить гидрід CaH_2

Водень, змішаний з киснем у відношенні: на 2 обсяги водня 1 обсяг кисня, утворює, т.зв. громучий газ, що при запаленні дає сильний вибух; теплота запалювання його = 600-700°.

Суміш 2 обсягів водня і 5 обсягів повітря дає теж громучий газ.

Тому, коли треба запалити водень, що виходить з газовиводної рурки якого-будь приладу, то раніш його треба взяти в пробірку й спробувати чи він горить без вибуху, бо инакше цілий прилад могло б розірвати від вибуху водня з повітрям.

При певних умовах водень у кисні горить без ви-

буху, а саме коли його змішувати з киснем лише в самому місці горіння суміщку; при цьому утворюється така висока температура /до 2000°/, що при ній ростоплюється плятина й сіліцій, а не топкі тіла роспікаються до білого жару й висилають сліпуче світло, напр. кальціумоксід, магнезіумоксід, цірконіумоксід і т. п.

Це явище використовується для Друмондового світла.

Для спалювання водня в кисні вживається т.з. кран Даніеля /рис.8/. Зовнішньою руркою а вводиться перше водень який запалюють, а по внутрішній рурці б - кисень.

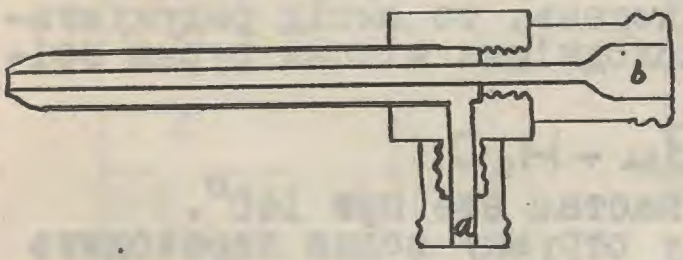


Рис. 8.

Водень вживається для автогенного злютовування металів, для наповнення бальонів, для вироби амоняку, для стужування оліїв і туків, при виробі алкоголю й оцтової кислоти з алкоголю й т.д.

Стужування рідких оліїв та туків засновано на тому, що ненасичені сполучення творять їхню текучість та здібність до легкої оксідації /олії на повітрі забарвлюються рудовато й набувають неприємного запаху/; тому то рідкі, плинні туки чи олії насичують воднем у присутности каталізатора, напр. ніклю й ним переводять їх у сполучення насичені /гидроґенізація/, від чого якість оліїв і туків підвищується. Гидроґенізація має значіння для тих оліїв, що їх використовують яко продукти споживання або після стужування виробляють з них стеарин.

Плятина, палядій, кобальт, мідь, заліво, впливають також як каталізатори.

Стужених плинних оліїв, бавовняного, льонового, риблячого туку, вживається в миловарстві для вироби туалетового мила; стужуванням оліїв можна також одержати продукти, що заміняють споживні звіринні туки /масло, сало і т.ин./.

Вода, H_2O.

Вода є значно поширена на цілій земній кулі в усіх трьох станах.

Хемично зв'язаною вона з'являється як прикристалева й гидратна вода сполучень і мінералів.

Раніш вважали воду за первень й лише р. 1781 дослідив Кавендіш, що при згоранні водня на повітрі утворюється вода; р. 1783 Лявуазьє простудіював це явище докладніше й довів, що вода утворюється при сполучуванні водня з киснем.

Вода є сполучення одного обсягу кисня з двома обся

гами водня; в цьому можна пересвідчитися електролізом розрпленої сульфатної кислоти в приладі, що зветься вольтаметром /рис.9/.

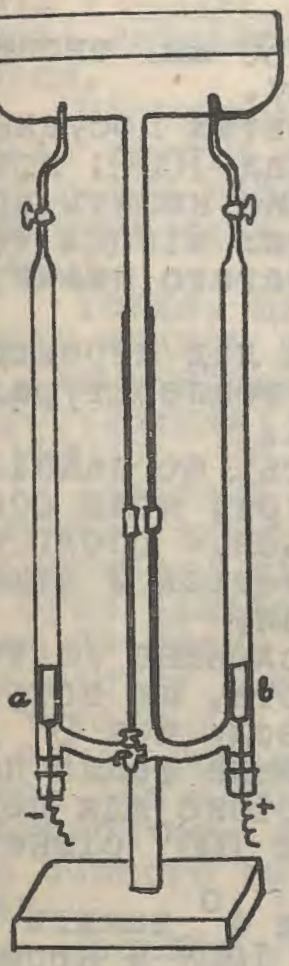


Рис.9.

Електричний ток проходить через два платинові електроди a й b ; в лівій посудині збирається водень, а в правій - кисень. Обсяги утворених газів можна обрахувати по відповідних поділках на посудинах.

Вода виникає від сполучення з киснем як вільного водня так і з водневих сполучень, а тому є одним з продуктів спалювання всіх органичних сполучень; вона утворюється також при диханню людини й звірів.

Для утворення води не треба вільного кисня; коли пропускати водень через де-які оксіди металів, то вода утворюється теж, наприк.

$$CuO + H_2 = Cu + H_2O;$$

$$Fe_2O_3 + 3H_2 = 2Fe + 3H_2O.$$

Звичайна вода, в природі ніколи не буває чистою; в ній знаходять розчиненими ті землисті річевини, через які вона протікає.

Тому, коли треба мати чисту воду, то вживається дестіляції /див. попер./.

Вода, одержана при одноразовій дестіляції, все ж таки має в собі органичні річевини; тому її дестілюють знову з додачею каліумперманґанату й вапна, що оксідують органичні річевини й знищують їх; водяну пару охолоджують у поцинованих холодниках, а воду збірають в кам'янистих посудинах.

Цілком чиста дестільована вода майже не проводить електричного току.

При звичайній температурі чиста вода є прозорий плин, без смаку й без запаху; коли ж вона має в собі сліди ферріоксіду або органичні річевини, то її барва переходить у зеленкувату.

Вода твердіє /замерзає/ при нормальнім тисненні повітря вже при 0°C і при цьому кристалізується в гексагональній системі. Але точка замерзання води залежить від тиснення і при більшому тисненні знижується; напр. лід топиться вже при -20°, коли тиснення сягає до 2000 ат.

Коли підогрівати воду в одкритій посудині, то

при певній температурі в середині плину починають з'являтися бульбашки водяної пари, й як тільки тиснення пари зрівняється з атмосферним,- вода почне кипіти.

Температура,при якій настає це явище, зветься точкою кипіння води.

При нормальних умовах, ц.т. при 760 мм. тиснення, вода кипить при 100°С й переходить у пару.

При більшім тисненні,напр. у закритих посудинах /котлах/, вода кипить при температурі понад 100°; при зниженім тисненні, напр. у порожнечі, вона кипить при температурі багато нижчій, як і на високих місцях землі; напр. на Монблані, де тиснення повітря багато нижче,вода кипить при 84,4°С.

В газовий стан,ц.т. в пару,вода й лід переходять при кожній температурі; але при низьких температурах зазначений процес переходить дуже поволі.

Вода має ту специфичну властивість, що найбільшої густоти досягає при певній температурі; коли обсяг майже всіх тіл від нагрівання збільшується,- обсяг води при нагріванні від 0° до 3,98° зменшується й лише понад 4° вода починає знову розширюватися.

Специфичне тепло води є значне; сховане /лятентне/ тепло топлення, ц.т. та його кількість, що потрібна для переведення I клґр. льоду при 0° у воду при 0° /зміна ендотермична/ рівне 79 калоріям; сховане тепло парування ц.т. та кількість тепла, якої потрібно для переведення I клґр. води при 100° в пару при 100° рівне 540 калоріям.

Коли I кубичний дециметр води при 4° важить I клґр., то рівний обсяг водяної пари при 100° й нормальнім тисненні важить лише 0,59 гр., звідси, водяна пара займає в 1700 більший обсяг ніж плинна вода.

При переході води в твердий стан /зміна екзотермична/ настає значне збільшення обсягу; з майже 100 $см^3$ води отримується 108 $ст^3$ льоду.

Точка топлення льоду й замерзання води не є тотожні. При певних умовах воду можна схолодити на кілька ступнів нижче нуля, й вона не замерзає.

Але від найменшого товчка така сильно перехолоджена вода раптово переходить у лід; говориться,що перехолоджена вода знаходиться в метастабільному стані.

Воду можна не лише перехолодити, але й при певних умовах перегріти, й вона не буде кипіти. Коли підогрівати чисту, напр. дестільовану воду, в шкляному відкритому посуді, то можна перейти за точку кипіння без самого явища кипіння. Але коли вкинути до такої води кавалок пемзи, то вода раптом закипить.

Явище це зветься схованим кипінням і є причиною підкидання плинів, що підогріваються до кипіння. Усувають його доданням кавалка пемзи, або зануренням у плин шкляної капілярної рурочки, залютованої з одного боку.

Вода є найпоширенішою річевиною для росчинення тіл твердих, плинних і газових.

Розчинність твердих тіл дуже різна; є речевини майже нерозчинні /чи практично нерозчинні/, напр. барієумсульфат / $BaSO_4$ /, легко розчинні, напр. натріумкарбонат Na_2CO_3 й такі, що розпливаються, напр. кальціумхлорід / $CaCl_2$ /; розчинність залежить також від температури; звичайно від підвищення температури вона збільшується.

Розчинність визначається числами, що показують скільки грамів речевини при певній температурі розчиняється в 100 частках води, або скільки треба води для розчинення одної вагової частки речевини при певній температурі.

Тепло, що супровадить розчинення 1 гр. речевини, зветься теплом розчинення; коли перерахувати це тепло на 1 граммолекулу, то одержиться т.з. молекулярне тепло розчинення; воно рівне напр. для $NaCl$ - 1,3 кал., для $KClO_3$ - 10 кал.

Додатний тепловий ефект при розчиненні у воді виказують також ті речевини, що при цьому хемічно з нею сполучаються; кількість тепла при сполученні знов таки може бути більшою ніж та, що поглинається при розчиненні, як це буває при розчиненні натріумгидроксіду, калієумгидроксіду і т.д.

Коли від тепла розчинення безводної речевини відняти тепло розчинення тої самої речевини але вже гидратованої /зв'язаної водою в одну спільну молекулу/, то залишиться так зване гидратне тепло,- яко енергія утворення певного гидрату з 1 граммолекули безводної речевини.

Реакція утворення гидрата окису натра з натріумоксіду та одночасного розчинення новоствореного гидроксіду у надміру води /$m > H_2O$/ вимагає a калорій:

$$Na_2O + m\,H_2O = 2NaOH + (m-1)\,H_2O + a \text{ кал.}$$

Коли ж взяти готовий натріумгидроксід і розчинити його в молекулах води, то вив'яжеться тепла менше - b кал.:

$$2NaOH + (m-1)\,H_2O = \text{розчин} + b \text{ кал.}$$

Значить при утворенні самого гидрата /без його одночасного розчинення/ вив'яжеться /$a-b$/ кал:

$$Na_2O + H_2O = 2NaOH + (a-b) \text{ кал.}$$

Гидратне тепло для $NaOH = (a-b)$ кал.

Тепло, що було з'ужитковане для розчинення речевини в воді, звільняється знову при кристалізації.

Розчин, що має в собі таку кількість речевини, що її вже більше розчинятися не може, зветься насиченим, а в протилежному випадку - ненасиченим.

Розчинені речевини можуть знову випадати з розчину; звичайно вони випадають кристалами, й явище це зветься кристалізацією.

При переході в твердий стан тіла випадають кристалами більш-менш розвинутими.

Форма кристалів є характерною властивістю для розпізнавання річевин, бо тісно зв'язана з їхнім хемичним складом.

Кристалізація напр. може бути переведена, коли приготовити гарячий росчин річевини /утворюється росчин пересичений для температури звичайної/, а потім залишити його спокійно і повільно охолоджуватися; при охолоджуванні випадають більші кристали.

Коли треба одержати кристали менші, то росчин при охолоджуванні розмішується; це-порушена кристалізація.

Кристалізації можна досягнути також повільним випаровуванням росчину. Плин, що залишається після кристалізації, зветься матковим росчином.

Иноді росчини річевини, якої росчинність на холоді є помірно невелика, приправлений за тепла, не вилучає нічого, й при охолодженні має в собі річевини більше, ніж міг би приняти в звичайному стані; такий росчин зветься пересиченим.

Кристалізація в такому росчині виникає тоді, коли кинути в нього дрібну часточку росчиненої же в ним річевини; це явище спостерігається напр. у натріумсульфату /$Na_2SO_4.10H_2O$/ т.з. Глауберової соли.

Тверді тіла випадають при кристалізації або безводні, або в сполученні з водою; ця вода зветься прикришталевою /кристалізаційною/, так напр., каліумнітрат кристалізується без води, баріумхлорід /$BaCl_2.2H_2O$/ - з двома молекулами води, купрісульфат /$CuSO_4.5H_2O$/ - з 5-ма молекулами води, магнезіумсульфат - з 7-ма молекулами /$MgSO_4.7H_2O$/.

Прикришталева вода в річевинах не буває однаково міцно звязана; иноді вона звільняється з річевини вже при звичайній температурі й цей процес зветься звітрінням /кристалічна сода, магнезіумсульфат/.

Інші річевини віддають воду лише при загріванні, напр. купрісульфат*, баріумхлорід ; де-які річевини навпаки на повітрі воду поглинають /втягають/ ц.т. розпливаються /кальціумхлорід, цінкумхлорід/.

Кожна річевина, росчинена у воді, підвищує точку кипіння води, й це підвищення залежить від концентрації росчину, напр. 44% росчин кальціумхлориду кипить лише при 110°.

Від росчинення у воді густо-плинної річевини напруження пари води знижується; в наслідок цього точка кипіння цього росчину є вищою ніж точка кипіння води, а тому росчин треба загріти вище, щоб пружність його пари піднеслася на ступінь потрібний для пересилення атмосферного тиснення.

Росчинення у воді твердих тіл викликає иноді підвищення, а иноді зниження температури; так напр. при росчиненні у воді сульфотриоксіду /SO_3/, фосфорпент -

---

*/$CuSO_4.5H_2O$ тратить усі 5 молекул кристалізаційної води лише вище 200°. $BaCl_2.2H_2O$- при 110°.

оксіду /P_2O_5/ цінкумхлориду /$ZnCl_2$/ температура значно підвищується; коли ж напр. росчинити в 100 $см^3$ 36 гр. натріумхлориду, то температура знижується на 2-5°; при росчиненні в100 $см^3$ 60 гр. амоніумнітрату /NH_4NO_3/ температура спаде на 27°; при росчиненні в 100 $см^3$ 110 гр. натріумгипосульфіту /$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$/ температура знизиться на 18° й т.д.

Коли замість води взяти лід або сніг, то температура знизиться ще більше; так напр. при змішуванні 1 частки натріумхлориду з 2 част. снігу температура спадає до - 21° при змішуванні 1 кґр. кристалічного кальціумхлориду з 0,7 кґр. снігу, температура знижується до - 55°; такі суміші звуться охолоджуючими /див.вугляний ангидрід/CO_2/.

Певні плини, як спірт або сульфатна кислота, росчиняються, ц.т. змішуються з водою,в кожній пропорції. Інші річевини,як напр. етер,росчиняється у воді лише незначно, а инші, як напр. сірковий вуголь /CS_2/, бензоль,у воді цілком не росчиняються.

З багатьма річевинами вода сполучається безпосередньо й тоді виникають т.з. гидрати.

Так напр. кальціумоксід дає з водою гидрат оксіду кальція або кальціумгидрооксід:

$$CaO + H_2O = CaO_2H_2;$$

сульфотриоксід дає моногидрат чи сульфатну кислоту:

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4,$$

кальціумхлорід - дає кристаличний гексагидрат кальціумхлориду

$$CaCl_2 + 6H_2O = CaCl_2(H_2O)_6$$ й т.д.

У де-яких гидратів мається вода, сполучена з даною річевиною в одну нову спільну молекулу, як у кальціумгидроксіду й тому пишеться $Ca(OH)_2$; иноді воду уявляють просто приєднаною до даної річевини як воду прикристалеву й пишуть її поруч формули річевини напр. $CaCl_2.6H_2O$.

Росчинення у воді газів зветься поглинанням або абсорбцією. Поглинання одного й того самого газу є тим більше, чим більша здатність його росчинятися в плині й чим температура плину нижча; при абсорбції вода иноді нагрівається. Так напр. 1 обсяг води поглинає два обсяги вугляного ангідріду, 500 обсягів хлороводня; 1000 обсягів амоняку й т.д.

Вода, що знаходиться в природі, має в собі сторонні річевини в довільній кількости. Найчистішою є вода дощова й снігова, але проте в ній знаходяться поглиненими з повітря гази, як кисень, азот, вугляний ангідрід і сліди амоніевих солів й т.д.

Джерельна вода буває більш-менш занечищена, в залежности від тих шарів землі, через які вона протікає; коли ж вона протікає через шари граниту або гней-

су, то буває відносно, дуже чиста. Коли вода протікає через вапняк, магнезіт або доломіт, то вони під впливом вугляного ангидріду, що знаходиться в воді, росчиняються в значній мірі, подібно як і тоді, коли вода стикається з гіпсом /кальціумсульфат – $CaSO_4 \cdot 2H_2O$./

Коли у воді знаходиться значна кількість сторонніх річевин, то вона зветься мінеральною водою; напр. в гіркій воді знаходиться кальціум-і магнезіум-сульфати, солона вода має в собі натріумхлорід, в залізнуватій воді - знаходиться кислий феррокарбонат; газова вода має в собі значну кількість вугляного ангидріду, в сірковій воді є сірководень.

Води із значних глибин, що мають помітно високу температуру, звуться теплими або термами.

Морська вода має в собі значну кількість натріумхлориду та магнезіум-сульфату; в середньому 3,5 %.

Технично відрізняють води тверді й м'які.

Тверда вода це така, в якій знаходиться більша кількість солів кальція й магна, кислих карбонатів й сульфатів.

Кислі кальціум-і магнезіум-карбонати викликають так звану тимчасову твердість, що зникає при кипінню води, кислі карбонати тоді роскладаються на нормальні карбонати, що в воді не росчиняються; кальціум-і магнезіум-сульфати викликають твердість сталу, що не зникає при варенні.

Тимчасова й стала твердість води творять разом твердість загальну.

Для багатьох промислових цілей, як напр. для наповнювання парових казанів, тверда вода не придатна, бо при кипінні з неї вилучуються нерозчинні кальціум-сульфат, кальціум-карбонат і магнезіумкарбонат, яко т.з. котельний або казановий камень; й тому її треба змякшувати.

Змякшення води провадиться доданням вапневого молока /лисоване вапно, росчинене у воді/ певної концентрації, що переводить кислі солі в нерозчинний середній карбонат чи гидроксід по рівнанню:

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2CaCO_3 + 2H_2O;$$

$$Mg(HCO_3)_2 + 2Ca(OH)_2 = Mg(OH)_2 + 2CaCO_3 + 2H_2O.$$

Кальціумсульфат вилучається з води від додання соди, що переводить його в нерозчинний кальціумкарбонат по рівнанню:

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = \underline{CaCO_3} + Na_2SO_4.$$

Коли у воді знаходиться магнезіум-сульфат, то він реагує з вапневим молоком і з содою:

$$MgSO_4 + Ca(OH)_2 + Na_2CO_3 = Mg(OH)_2 + CaCO_3 + Na_2SO_4$$

Згідно з наведеними рівняннями вираховується та кількість вапна й соди, якої треба для змякшення 1 гал-

она води, склад якої для цього треба знати наперед.

До води, яку треба зм'якшити, додається вапна, розмішаного з водою й розчину соди в певній пропорції, все добре розмішується, дається осісти осаду, після чого вода фільтрується.

В новіщі часи вживається з успіхом для м'якшення води т.з. пермутіт, який має ту вигоду, що при вживанні його не треба сталого догляду, як при вищезгаданій реакції змякшування.

Пермутіт є алюмінево-натрієвий сілікат, що робиться штучно стоплюванням каоліну з алкаліями й кремінем

$(Na_2O.Al_2O_3.2SiO_2.6H_2O$ або

$Na_2OAl_2O_3 5SiO_2.5H_2O)$;

роля його при змякшенню води полягає в тім, що натрій пермутіту заміщується кальцієм або маґном з води й вода тоді має в собі не шкідливий натріум-карбонат або натріум-сульфат.

Змякшування води переводиться в той спосіб, що вода пропускається повільно через високі залізні вальці, наповнені пермутітом.

Використаний пермутіт реґенерується змішуванням з розчином натріум хлориду, що вижлуктовує /вимиває, розчиняючи/ кальці і маґній та стабілізує знову певну кількість натру.

ЗАКОН ВІЧНОСТИ МАТЕРІЇ.

РЕАКЦІЇ ОДНОНАПРЯМНІ, ЗВОРОТНІ Й ЗДРУЖЕНІ.

При кожній хемичній реакції матерія не счезає. Цей закон зветься законом схоронення матерії й тому можна сказати: сума тягарів річевин, що вступають в реакцію є рівна сумі тягарів річевин, що з'являються після реакції.

Закон цей виявив Лявуазьє /1743-1793/ своїми працями про реакції горіння, а р. 1908 його підтвердив дуже докладними працями Landolt

Коли взаємно реаґують два первні, то повстає одне сполучення, як напр. з маґну й кисня повстає маґнезіум-оксід.

Коли ж первень реаґує зі сполученням, то може повстати теж одна річевина, але найчастіше повстає дві річевини й у цьому випадку говориться про субстітуцію чи реакцію виміну: $2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2$

Коли ж взаємно реаґують два сполучення, то хоч иноді може повстати одне складне тіло, але повстають звичайно дві різні річевини. Це з'явище звуть реакцією подвійного виміну: $AgNO_3 + NaCl = AgCl + NaNO_3$;

Коли реакція пробігає так, що утворені річевини не реагують взаємно, то реакція зветься однонапрямною, напр.: $AgNO_3 + NaCl = AgCl + NaNO_3$.

Однак не всі реакції відбуваються однонапрямно, понеже можуть виникнути такі обставини, що нові повсталі річевини знову реагують взаємно.

При водні ми довідалися, що у вищій температурі залізо розкладає воду: виділює з неї водень, а з киснем сполучається в ферріоксід

$$\begin{array}{l|l} 2Fe & Fe_2O_3 \\ 3H_2O & 3H_2 \end{array};$$

знаємо також, що при реакції водня на ферріоксід повстає залізо й вода:

$$\begin{array}{l|l} Fe_2O_3 & 2Fe \\ 3H_2 & 3H_2O \end{array}.$$

Обидві ці реакції можуть проходити одночасово - одна поруч одної, але жадна з них не проходить до кінця, тому, що перебіг однієї реакції обмежується реакцією зворотньою, яка діє протилежно.

Вислідком цих протилежних реакцій з'являється стан рівноваги межі залізом, воднем, водою й ферріоксідом, при якому за один й той самий час майже стільки заліза перетворюється в ферріоксід, скільки його повстало з оксіду знову.

Така реакція зветься реакцією зворотньою. Щоб означити зворотність реакції - пишуть, замість знаку рівнання, стрілки, напр.: $Fe_2O_3 + 3H_2 \rightleftarrows 2Fe + 3H_2O$.

Подібних реакцій мається цілий шерег; так напр., коли на росчин цінкумсульфату діяти сірководнем, то повстає цінкумсульфід і сульфатна кислота; але сульфатна кислота частково росчиняє цінкумсульфід і повстає знову сірководень та цінкумсульфід:

$$ZnSO_4 + H_2S \rightleftarrows ZnS + H_2SO_4;$$

Коли до розчину магнезіумхлориду додати амоняку, то повстає магнезіум-гидроксід і амоніумхлорід /сальміяк/, що частково росчиняє вилучений магнезіумгидроксід:

$$MgCl_2 + 2NH_4OH \rightleftarrows Mg(OH)_2 + 2NH_4Cl;$$

При реакції арсенітної кислоти на йод повстає арсеніатна кислота та йодоводень, що частково переводить арсеніатну кислоту в арсенітну:

$$H_3AsO_3 + J_2 + H_2O \rightleftarrows H_3AsO_4 + 2HJ.$$

Натріумарсеніт у звичайних умовах не оксідується; коли ж росчин алкалійного арсеніту змішати з росчином алкалійного сульфіту й збовтати сумішок при доступі повітря, то кисень повітря оксідує сульфіт у сульфат і ар-

сеніт у арсенат: $Na_3AsO_3 + Na_2SO_3 + O_2 =$
$= Na_3AsO_4 + Na_2SO_4$;

Такі реакції звуться здруженими. Уявити їх можна в той спосіб, що в даному разі спершу повстає сполучення Na_2SO_3 яке зараз же віддає частину кисня арсеніту. Подібних реакцій відома більша кількість.

Пероксід водня, H_2O_2.

Пероксід водня повстає поруч озону в малій кількости при свобідній оксідації річевин, при вільному випаровуванні та оксідації хвої на вохкому повітрі; тому лісове повітря має в собі пероксід водня. В незначній кількости знаходиться він у дощевій воді й у снігу, його виявив Тенар при реакції кислоти на баріумпероксід.

У великій кількости виробляється він діянням сульфатної кислоти на пероксід барія:

$$BaO_2 + H_2SO_4 = H_2O_2 + BaSO_4.$$

Утворений нерозчинний баріумсульфат одфільтровується, й одержаний пероксід водня концентрується при звичайній температурі. При певних умовах /дестіляція у вакуумі/ можна одержати більше ніж 99% H_2O_2

Для розкладу BaO_2 замість сульфатної кислоти вживається також кислота фторосілікатна /фторокремяна/

$$H_2SiF_6 + BaO_2 = BaSiF_6 + H_2O_2,$$

понеже утворений кристалічний баріумфторосілікат краще відфільтровується, ніж порошкуватий баріумсульфат.

Пероксід водня приготовляється також і з персульфатної кислоти: $H_2S_2O_8 + 2H_2O = H_2O_2 + 2H_2SO_4$.

На продаж пускають пероксід водня в ріжних концентраціях, найчастіше 3%.

30%-ий розчин відомий під назвою пергидроль і використовується для медичних цілей. Продажний препарат під назвою гіпероль,- є тверде сполучення пероксіду водня з мочовиною[x] $CO(NH_2)_2H_2O_2$, що розкладається у воді й віддає пероксід водня.

Чистий пероксід водня є плин сиропуватої густоти 1,49, в тонких шарах безбарвний, в грубих - блакитний; на шкірі він залишає білі плями, при - 10° твердне в стовпкуваті кристали, змішується з водою й розроплений розчин має металевий смак.

Пероксід водня відносно легко розкладається на воду й кисень з виділенням тепла: $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2 + 45$ кал.

Пероксід водня сталий лише тоді, коли не має в

---

x/ Мочовина $CO(NH_2)_2$ змішується з 30%-м пероксідом водня, охолоджується, осад відфільтровується й додається 0,3% кислого натріумсульфату. Ці препарати звуться також ортізон, пергидріт і т.д.

собі сполучень, що впливають алкалійно, слідів металевих річевин або взагалі спорошкованих твердих тіл; порошок вугляний, золотий, срібний чи манґанумпероксіду, вже в незначній кількости, викликають раптовий розклад пероксіду водня.

Щоб пероксід водня зробити трівкішим, до нього додають соляної кислоти /або фенацетіну/ й переховують його в посудинах, що потягнені в середині парафіною.

Пероксід водня, як і вода сполучається з багатьма солями, напр. з каліумкарбонатом-у $K_2CO_3.2H_2O_2$, з натріумфосфатом-у $Na_2HPO_4.H_2O_2$, головно ж з бурою ($Na_2B_4O_7$).

Пероксід водня є чинник сильно оксідуючий, так, напр. із росчину каліумйодіду вилучає йод:

$$2KJ+H_2O_2 = J_2+2KOH.$$

Розроплений росчин хроматної кислоти пероксід водня оксідує на перхроматну кислоту, при утворенні блакитнього забарвлення; але сине забарвлення хутко зникає й вода забарвлюється на зелено утвореною,- в наслідок редукції,- хромісіллю.

Пероксід водня оксідує сульфіди в сульфати, напр. чорний сульфід /плюмбумсульфід/ олива переходить у білий сульфат: $PbS+4H_2O_2 = PbSO_4+4H_2O$.

Цієї реакції вживається для поновлювання старих олійних образів при малюванні яких вживалося олив'яне біліло, що з часом змінилося на плюмбумсульфід, від впливу сірководня, що знаходиться в повітрі

$$PbCO_3+H_2S = PbS+H_2O+CO_2.$$

Велика кількість органичних барв також оксідується росчином пероксіду водня, а тому його вживається для білення струсового пір'я, шовку, вовни, слонової кости й т.д.. Далі вживається його в косметиці для барвлення волосся, в медицині, для дезінфекції, понеже він припиняє квашення, гниття й нищить мікроорґанізми.

Пероксід водня діє також як редуктор; він редукує срібний оксід до металичного срібла, каліумперманґанат, в росчині, підкисленім сульфатною кислотою, до манґансульфату $MnSO_4$, кальціумгипохлоріт до кальціумхлориду; з ауріхлориду пероксід водня вилучає золото навіть і в слабких росчинах й т.д. $Ag_2O+H_2O_2 = 2Ag+H_2O+O_2$;

$$CaOCl_2+H_2O_2 = CaCl_2+H_2O+O_2;\ 2AuCl_3+3H_2O_2 = 2Au+6HCl+3O$$

$$2KMnO_4+3H_2SO_4+5H_2O_2 = 2MnSO_4+K_2SO_4+8H_2O+5O_2;$$

Редукційна здатність пероксіду водня пояснюється його структурою H—O—O—H ; або $H-O\}$; при реакції з річевинами, що здатні до редукції, повстає від розщеплення H_2O_2 молекула кисня O_2, яка зникає, та водень, що редукує: $H_2O_2 = O_2+2H$;

Найчутливішим реаґентом на пероксід водня є сумі-

шок ферохлориду $FeCl_3$ з каліємферріціанідом K_3FeCy_6. До розведеного розчину ферохлориду додається кілька крапель розчину каліємферріціаніду.

Цей червонуватий плин від пероксіду водня зеленіє, а потім синіє.

Другим дуже чулим реаґентом на пероксід водня є розчин тітанатної кислоти $[Ti(OH)_4]$ в сульфатній[x]. Коли кілька крапель цього реаґенту додати до плину, що має хоча б лише сліди пероксіду водня, то повстане жовте забарвлення.

Азот, N = 14·01.

Вільний азот знаходиться в повітрі, де він зміша-ний з киснем виносить 4/5 обсягу повітря; є він в де-яких мінеральних водах.

У стані звязаному азот є в орґаничних річевинах, головно в білках, у звіринних орґанізмах, в мінеральних сполученнях, як то нітрати /чилійська салітра/ або як амонійні соли й т.и. Він повстає також у вільному стані при гнитті, за співучастю певних орґанізмів.

З повітря його можна добути ріжно; так, напр. при спалюванні фосфору в закритій посудині вилучається з повітря кисень і залишається азот:

$$P_4 + 5O_2 = 2P_2O_5;$$

Коли повітря пропускати над роспеченою міддю, то кисень повітря сполучається з міддю в купріоксід й залишається азот: $2Cu + N_2 + O_2 = 2CuO + N_2$

Коли збовтувати алкалійний піроґаллол з повітрям у закритій посудині, то кисень поглинається й залишається азот.

Приготовлений цими способами азот не є чистий, бо має в собі арґон і сліди инших газів.

Чистий азот здобувається повільним нагріванням амоніум-нітріту: $NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O$;

або при нагріванні сумішку натріумнітріту й амоніумсульфату з доданням амоняку; утворений при цій реакції газ пропускають крізь розчин каліумбіхромату й концентрованої сульфатної кислоти, щоб звільнити його від азотових оксідів, після чого азот пропускається через мідну спіраль, щоб позбавити його слідів кисня.

Значні кількости азоту виробляються фракціонованою дестіляцією плинного повітря /див. кисень/.

Азот є газ, безбарвний, без смаку й запаху, у воді розчиняється лише незначно, - в 1 літрі води при 18° лише 18 см³; густота його = 0,9674; 1 літр азоту в нормаль-

---

x/ Цей реаґент приправляється так: до тітаноксіду /TiO_2/ додається подвійна кількість концентрованої сульфатної кислоти, випаровується, аж доки почне виходити пара сульфатної кислоти, й після охолодження остаток розроплюється льодовою водою.

них умовах /0°С і 760 mm Hg / важить 1,250 гр.

Азот не горить і не підтримує горіння; він не придатний до дихання, але й не шкідливий; свічка в ньому гасне, звіринні організми гинуть, але тільки тому, що не мають потрібного кисня для оксідації крови.

Його можна перевести в плинний і твердий стан. Критична температура його - 146°, критичне тиснення - 35 атм.; точка кипіння - 194,4°; точка топлення - 210,5°С; у плинному стані він не має барви, густота = 0,885; в твердому стані - подібний до снігу. Азот можна скраплити й при звичайних умовах за допомогою плинного повітря.

У сполученнях азот є 3-х і 5 валентний /N^{III} і N^{V}/.

Азот є малоенергійним елементом; безпосередньо він сполучується з де-якими первнями і то лише в жару, а саме з літієм, кальцієм, стронціем, барієм, магнієм, бором, силіцієм, хромом, алюміном, міддю, цінком, ураном, торієм, титаном та металами шляхетних земель. Такі сполучення звуться нітридами.

Коли через нагріту рурку, заповнену порошкуватим магнієм, пропускати азот, то при значнім виділенню тепла, повстає зеленкувато-жовтий магнезіумнітрід:

$$3Mg + N_2 = Mg_3N_2.$$

Вода розкладає нітріди в утворенням амоняку, напр.

$$Mg_3N_2 + 3H_2O = 2NH_3 + 3MgO.$$

З воднем і киснем азот сполучається під впливом електричної іскри. Неактивність азоту з'ясовується певною структурою його молекули - N_2.

Коли звязок азотових атомів в молекулі порушується, то азот зрівнюється реактивністю з иншими газами, що з'ясовано при дослідах головно органичних процесів /у рослин і звірин/, де азот відограє значну ролю.

Азот широко вживається в промисловости, для виробу амоняку, для наповнювання електричних лямпок, при безпечному переховуванні бензіни й бензолю й т.д.

Сполучення азоту з киснем і воднем.

Азот з киснем дає ряд сполучень: нітросубоксід /або дінітрооксід/ N_2O

Нітрооксід NO

Нітротріоксід N_2O_3 /або дінітротріоксід/

Нітродіоксід $2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$ /або дінітротетроксід/

Нітропентооксід N_2O_5 /або дінітропентоксід/

Нітропероксід NO_3

З простих сполучень азоту з воднем відомі:

Амоняк - NH_3

Азотоводнева кислота /азоімід/ - HN_3.

Гидразін /діамід/ - N_2H_4.

Гидроксіламін - NH_2OH.

Нітросубоксід /або дінітроксід/ - N_2O.

Нітросубоксід твориться редукцією вищих оксідів азоту, напр. розчиненням цінку в розрідленій нітратній кислоті й т.д.

Його можна здобути також при дуже обережному пригріванню амоніумнітрату або - безпечніше - нагріванням суміші натріумнітрату й амоніумсульфату:

$$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O;$$

$$2NaNO_3 + (NH_4)_2SO_4 = Na_2SO_4 + 4H_2O + 2N_2O;$$

Нітросубоксід є безбарвний газ, специфичного запаху, солодкуватого смаку, тяжчий за повітря, $\eta = 1{,}523$, значно розчиняється у воді; холодна вода поглинає рівний обсяг, а спірт - почвірний обсяг цього газу. Від жару й електричної іскри вже розщеплюється на азот і кисень.

Нітросубоксід легко скраплюється вже при звичайній температурі. Критична температура його = 35,4°, а критичне тиснення - 75 атм.

Плинний N_2O не має барви, кипить при - 87,9°, й тому його можна легко перевести в твердий стан; в продажу мається плинний N_2O в сталевих вальцях.

N_2O підтримує горіння подібно як кисень, ц.т. - в ньому горить деревляна трісочка, маґній, фосфор і залізо як у кисні.

При "згоранні" газ не щезає, бо обсяг азоту залишається без зміни, а тому горіння в ньому після кількох хвилин слабне. Суміш рівних обсягів нітросубоксіду й водня при запалюванні вибухає; повстає азот й вода:

$$N_2O + H_2 = N_2 + H_2O.$$

Чистий газ протягом кількох хвилин майже не шкодить диханню, але при довшому уживанню він викликає опоєння й безвладність; тому його вживають у медицині для наркозу /веселий або п'яний газ/.

Структурний взір нітросубоксіду: $N \equiv N = O$

Йому - як ангидрідові, відповідає нітрозілова[x] кислота $H_2O + N_2O = H_2N_2O_2$.

Нітрозілова /гіпонітріта/ кислота - $H_2N_2O_2$.

Нітрозілова кислота утворюється редукцією розчину алкалійного нітріту натрієвою амальґамою: /$NaHg_n$ ($n = 1, 2, 5, 6$)

$$2KNO_2 + 4H = K_2N_2O_2 + 2H_2O$$

або реакцією гидроксіліамінової сульфокислоти з каліумгидроксідом: $2HONHSO_3H + 6KOH = K_2N_2O_2 + 2K_2SO_3 + 6H_2O$.

---

x/ NO є радікал, що зветься нітрозіл; див. нітрітну кислоту.

З росчину, невтралізованого оцтовою кислотою, можна вилучити арґентумнітровіл й роскласти соляною кислотою, що розроплена етером.

Нітровілова кислота творить білі листочки, що. росчиняються у воді, алкоголі й етері.

Зазначена кислота належить до слабких; відомі її соли-гипонітріти, нормальній кислі, напр. каліумгипонітріт-$K_2N_2O_2$ і кислий каліумгипонітріт - KHN_2O_2.

Структурний взір нітровілової кислоти пишеться:

$$NOH=NOH$$

Нітрооксід-NO.

Нітрооксід утворюється при загріванні повітря до високої температури, діянням електричних розрядів, редукцією вищих нітрооксідів йодоводнем, фосфором, сульфооксідом і т.д. Його можна одержати, коли росчиняти мідяні стружки на холоді в нітратній кислоті ρ = 1,2 /майже 32%/

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

Нітрооксід виробляється також загріванням натріумнітрату з ферохлорідом і 20% соляною кислотою:

$$NaNO_3+3FeCl_2+4HCl=3FeCl_3+NaCl+2H_2O+NO.$$

Утворений реакцією газ пропускають через воду й каліумгидрат. Чистий нітрооксід повстає при збовтуванні нітратної кислоти з концентрованою сульфатною кислотою і з ртуттю.

$$2HNO_3+3H_2SO_4+6Hg=3Hg_2SO_4+4H_2O+2NO.$$

Цієї реакції вживається для встановлення нітратної кислоти нітрометром Люнґе.

Нітрооксід є безбарвний газ; ρ = 1,038; 1 літр його важить при 0° й 760 мм. тиснення - 1,340 гр.; у воді росчиняється мало; його можна також скраплити й перевести в твердий стан; як він твориться в азоту й кисня в жару, так жаром і розкладається повільно на свої первні.

Розщеплюється в мент вибуху громучої ртуті - $Hg(CNO)_2$.

Нітрооксід підтримує горіння, але в меншій мірі ніж нітросубоксід; з киснем він сполучається вже при звичайній температурі в червоний нітродіоксід - NO_2 або дінітротетроксід - N_2O_4 : $2NO+O_2=N_2O_4$ або $2NO_2$.

Підкисленим росчином каліумперманґанату, як і хроматною кислотою він оксідується на нітратну кислоту, а кислим росчином цінкумхлориду редукується до амоняку й гидроксіламіну /NH_2OH/.

Росчин ферросоли /$FeCl_2$, $FeSO_4$/ поглинає значну кількість нітрооксіду; плин забарвлюється в рудий колор, бо повстає нетрівке сполучення $FeNOSO_4$, що при нагріванні легко роспадається; цієї реакції вживається для виявлення нітрооксіду.

Нітротріоксід/дінітротріоксід/- N_2O_3.

Нітротріоксід здобувають /нітрітний ангидрід/ редукцією нітратної кислоти арсентріоксідом/As_2O_3 / або роскладом нітритів сульфатною кислотою. З охолоджуванням пари повстає темносиній плин, що вже при - 10^0 починає роскладатися на нітрооксід і нітродіоксід:

$$N_2O_3 = NO + NO_2$$

Нітротріоксід росчиняється в льодовій воді з утворенням нітрітної кислоти: $N_2O_3 + H_2O = 2HNO_2$.

Нітрітна кислота- HNO_2.

Кислота нітрітна є одноосновною /однозначною/;утворюється вона при редукції нітратної кислоти воднем: *in statu nascendi* , напр. при реакції цінку на розрoплений росчин нітрату, підкислений сульфатною кислотою:

$$HNO_3 + Zn + H_2SO_4 = HNO_2 + ZnSO_4 + H_2O.$$

Нітрітну кислоту можна звільнити з її солів, нітритів, доданням розрoпленої мінеральної кислоти або оцтової.

Нітрітна кислота не трівка, відома лише в росчинах; вже при звичайній температурі вона роскладається в кислоту нітратну й нітрооксід

$$3HNO_2 \;\Big|\; HNO_3 + 2NO + H_2O$$

Росчин її у воді реаґує часом як оксідатор, при чім вона редукується до нітрооксіду, напр.:

$$2HNO_2 + 2KJ + H_2SO_4 \;\Big|\; 2NO + J_2 + K_2SO_4 + 2H_2O$$

иноді яко редуктор, при чім вона окислюється на нітратну кислоту, напр.

$$5HNO_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \;\Big|\; 5HNO_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O$$

Соли нітрітної кислоти,нітріти,повстають редукцією нітратів, наприклад стоплюванням їх з оливом:

$$NaNO_3 + Pb = NaNO_2 + PbO$$

Нітріти добре росчиняються у воді, за винятком арґентум-

нітріта, що мало росчинний; росчини нітрітів мають лугову реакцію.

Алкалійни нітрати при пропіканні переходять у нітріти: $2KNO_3 \mid 2KNO_2 + O_2$

В органичній хемії нітріти є дуже важливим чинником; вживається їх при виробі камяновуглевих барв.

Структурний взір нітрітної кислоти $N<^{O}_{OH}$ показує, що її можна вважати за сполучення гидроксілу з радікалом нітрозілом.

Нітродіоксід-NO_2.

або дінітротетроксід – N_2O_4.

Нітродіоксід повстає під впливом електричної іскри на сумішок 1 обсяга азоту з 2 обсягами кисня:

$$N_2 + 2O_2 = 2NO_2,$$

при безпосереднім сполученні нітрооксіду з киснем, при чому безбарвний газ червоніє:

$$2NO + O_2 = 2NO_2,$$

а також і редукцією нітратної кислоти крохмальом або арсентриоксідом.

Нітродіоксід здобувається пропіканням нітрату олива: $2Pb(NO_3)_2 = 4NO_2 + 2PbO + O_2,$

або підогріванням нітратної кислоти з арсентриоксідом.

Нітродіоксід є газ при звичайній температурі червонуватої барви, задушливий, дуже ядовитий й їдкий, шкіру забарвлює на жовто.

Коли нітродіоксід охолоджувати сумішком соли й льоду, то він переходить у червонувато-рудий плин, що при - 20° застигає в кристалічне, безбарвне тіло. Твердий нітродіоксід топиться при -10°, при 0° - жовтіє, а при 22° починає кипіти й переходить у руду пару.

Явище це пояснюється існуванням при низьких температурах сполучення складу N_2O_4 /дінітротетроксід/, яке при температурах вищих дісоціює в NO_2 по рівнанню:

$$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2.$$

Понад 150° NO_2 починає роспадатися на нітрооксід і кисень; при 620° настає цілковитий роспад.

З водою, охолодженою до 0°, нітродіоксід дає частково нітратну, а частково нітритну кислоту /звідки його назва - мішаний ангидрід/, а при звичайній температурі нітратну кислоту й нітрооксід:

1) $2NaO_2 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$;

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

При реакції NO_2 з їдкими лугами, напр., каліюм-гидроксідом, повстають нітрат і нітріт:

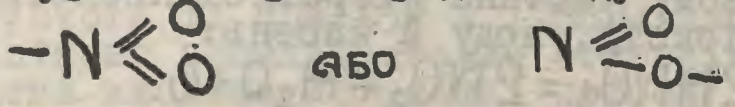
$$2NO_2 + 2KOH = KNO_2 + KNO_3 + H_2O.$$

Нітродіоксід є сильним оксідатором; калій горить у ньому червоним полум'ям, сірка й фосфор спалюються легко.

Суміш нітродіоксіду й пари сіркового вуглю - CS_2 при запаленні вибухає зі значною силою.

Висока оксідаційна здібність червоної нітратної кислоти пояснюється присутністю в ній нітродіоксіду.

Структурний взір нітродіоксіду пишеться:



НІТРОПЕНТОКСІД N_2O_5.

/ДІНІТРОПЕНТОКСІД, НІТРАТНИЙ АНГИДРІД/

Нітропентоксід повстає при реакції нітратної кислоти з такими сполученнями, що можуть відняти від неї воду напр., при дестиляції нітратної кислоти з фосфорпентоксідом:

$$2HNO_3 + P_2O_5 = N_2O_5 + 2HPO_3$$

N_2O_5 формується в безбарвних кристалах; нетрівкий,- за короткий час розкладається на нітродіоксід і кисень; у воді росчиняється при значному виділенню тепла, утворюючи нітратну кислоту: $N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3$.

НІТРАТНА /АЗОТНА/ КИСЛОТА - HNO_3.

Невеличкі кількости нітратної кислоти у формі амонійної соли знаходяться в повітрі, дощевій воді і в багатьох криничних водах; инші соли її дуже поширені в природі, головно як натріумнітрат /в Чілі й Каліфорнії/.

Фабрикують нітратну кислоту підогріванням натріумнітрату /чилійська салітра/ з сульфатною кислотою в закритих залізних котлах *a* /рис.10/:

$$NaNO_3 + H_2SO_4 = HNO_3 + NaHSO_4.$$

Пару утвореної реакцією кислоти проводять через глиняні холодники *b*, де вона скраплюється й пізніше збірається в глиняному приймачі. Зазначений фабрикат називається білою нітратною кислотою і є жовтавим плином з густотою 1,35 /містить до 60% HNO_3/.

При вживанні сухого натріумнітрату й концентрованої сульфатної кислоти утворюється кислота майже 100%-ва густоти 1,52; /так зв. димуча або червона нітратна кислота/.

Пригрівання в цьому разі провадять при зниженім

тисненні, щоб кислота не розкладалася.

Цілком чисту безводну нітратну кислоту можна одержати лише виморожуванням концентрованої нітратної кислоти при дуже низкій температурі. Тоді формуються білі кристали, що топляться вже при -41°, і при 0° забарвлюються нажовто нітроксідами. Кислота, що знаходиться в продажу, завджи має в собі трохи води.

Коли підогрівати 2 мол. натріумнітрату з I мол. сульфатної кислоти, то спершу повстає нітратна кислота й кислий натріумсульфат. При вищій температурі утворений кислий натріумсульфат реагує з другою молекулою натріумнітрату: $NaNO_3+NHSO_4=HNO_3+Na_2SO_4$.

Але при цьому частина нітратної кислоти розкладається на нітродіоксід, воду й кисень:

$$2HNO_3=2NO_2+H_2O+O.$$

Утворений нітродіоксід росчиняється в нітратній кислоті й повстає кислота помаранчової барви, густоти I,52 - I,54, т.з. червона нітратна кислота, що димить на повітрі /димуча або червона кислота/.

Инший спосіб фабрикації нітратної кислоти по методу Бірклєнда й Айді полягає в тому, що загріте повітря пропускається через залізну рурку, в якій переривний електричний ток з ріжницею потенціалів до 5000 вольтів, дає вольтову дугу в 5 - 7 сант. довжиною. При цьому з повітря повстає майже 2% нітрооксіду, який треба хутко охолодити до 600-700°, щоб він знову не роспадався: гарячий газ проводять далі в спеціальні холодники, де його температура спадає до 50°, при чому нітрооксід сполучається з рештою кисня повітря й дає нітродіоксід, що пропускається через високі вежи, де протікає вода. Там з водою він утворює кислоту нітратну й нітрітну:

$$2NO_2+H_2O=HNO_3+HNO_2,$$

При високих концентраціях нітрітна кислота розкладається на нітродіоксід і нітрооксід

$$2HNO_2=NO_2+NO+H_2O,$$

при чому нітродіоксід дає з водою знову нітратну кислоту, а нітрооксід сполучається з киснем повітря й дає знов нітродіоксід, аж поки все перейде в нітратну кислоту.

На цьому ж принципі, але з техничного боку трохи инакше, засновано виробу нітратної кислоти по методу Шенгера, яким користуються заводи, що мають дешеву водяну силу.

Инші техничні методи є такі:

Метод Оствальда - Бауера. Суміш амоняку з повітрям, загріта по-над 300°, проводиться через плятину чи палядій або через вищі оксіди олива, міді, срібла, манґану, хрому, ніклю, кобальту і т.д., яко каталізатори.

Метод Франка-Кара. Суміш I об'єму амоняку з 50 об-

сягами повітря, пропускається при температурі в 150 - 200° через тонкий шар оксіду торія або через його з сумішок з оксідом церія. 90% амоняку виужитковується на нітратну або на нітрітну кислоту.

Метод Діфенбах-Мольденгауера. Суміш ціановодня й повітря пропускається при температурі в 300-600° через платину, іридій або через оксід мангану. Одержується нітрооксід, а з нього дальшою реакцією повстає нітратна кислота.

Зазначені техничні методи є дуже важливі, бо поклади чилійської салітри, з якої досі виробляється нітратна кислота, будуть нарешті вичерпані.

Чиста продажна нітратна кислота є безбарвний плин слабкого запаху, на повітрі димить, поглинаючи з нього вохкість; густота її при 15° = 1,553; кипить при 86°, при чому частково роскладається; отвердіває при - 42°.

Нітратна кислота на світлі потроху жовкне, ц.т. роскладається на оксіди, найбільш на нітродіоксід, воду й кисень; забарвлення викликає нітродіоксід, а тому її треба переховувати закритою, в темноті й холодному місці:

$$4HNO_3 \rightleftarrows 4NO_2 + 2H_2O + O_2.$$

На світлі реакція проходить зліва направо, а в темноті, при звичайній температурі,- навпаки.

Коли пару нітратної кислоти пропускати через розжарену рурку, наповнену дрібними кавалками пемзи, то вона роскладається на азот, кисень і воду:

$$4HNO_3 = 2N_2 + 5O_2 + 2H_2O.$$

Нітратна кислота має дуже кислий смак, обпікає й барвить на жовто шкіру та викликає рани, що трудно гояться. З водою вона змішується в кожній пропорції, при чому утворюється значна кількість тепла. Це одна з найсильніших кислот, а концентрована - є дуже сильним оксідаційним чинником, головно червона нітратна кислота, бо нітродіоксід, який у ній знаходиться підвищує її оксідаційну здатність.

Розжарена тріска або вуглець горять у червоній нітратній кислоті ясним полум'ям.

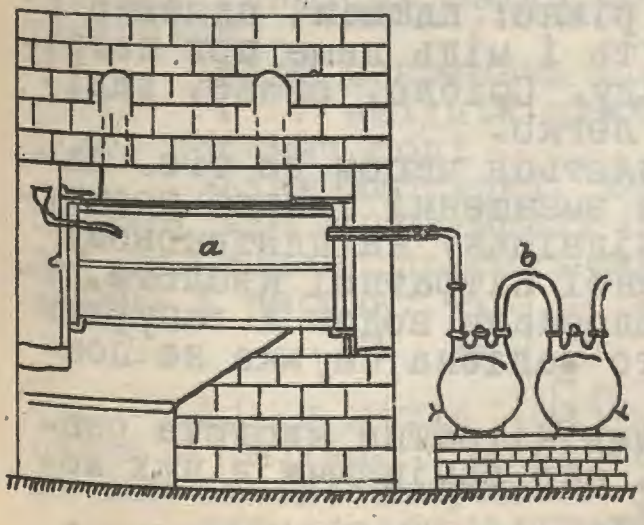


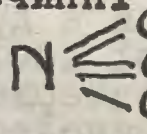
Рис. 10.

Коли дестилювати розведену нітратну кислоту, то спершу виходить водяна пара, кислота набуває більшої густоти, аж нарешті коло 120° переходить у 68% нітратну кислоту. Ця 68% кислота повстає при повторній дестиляції концентрованої нітратної кислоти, понеже при дестиляції, кислота, як це зауважено вище, частково роскладається й

розроплюється водяк, де повстає при цьому.

Коли треба в розпленої нітратної кислоти одержати кислоту концентровану, то її змішують в рівним об'ємом сульфатної кислоти й дестилюють. Через трохи підогрітий дестилят пропускають ток повітря, щоб вилучити з нітратної кислоти поглинений нітродіоксід; цим способом одержується 99,8% кислота.

Нітратна кислота є одноосновною /однозначною/ й творить нітрати, росчинні у воді. Структурний взір її:



Коли нітратна кислота реагує з металами, що можуть заступити її водень, то повстають соли металів чи нітрати; при реакції частина кислоти переводиться воднем *in statu nascendi* в амоняк, який з надміром кислоти сполучається в амоніумнітрат:

$$2HNO_3 \mid Zn(NO_3)_2$$
$$Zn \mid 2H$$
$$HNO_3 \mid NH_3$$
$$8H \mid 3H_2O$$
$$NH_3 \mid NH_4NO_3$$
$$HNO_3 \mid$$

Коли нітратна кислота діяє на первні, що не заступають водня, то відбувається проста оксідація, й нітратна кислота редукується до нижчих оксідів азоту, нітротріоксіду й нітродіоксіду. Так фосфор оксідується у фосфорну /фосфатну/ кислоту, цина в β - цинову або станнатну кислоту, вугіль - в двоокис вугля й т.д., напр.

$$P+3HNO_3=H_3PO_4+N_2O_3+NO_2$$

HNO_3 реагує з металами ріжно: алюмін, плятина й золото в ній росчиняються, ртуть і мідь лише при нагріванні з виділенням нітродіоксіду. Срібло, оливо, залізо, ціна, маґній росчиняються легко.

Нітратна кислота спричиняється часом до т.з. пасівности металів, що полягає в зменшенні їхньої реактивности. Коли залізну смужку, підвішану на плятиновому дроті, занурити до концентрованої нітратної кислоти, після обережно її витягнути, сполоскати водою й занурити до росчину мідного сульфату, то залізна смужка не покривається, як звичайно, міддю.

З орґаничними сполученнями нітратна кислота реагує дуже сильно, оксідуючи їх, або заміняючи в них водень на NO_2, т.з. нітрогрупу.

Повстання нітратної кислоти у природі звязане з

гниттям органичних /рослинних і звірінних/ річевин в присутности міцних лугів, вапна, магнезії і т.д. При такому процесі повстає від діяння мікроорганізмів /головно нітріфікуючих бактерій/ спочатку амоняк, що пізніше переводиться /найкраще при температурі в 37°/ спершу в нітріт, а потім у нітрат. Цим способом повстає з мочі, насяклої в стіни, кальціумнітрат і сідає на стінах поблизу хлівів і виходків.

Подібним чином наверстувалися також могутні поклади чилійської салітри з решток животин і рослин, що роскладалися в присутности натрових сполучень.

Нітратної кислоти вживається для вироби нітратів-амонівого й кальцієвого, для виробу штучного шовку, приготовлення вибухових річевин /тринітротолуолу, нітроцелюлози, пікринової кислоти й т.д./, сульфатної кислоти, барв і медікалій.

Пероксід азоту - NO_3.

По Рашіґу пероксід азоту повстає при реакції плинного кисня на нітрооксід; - сполучення синьої барви, що вже понад - 100° роспадається на кисень і нітротріоксід.

Азідна /азотоводнева/ кислота /азоімід/ - HN_3.

Азідна кислота повстає при пропусканні струмка нітросубоксіду через нагрітий до 140-150° натріумамід:

$$NaNH_2 + N_2O = N_3Na + H_2O;$$

утворену натріеву сіль роскладають розропленою сульфатною кислотою й обережно фільтрують.

Це безбарвний плин, сильного запаху, кипить при 37° й легко роскладається з вибухом. При заміні в цій кислоті водня металами повстають соли, т.з. АЗІДИ.

Де-які азіди росчиняються у воді, як напр. азіди натрія, калія, літія, магнія, кальція, алюмінія, заліза й цинку; инші, як азіди срібла, міді, олива, ртути і т.д. нерозчинні.

Азіди виникають при росчиненні металів у розропленій азідній кислоті або осадженням /седіментацією/ росчину солі азідною кислотою.

Азіди вибухові. Азіди алкалій і барія вибухають слабко, але амоніумазід при загріванні вибухає сильніше від рушничного пороху, роскладаючись при тому на азот, водень і амоняк: $2NH_4.N_3 = 3N_2 + H_2 + 2NH_3$.

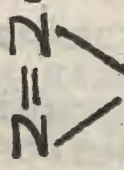
Азіди літія - LiN_3, срібла - AgN_3 ртути - HgN_3 олива - $Pb(N_3)_2$ й міді - $Cu(N_3)_2$ при загріванні або ударі теж сильно вибухають.

Вибуховість азотоводневої кислоти й азідів не за

лежить від горіння, як це відбувається в рушничним порохом, але від простого, раптового роспаду на окремі складники.

Азід срібла є біла речевина, подібна до хлориду срібла, але від нього відрізняється росчинністю в розрідженій нітратній кислоті.

Структурний взір азідної кислоти пишеться:



Гидразін або діамід-N_2H_4.

Гидразін повстає при редукції нітратної кислоти воднем in statu nascendi

$$HON.NOH + 6H = NH_2.NH_2 + 2H_2O$$

Здобувається він реакцією натріумгипохлориту на амоняк:

1) $NH_3 + HOCl = H_2NCl + H_2O$ x)

2) $H_2NCl + NH_3 = N_2H_4 \cdot HCl$.

Сульфатна кислота переводить хлорід гидразіну в трудно росчинний сульфат, при дестиляції якого з каліумгидратом при 120° одержується гидрат гидразіну

Безводний гидразін одержується при дестиляції його гидрату з твердим каліумгидратом.

Гидразін є безбарвний плин, що димить на повітрі, а при сполученні з водою виділяє тепло й дає гидрат складу $N_2H_4 \cdot H_2O$.

У воді гидразін росчиняється з сильною луговою реакцією.

З металами він дає гидразіди, напр. натріумгидразід - H_2N_2NHNa - блискучі листочки, що під впливом вожкости або кисня повітря вибухають.

З кислотами дає соли, що в кислому росчині мають значні редуктивні властивості, так напр., редукують феррісоли до ферросолів, з солів срібла й ртути виділяють ці метали, при чому повстає вода й азот.

Соли гидразіну, за виключенням сульфату $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$, легко росчиняються у воді, а при спалюванні розкладаються на соли амонія й азот.

Амоняк - NH_3.

В природі амоняк трапляється сполучений з деякими кислотами в т.з. амонійні соли: амоніумкарбонат, -нітрат і - нітріт, в незначній кількости у повітрі, в газах

---

x/ або $NH_3 + NaOCl = H_2NCl + NaOH$.

Прим. Ред.

вулканів, у водах і в грунті.

Повстає амоняк при гнитті або при сухій дестиляції органічних річевин, що мають у собі азот.

Спалюючи де-які органічні річевини з вапном, можна ввесь азот перевести в амоняк. Коли органічні азотові сполучення загрівати з концентрованою сульфатною кислотою, то азот переходить в амоняк, що з надміром сульфатної кислоти дає амоніумсульфат.

Дві реакції вживаються для встановлення азоту в органічних сполученнях ґрунту, угноєнь, споживних матеріялів /кава, мука/ й т.ин.

Амоняк одержують різними способами, напр. підогріванням амоніумхлориду з паленим вапном

$$2NH_4Cl + 2CaO = 2NH_3 + CaCl_2 + Ca(OH)_2.$$

або спалюванням амоніумсульфату з надміром натріумсульфату:

$$(NH_4)_2SO_4 + Na_2SO_4 = 2NaHSO_4 + 2NH_3.$$

Сухий амоняк - газ одержують, звичайно, підогріванням концентрованого водного росчину амоняку:

$$NH_4OH = NH_3 + H_2O,$$

й просушуванням газу паленим вапном - CaO.

Нітріди металів роскладаються водою на гидроксід металу й амоняк; так напр., магнезіумнітрід роскладається на магнезіумгидроксід і амоняк:

$$Mg_3N_2 + 6H_2O = 2NH_3 + 3Mg(OH)_2.$$

Водень *in statu nascendi* редукує азотну кислоту, нітрати й нітріти до амоняку, й цю реакцію використовують в аналітичній хемії, користуючись ліґатурою Dewor'a /50% Cu + 5% Zn + 45% Al./ в луговому оточенні.

Амоняк - безбарвний газ, гострого запаху, пекучого смаку, лекший від повітря, $\rho = 0{,}59$; 1 літр амоняку важить 0,775 ґр.

NH_3, порівнюючи легко скраплюється /при 10° досить 6 1/2 атм./ у плин, що кипить при -33,7° й переходить у твердий стан в точкою топлення - 75°.

Парування плинного амоняку проходить при значному поглиненні тепла; напр., 1 клґр. плинного амоняку, при паруванні при 10°, поглинає 309 кал., легко знижуючи температуру до - 40°. Зазначена властивість амоняку /та нітрату амонія/ використовується технично для вироби штучного льоду.

Амоняк дуже легко росчиняється в холодній воді та спірті. При 0° вода може поглинути 1000 обсягів NH_3 і, по насиченні, дає 35%-овий росчин / $\rho = 0{,}882$/. Підвищення температури знижує росчинність амоняку, й кипінням можна вигнати з росчину ввесь амоняк.

Продажний водний росчин, відомий під назвою сальміячного спірту, є безбарвний сильного запаху плин, гост-

рого смаку, сильної основної реакції /червоний лякмус синіє/.

Не горючий при звичайних умовах на повітрі, амоняк в сумішку з киснем згорає жовтавим полум'ям на воду й азот:

$$4NH_3+3O_2=6H_2O+2N_2.$$

Горіння нагрітого сумішку амоняку з киснем проходить також і в присутности розжареної платинової спіралі, яко каталізатора.

Амоняк, змішаний з повітрям або киснем, і пропущений через дудочку з поровою платиною, окислюється поровою платиною на нітратну кислоту й воду:

$$NH_3+2O_2=HNO_3+H_2O$$

Разом з цим повстають і побічні продукти: амоніумнітріт і - нітрат.

При пропусканні газового амоняку через розтоплений натрій, повстає натріумамід:

$$2Na+2NH_3=2NaNH_2+H_2,$$

з якого виробляють натріумціанід.

Висока температура й електрична іскра розщеплюють амоняк на азот і водень, і, навпаки, електричною іскрою можна з азоту й водня одержати, при певних умовах, амоняк.

З кислотами амоняк сполучається звичайним приключенням /адділія, зложення/:

$$NH_3+HCl=NH_4Cl;$$

$$2NH_3+H_2SO_4=(NH_4)_2SO_4$$

В зазначених солях група NH_4, т.зв. радікал амоніум, має властивости металу.

Сухі /безводні/ амоніеві соли значно міняються з підвищенням температури; так амоніумхлорід сублімується, переходячи при нагріванні безпосередньо з твердого стану в газовий; решта солів від нагрівання розкладається, даючи приклад звичайної або термичної дісоціяції:

$$NH_4NO_3=N_2O+2H_2O$$

$$(NH_4)_2SO_4=N_2+2H_2O+SO_2.$$

Амоніеві - борат, фосфат й молібдат дають при розкладі амоняк, воду та кислотний ангидрід, напр.:

$$(NH_4)_2B_4O_7=NH_3+H_2+2B_2O_3.$$

Міцні основи /KOH, $Ca(OH)_2$ і т.п./ вилучають з розчинів амоніевих солів амоніумгидроксід, що зараз же розкладається на амоняк і воду:

$$NH_4Cl+KOH=NH_4OH+KCl=NH_3+H_2O+KCl.$$

Амоняк прилучається /аддукується/ до різних гидроксідів і солів металів з утворенням т.з. амонякатів, так напр. аргентумхлорід дає $AgCl.2NH_3$, кальціумхло-

рід - $CaCl_2 \cdot 8NH_3$ і т.д.

З цих сполучень амоняк можна виділити нагріванням.

Технично амоняк виробляється ріжними способами:

I./ З амонякальних вод коксових або газових заводів. При виробі світильного газу сухою дестіляцією кам'яного вугілля повстає трохи вільного амоняку й амоніевих солів, головно амоніумкарбонат, мала кількість амоніумсульфіду, амоніумціаніду та амоніумсульфоціаніду. Амоняк уловлюють пропусканням світильного газу через воду, що поглинає як амоняк так і амоніеві соли; з утвореної таким способом амонячної води, що має в собі 0,5 - 3% NH_3, виганяють амоняк підогріванням з додачею паленого вапна - CaO.

Сировий амоняк - газ пропускається спершу через парафінову олію, а потім через фільтри, заповнені деревним вугіллям або сподіем, щоб очистити його від смолистих домішок, а потім вже рафінований уловлюється або чистою водою /даючи NH_4OH / або сульфатною кислотою

2./ Спосіб Габера. Сумішок I част. азоту й 3 част. водня, при тисненні в 100-200 атм. пропускається через гарячу контактну масу /з металевого осмію або уранового карбіду/ при чому настає реакція:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3.$$

Азот для цієї цілі одержується фракціонованою дестіляцією плинного повітря, а водень - з водяного газу.

3./ Спосіб Серпека. Алюміній-оксід, змішаний з вуглем роспікається в електричній печі в атмосфері азоту, при чому повстає алюміній-нітрід:

$$Al_2O_3 + 3C + 2N = 3CO + 2AlN,$$

який під тисненням розкладається водою або їдким натром /натріймгидроксідом/

$$AlN + 3H_2O = NH_3 + Al(OH)_3$$

4./ З боратної кислоти H_3BO_3 й азоту утворюється боронітрід, що під впливом води розкладається на амоняк і боратну кислоту:

$$BN + 3H_2O = NH_3 + H_3BO_3.$$

5./ По способу Франк-Кара амоняк можна одержати з так зв. нітрованого вапна /кальціумціанаміду/, розкладаючи його перегрітою водяною парою, або, під тисненням і в присутности лугів, - водою:

$$CaCN_2 + 3H_2O = CaCO_3 + 2NH_3.$$

6./ З торфу. Через торф пропускають суміш гарячого повітря з перегрітою водяною парою: утворюється амоняк, занечищений иншими газами.

Продажний амоняк мається в водному росчині, що

містить 25-30% NH_3, або плинний - у сталевих бомбах.

Амоняк вживають для вироби нітратної кислоти, в тексільнім промислі у фарбарнях, при хемичній чистці, виробі штучного льоду, для гашення пожеж і т.д.

Гидроксіламін - NH_2OH.

Гидроксіламін утворюється при реакції водня in statu nascendi з нітратною кислотою або з оксідами азоту:

$$NO+3H=NH_2OH.$$

Технично його одержують електролітичною редукцією нітратної кислоти, при чому за катод вживається амальґамоване оливо, а за електроліт береться 50% сульфатна кислота, до якої при охолодженні додається нітратна кислота.

Утворюється гидроксіламінсульфат, з якого NH_2OH вилучається баритовою водою - $Ba(OH)_2$.

Безводний гидроксіламін кристалізується в безбарвних голочках, що легко росчиняються у воді й топляться при 33°. Згорає NH_2OH жовтим полум'ям.

Вже при звичайній температурі гидроксіламін раптово розкладається на азот, нітрозубоксід, воду й амоняк, при перегріванні розклад проходить з вибухом.

NH_2OH є дуже слабкою кислотою та з иншими кислотами може давати гидроксіламінові соли, напр. гидроксіламінсульфат - $NH_2OH.H_2SO_4$, гидроксіламінхлорід - $NH_2OH.HCl$.

Остання сіль відріжняється від подібної до неї амоніумхлориду росчинністю в алкоголі, при нагріванні не сублімується, але розкладається; водний росчин дає сильно кислотну реакцію.

Гидроксіламін є редукційним чинником: з росчину солів міді /з купрісолів/ срібла, ртути /з меркурісолів/, золота /з аурісолів/ він виділяє метали, з лужного росчину купрісолів /напр. з $CuSO_4$/ вилучає червоний купроксід /Cu_2O/.

Кислоти, основи, соли.

Значна кількість хемичних сполучень набуває у росчинах специфичні властивости. Росчини одних річевин мають кислий смак, росчиняють де-які метали з виділенням водня й зміняють синю барву лякмусу на червону; такі сполучення мають назву кислот, напр.:

Хлороводнева /соляна/	кислота	HCl
Нітратна /азотна/	"	HNO_3
Сульфатна /сірчана/	"	H_2SO_4
Фосфатна /фосфорна/	"	H_3PO_4
Силікатна /кремяна/	"	H_4SiO_4

Росчини инших сполучень мають смак мила /лужний/

та зміняють червону барву лякмусу на синю й тому звуться основами /засадами/, напр.

Натріумгидроксід /їдкий натр, їдкий сод/ - $NaOH$
Амоніумгидроксід /сальміячний спірт/ - NH_4OH
Кальціумгидроксід /люсоване вапно/ - $Ca(OH)_2$
Баріумгидроксід /баритова вода/ - $Ba(OH)_2$ і т.д.

Взагалі кислоти роспізнають по кислій реакції, при якій лякмус забарвлюється на червоно, а основи по алкалійній /луговій/ реакції, що при ній лякмус забарвлюється на синьо.

Лякмусова барва є сумішок синіх барв, що одержуються сквашуванням певних лішайників. Для визначення кислотної чи лугової реакції вживають бібулу, намочену ріжними барвами, чулими до кислот і основ, головно лякмусу, куркуми, фенолфталеїну. Така бібулка зветься реактивною.

Коли замінити водень кислоти металом, то одержиться нове сполучення, що зветься сіллю. Напр., замінивши атом водня нітратної кислоти натрієм, здобудемо сіль - натріумнітрат $NaNO_3$.

В кислотах, що мають більше атомів водня часто, але не завше, можна всі атоми водня замінити на метал.

Так, напр., у кислоті сульфатній, фосфатній і силікатній можна замінити металом усі атоми водня, але в фосфітній - лише два, напр. Na_2HPO_3, а в гипофосфітній /H_3PO_2/ - один атом водня - NaH_2PO_2

По цьому розріжняють кислоти одно - дво - й много насичені, залежно від числа атомів водня, здібних до заміни на метал, напр. нітратна й соляна кислота є однонасичені, гипосульфітна /H_2SO_3/, сульфатна й карбонатна /вугляна/ дво-насичені, фосфатна й арсенатна - трьохнасичені, силікатна - чотиринасичена.

Звідси загальний взір кислоти є такий:

$$A(H)_x,$$

де A - металоїд або кислотна група, що з воднем дає кислоту, а X - число атомів водня.

При цілковитій заміні атомів водня металами повстають соли нормальні, при заміні частковій - соли кислі, так напр. сульфатна кислота творить $NaHSO_4$ - кислий натріумсульфат; Na_2SO_4 - нормальний натріумсульфат. Фосфатна кислота дає NaH_2PO_4 і Na_2HPO_4 - кислі натріумфосфати та Na_3PO_4 - нормальний натріумфосфат.

Соли, що утворюються від многонасичених кислот, означаються також по кількости заміненних атомів водня, як соли примарні /NaH_2PO_4/ секундарні /Na_2HPO_4/ і терціарні - /Na_3PO_4/.

Атоми водня в многонасичених кислотах можуть бути замінені ріжними металями, напр. $NaKCO_3$ - натріумкаліумкарбонат, Na_2KPO_4 - натріумкаліумфосфат, $KAl(SO_4)_2$ - каліумалюмініумсульфат і т.п.

Основи можна вивести від основних оксідів, коли

додати до них воду. Так, напр. натріумоксід дає з водою основу-натріумгидроксід, подібно як і кальціумоксід:

$$Na_2O + H_2O = 2NaOH$$

$$CaO + H_2O = CaO_2H_2 \text{ або } Ca(OH)_2;$$

Звідси загальний взір основ є такий:

$$M(OH)_x,$$

де M - метал, а x - число радікалів OH чи т.з. гидроксілів.

Від основ можна теоретично виводити соли, заміняючи гидроксіли в одній або де-кількох молекулах основи галоґенами /галоїдами/ Cl, Br, J чи групами NO_3, SO_4 - т. з. кислотною остачею або кислотним радікалом /аціділом/.

Під аціділом або радікалом кислоти розуміється група атомів, що залишається від формули кислоти, коли відняти від неї водень: напр. радікалом нітратної кислоти є NO_3, сульфатної - SO_4 і т.д.; звідси напр. $NaNO_3$ виводиться від $NaOH$ коли OH замінено радікалом NO_3. Також $CuSO_4$ виводиться від $Cu(OH)_2$ при заміні $(OH)_2$ радікалом SO_4.

По кількости гидроксілів розріжняють основи одно-насичені, дво-насичені й многонасичені. Напр., натріумгидроксід /$NaOH$/ є основа однонасичена, кальціумгидроксід - $Ca(OH)_2$ - дво-насичена, бісмутгидроксід - $Bi(OH)_3$ - трьохнасичена.

Многонасичені основи можуть утворювати соли нормальні й основні; напр. плюмбумгидроксід - $Pb(OH)_2$ дає $Pb(NO_3)_2$ - нормальний плюмбумнітрат і $Pb(OH)NO_3$ - основний плюмбумнітрат; бісмутгидроксід - $Bi(OH)_3$ - дає крім $Bi(NO_3)_3$ - нормального бісмутнітрату, ще й основні: $Bi(OH)(NO_3)_2$ та $Bi(OH)_2NO_3$.

Кислоти, основи й соли, що мають у своїому складі кисень, звуться кисневими. Сполучення, що мають замість кисня сірку, звуться тіо-сполученнями, напр. CS_2 - сірковий вуголь є тіоангидрідом карбонатної /вугляної/ кислоти, бо відповідає CO_2. Арсенітній кислоті - H_3AsO_3 відповідає тіоарсеніта - H_3AsS_3, натріумгидроксіду - натріумгидросульфід - $NaSH$.

Кислоти утворені галоґенами є напр. такі: HCl - хлороводнева, HBr - бромоводнева, HJ - йодоводнева.

Повстання солей зводиться, головним чином, до взаємочинности кислот і основ, напр.

$$\begin{array}{l|l} HNO_3 & NaNO_3 \\ NaOH & H_2O \end{array};$$

$$\begin{array}{l|l} HCl & NaOH \\ NaOH & H_2O \end{array}; \qquad \begin{array}{l|l} H_2SO_4 & Na_2SO_4 \\ 2NaOH & 2H_2O \end{array};$$

чи взагалі по схемі: $aH+bOH=ab+H_2O$.

Коли змішати кислоту в певною кількістю основи, то їхні властивости зникнуть і повстане сіль. Тому говориться, що кислота зневтралізувалася основою, чи навпаки.

При реакції на соляну кислоту, що барвить синю лякмусову бібулу на червоно, натріумгидроксідом, який барвить червону лякмусову бібулу на синьо, утвориться при невтралізації натріумхлорід:

$$HCl+NaOH=NaCl+H_2O,$$

що не барвить лякмусу ані на червоно ані на синьо, й тому говориться, що натріумхлорід реаґує невтрально.

На підставі цього завжди можна встановити мент невтралізації.

Реактиви, при допові яких пізнають кислу, лугову або середню реакцію того чи иншого росчину звуться індікаторами; до них крім лякмусу належить: куркума, фенолфталеїн, метілоранж, етілоранж, червоне конґо, роволева кислота, алізарін й т.д.

При невтралізації одної мол. кислоти однією мол. основи завжди виділяється одна й та сама кількість тепла, що має назву тепла невтралізації й виносить 13,7 кал

Не всі соли в росчинах показують невтральну реакцію. Так концентрований росчин амоніумхлориду - NH_4Cl, алюміній хлориду - $AlCl_3$ реаґують кисло, хоча повинні були б реаґувати невтрально. Росчини соди - Na_2CO_3, кислого натріумфосфату - Na_2HPO_4, кальціумціаніду - KCN, натріумсілікату - Na_2SiO_3 реаґують алкалійно.

Про ці специфічні властивости де-яких солів буде сказано в уступі про гидроліз соли водою.

Електролітична дісоціація. Електроліз.

З вищенаведеного вже з'ясувалися загальні властивости кислот, яко сполучень кислого смаку, росчини яких забарвлюють синій лякмус на червоно й основ /лугів/, що мають характерний луговий /милляний/ смак і забарвлюють червоний лякмус на синьо.

При порівнанні формул кислот:

$$HCl, HNO_3, H_2SO_4, H_3PO_4, H_4SiO_4$$

з формулами основ: $KOH, NaOH, NH_4OH, Ba(OH)_2, Bi(OH)_3$.

виявляється, що коли з формули кислоти відняти водень, то залишиться кислотна остача або аціділь.

Формула основи без гидроксілів дасть металичну або металоподібну частину. Обидві частини /кислотна й основна/ належать до т.з. радікалів, ц.т. часто не існу-

ють у вільному стані, але фігурують у рядові формул, яко характерні складники того чи иншого сполучення.

Коли група кисла сполучиться з групою основною, то повстане сіль. Тому можна думати, що кожна кислота є сполучення водня з кислою групою, кожна основа - сполучення гидроксілу з основною групою, й кожна сіль - сполучення групи кислої з групою основною /див. схему — $aH + bOH = ab + H_2O$/

Специфічні властивости кислот і основ виявляються не в них самих, але лише в їх водних росчинах.

Газовий хлороводень при низькій температурі переходить у плин, що не зміняє барви лякмусу, але росчинений у воді дає сильно кислий росчин - хлороводневу або соляну кислоту, яка вже забарвлює лякмус на червоно.

Отже можливо, що під впливом росчинника /в наших прикладах води/ - кислоти, основи й соли розщеплюються у своїх росчинах на окремі складові частини, кожна з яких зветься, по Фарадею, йоном.

Гадають, що водень, метали, та металоподібні радікали творять у росчинах йони з додатними електричними зарядами; це т.з. катіони /+/; більшість металоїдів, кислотні групи й гидроксіли є йонами з від'ємними зарядами - аніони /—/. Так що водень - йон чи метал - йон відріжняються від відповідних первнів головно своїми додатними зарядами, а хлор-йон чи йод-йон - зарядами від'ємними; напр.

HCl	розщеплюється	на	$\overset{+}{H}$	та $\overset{-}{Cl}$
KOH	"	"	$\overset{+}{K}$	" $\overset{-}{OH}$
H_2SO_4	"	"	$2\overset{+}{H}$	" $\overset{=}{SO_4}$
K_2CO_3	"	"	$2\overset{+}{K}$	" $\overset{=}{CO_3}$

Понеже росчин річевини при звичайних умовах є електроневтральний, ц.т. не виявляє назовні жадного електричного напружения, то очевидно, що в нім маса додатної електричности зрівноважена такою самою масою електричности від'ємної.

Розщеплення електропроводних річевин на окремі йони зветься електролітичною дісоціацією, а самий росчин - електролітом.

Коли в якій будь посудині занурити до росчину куприхлориду /рис.II/ два дроти й пропускати через цей росчин електричний ток, то на від'ємнім полі виділиться мідь, а на додатнім - хлор.

Електричний ток не лише розщеплює росчин $CuCl_2$ на йони, але й скеровує протилежно набиті часточки до ріжних полів батареї: так додатно набиті йони прямують до від'ємного поля /катод/ й, віддавши тут свій додатний заряд, виділяються в формі електроневтральної металичної міді; від'ємно набиті йони Cl притягуються додатним польом чи анодом, де також вирівнюють свої заряди й, зневтралізувавшись, вив'язуються як вільний

хлор.

Тим часом у росчині твориться новий запас йонів, які знову прямують до електродів і такий процес йде доти, аж поки в росчину вилучаться майже всі йони міді й хлору. Описане явище спостерігається й у инших сполученнях, росчинних у воді.

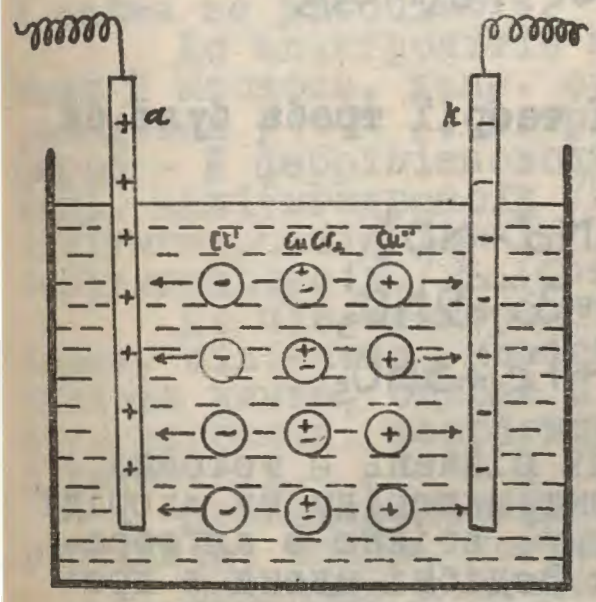


Рис. II.

Значить на катоді вилучаються додатно набиті часточки чи катіони /водень, метали, металичні групи/, а на аноді від'ємні часточки - аніони /гидроксіл, кислотні групи Cl, SO_4 і т.п./.

Кількість електричности, що проходить через даний росчин залежить: I/від кількости йонів, ц.т. від числа розщеплених/дісоційованих/ молекул росчиненого сполучення, 2/від швидкости руху йонів.

Кількість йонів залежить від тягаревих відношень росчиненого електроліта, або, як кажуть, від концентрації росчину. При розроплюванні росчину слабшає його концентрація - й поруч з цим зростає дісоціація, але тільки до певної міри.

Швидкість руху йонів збільшується при підвищенні температури; коли ж до водного росчину додавати якого будь сполучення з малою електропроводністю, напр. етеру чи гліцерину, то дісоціація зменшується.

Визначаючи вагову кількість даного електроліту через молекулярну вагу в ґрамах, ц.т. ґрам-молекулою, /моль/ будемо мати кількість кожного обох йонів у т. з. ґраммойонах.

Додатні йони замість значка /+/ означають однією, двома й т.д. крапками, а йони від'ємні, замість /-/ - відповідною кількістю протинок /по числу валентности/. Так напр.:

HCl	розщеплюється на	$H^{\cdot}+Cl^{'}$
H_2SO_4	" "	$2H^{\cdot}+SO_4^{''}$
NaOH	" "	$Na^{\cdot}+OH^{'}$
$CuSO_4$	" "	$Cu^{\cdot\cdot}+SO_4^{''}$
$SbCl_3$	" "	$Sb^{\cdot\cdot\cdot}+3Cl^{'}$ і т.п.

Зазначена теорія розщеплювання сполучень у водних росчинах зветься йоновою теорією.

Звідси хемичні реакції в росчинах є реакції йонів.

Рівнання реакцій, записаних по "йонових формулах" виглядають значно простіше, аніж ті самі реакції по рівнаннях молекулярних.

Так по старому молекулярному способу реакції, напр, шуться :

$$NaCl_3 + AgNO_3 = AgCl + NaNO_3$$
$$CaCl_2 + AcNO_3 = 2AgCl + Ca(NO_3)_2$$
$$FeCl_3 + 3AgNO_3 = 3AgCl + Fe(NO_3)_3.$$

Згідно ж з вимогами йонової теорії треба було би писати:

$$Na^{\cdot} + Cl^{'} + Ag^{\cdot} + NO_3^{'} = AgCl + Na^{\cdot} + NO_3^{'}.$$
$$Ca^{\cdot\cdot} + 2Cl^{'} + 2Ag^{\cdot} + 2NO_3^{'} = 2AgCl + Ca^{\cdot\cdot} + 2NO_3^{'}.$$
$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3Cl^{'} + 3Ag^{\cdot} + 3NO_3^{'} = 3AgCl + Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3NO_3^{'}.$$

По обох сторонах цих йонових рівнань є тотожні йони, що для утворення AgCl /арґентумхлориду чи хлориду срібла/ мають менше значіння, й тому, згідно з алґебраїчними правилами, викреслюються як подібні члени з протилежними знаками, після чого І-ше зазначене рівнання можна звести до такого виразу:

$$Ag^{\cdot} + Cl^{'} = AgCl,$$

який показує, що йон срібла з йоном хлору дає нерозчинний арґентумхлорід.

Коли хлороводнева кислота реаґує з натріумгидроксідом, то можна написати:

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O,$$

а по йоновій теорії:

$$H^{\cdot} + Cl^{'} + Na^{\cdot} + OH^{'} = Na^{\cdot} + Cl^{'} + H_2O.$$

Тотожні йони на обох сторонах рівнання можна закреслити, й тоді воно буде виглядати так:

$$H^{\cdot} + OH^{'} = H_2O,$$

ц.т., що при сполученні водневого й гидроксілового йону повстає недісоційована вода.

Цей спосіб писання стосується до всіх реакцій сполучень сильно-дісоційованих. При мало дісоційованих сполученнях залишаються тіж самі формули й означення, відповідними значками, але окремі йони не відділяють знаком /+/, а пишуть просто вкупі, напр.: $H^{\cdot}OH^{'}$, $NH^{\cdot}OH^{'}$, $H_2^{\cdot}S^{''}$ і т.д.

З'явище переходу якого-будь йону, під впливом певної маси електричности, в електроневтральну молекулу, або, простіше, - з'явище розкладу якого будь сполучення під впливом електричного току, зветься електролізом.

По своїй електропроводности сполучення поділя-

ються на:

1/ електроліти, що їхні росчини добре проводять електричний ток й легко розщеплюються на йони /дісоціюють;

2/ пів-електроліти, росчини яких зле проводять ток і дісоціюють незначно;

3/ неелектроліти, що не проводять електричности й майже не дісоціюють.

До електролітів належать росчинні у воді соли, основи й кислоти, напр. сульфатна кислота / H_2SO_4 / хлороводнева / HCl /, нітратна / HNO_3 /, фосфатна / H_3PO_4 / ферро - й ферріціановоднева, щавелева, далі; міцні основи напр. каліумгидроксід / KOH /, натріумгидроксід / NaOH /, літіумгидроксід / LiOH /, кальціумгидроксід / $Ca(OH)_2$ /, баріумгидроксід / $Ba(OH)_2$ / і т.д.

До пів-електролітів належать кислоти слабкі, напр. борна, сілікатна, карбонатна, сірководень, ціановоднень, кислота винна, оцтова й т.д., далі,- слабкі основи -амоніумгидроксід, феррігидроксід, алюміній гидроксід, купригидроксід.

Неелектролітами є чиста вода, меркуріціанід, ферріроданід, спірт, петролеум, бензін, цукор і т.д.

Величину дісоціації де-яких сполучень подає наступна

Кислоти. „ТАБЛИЦЯ ДІСОЦІАЦІЇ" Основи.

Росчини	ступ.росч.	дісоц.
HCl		90%
HNO_3		"
HBr	Деці-	"
HJ		"
H_2SO_4	нор-	60%
$H_2C_2O_4$		34%
H_2SO_3		20%
H_3PO_4	малі-	13%
H_3AsO_4		11%
HF		9%
CH_3COOH	ні.	1,3%
H_2CO_3		0,12%

Росчини	Ступ.росч.	Дісоц
KOH	Деці-	86%
NaOH	нор-	85%
$Ba(OH)_2$	мальні	75%
NH_4OH		1,3%

С О Л И

Росчини	Ступ.росч.	Дісоц.
KNO_3	Деці-	86%
NaCl	нор-	"
NH_4Cl	мальні	"
$Ba(NO_3)_2$		72%
K_2SO_4		"

H_2S		0,01%	$CaCl_2$		47%
HCN		0,007%	$MgSO_4$		45%
			$HgCl_2$		0,01%

Теорію дісоціації росчинів уперше висловив р.1857 Клавзіус, а остаточно сформулював р. 1887 шведський учений Сванте Арреніус.

Гидроліз.

Хемично чиста вода є майже неелектролітом; лише дуже незначна частка її молекул розщеплюється на йони згідно з рівнанням:

$$H_2O \rightleftharpoons H^{\cdot} + OH'$$

По закону чинности мас /Guldberg та Waage, 1867/ розщеплення води дається рівнанням:

$$\frac{[H^{\cdot}] \times [OH']}{[H_2O]} = K_{H_2O}$$

Понеже чиста вода має завжди одну й ту саму концентрацію, то здобуток водневих і гидроксілових йонів є постійний і при $18^0C = 0{,}64 \cdot 10^{-14}$.

Концентрація водневих і гидроксілових йонів у чистій воді й невтральних росчинах є однакова; коли ж у росчині знаходиться кислота, то переважають йони водневі, а при росчиненні основи - йони гидроксілові.

Коли росчинити сіль AB, утворену одновалентним аніоном A та одновалентним катіоном B, то на означені йони соли діятимуть йони дісоційованої води. Результат взаємовідношення залежить від складу соли.

Коли у водному росчині йони соли належать:

а/ до міцної кислоти й міцної основи, то вплив йонів $H^{\cdot}$ і OH' рівняється майже нулю й росчин практично є невтральний, як напр., росчини каліумхлориду - KCl, каліумсульфату - K_2SO_4, натріумнітрату - $NaNO_3$ і т.п.

Коли йони соли належать до:

б/ міцної кислоти й слабкої основи,

с/ слабкої кислоти й міцної основи,

д/ слабкої кислоти й слабкої основи,

то подібні соли розщеплюються водою так, що у випадку б/ повстає вільна кислота, у випадку с/ вільна основа й у випадку д/ вільна кислота й вільна основа.

Описане явище зветься гидролізом.

У випадку б/ відношення йонів A' й $B^{\cdot}$ до йонів води $H^{\cdot}$ і OH' є таким, що кількість йонів $B^{\cdot}$ й OH' більша ніж при даних умовах може їх утриматися в стані дісоціа-

ції, а тому частина їх сполучається в недісоційовану основу BOH, а решта йонів $H^{\cdot}$, що репрезентують вільну кислоту, викликають кислу реакцію росчину.

Так напр. не дуже розроплений водяний росчин амоніумхлориду й водні росчини алюмініумсульфату, феррісульфату або хромосульфату реаґують кисло, понеже складаються з міцної кислоти й слабкої основи.

У випадку с/ відношення йонів $A^{\prime}$ і $B^{\cdot}$ до йонів води $H^{\cdot}$ та $OH^{\prime}$ завжди є таким, що кількість йонів $A^{\prime}$ й $H^{\cdot}$ більша, ніж може їх бути в стані дісоційованому, а тому частина їх сполучається в недісоційовану кислоту AH решта ж йонів $OH^{\prime}$, що репрезентують вільну основу, викликають основну реакцію росчину.

Напр. водні росчини каліумціаніду, натріумсіліката, натріумкарбонату, натріумборату, каліумсульфіду реаґують алкалійно, понеже складаються зі слабкої кислоти й міцної основи.

Гидролізована частка є дуже незначною. Так 0,1 нормальний росчин каліумціаніду при 25°C гидролізований лише на 1,1%; децінормальний росчин натріумборату / — $Na_2B_4O_7$ / є гидролізований на 0,5%.

Коли утворена недісоційована кислота або основа звітрюється, то вона через це звільняється з росчину й часто виявляє себе запахом. Тому то росчин каліумціаніду пахне ціановоднем, росчин амоніумкарбонату - амоняком і т.п.

При кипінні ферріацетету, що складається зі слабкої кислоти й слабкої основи, вилучається спочатку основний ферріацетат — $Fe(OH)_2C_2H_3O_2$, що при дальшому кипінні роскладається на феррігидроксід і звільняє всю оцтову кислоту:

$$(C_2H_3O_2)_3Fe \mid Fe(OH)_3$$
$$3H_2O \mid 3C_2H_4O_2, \text{ або}$$

$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3C_2H_3O_2^{\prime} + 3H^{\cdot}OH^{\prime} \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + 3C_2H_4O_2.$$

Так само реаґує алюмініумацетат $Al(C_2H_3O_2)_3$ й амоніумацетат $(NH_4)C_2H_3O_2$.

Соли цієї групи є найбільше гидролізовані; напр., 0,1 нормальний росчин амоніумціаніду NH_4CN є гидролізований більш ніж на 30%.

У випадках б/ і с/ гидролітичний росклад є пропорційний до розропленности росчину й до температури, а у випадку д/ він не залежить від концентрації росчину.

Швидкість гидролітичних процесів зменшується, коли до основно-реаґуючих росчинів додати алкалій; напр., від додання KOH до росчину KCN знищується запах ціановодня, або - коли до кисло реаґуючих росчинів додати кислоти; напр. коли до росчину амоніумхлориду додати хлороводневої кислоти.

Вище було зауважено, що де-які соли, напр. кислий

натріумкарбонат - $NaHCO_3$, натріумфосфат - Na_2HPO_4, реагують алкалійно, а де-які основні соли, як напр. бісмутхлорід - $Bi(OH)_2Cl$ - мають, навпаки, кислу реакцію.

Зазначені з'явища пояснюються гидролітичною чинністю води в росчинах вищенаведених солів, напр. кислий натріумкарбонат - $NaHCO_3$ розщеплюється на йони $H^+ + HCO_3^-$, які реагують з йонами води й відщеплюють гидроксил-йон:

$$HCO_3^- + H^+OH^- \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-,$$

й присутність OH виявляється основною реакцією росчину.

Натріумфосфат складу Na_2HPO_4 розщепляється на йони $2Na^+ + HPO_4^{--}$, а при дальшому розщепленні повстає йон OH^-

$$HPO_4^{--} + H^+OH^- \rightleftharpoons H_2PO_4^- + OH^-, \text{ а}$$

тому росчин реагує алкалійно.

Основний бісмутхлорід розщепляється на йони $Bi(OH)_2^+ + Cl^-$, а при дальшому розщепленні повстає йон H^+:

$$Bi(OH)_2^+ + H^+OH^- \rightleftharpoons Bi(OH)_3 + H^+,$$

а тому росчин реагує кисло.

НЕВТРАЛІЗАЦІЯ КИСЛОТ І ОСНОВ.

Невтралізація однонасиченої кислоти однонасиченою основою напр. хлороводневої кислоти натріумгидроксідом, відбувається по рівнанню:

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O$$

$$H^+ + OH^- = H_2O.$$

Однонасичені кислоти, як це вже було з'ясовано раніш, роспадаються на йони; напр. соляна кислота утворює:

$$HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-.$$

У многонасичених кислот дісоціація відбувається поступово таким чином, що водневі йони відщеплюються один за одним в міру зростаючого розрóплення.

Тому, напр. сульфатна кислота роспадається:

$$H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+ + HSO_4^-$$

$$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{--}$$

Дісоціація в другому ступіню вже слабшає, а третій ступінь дісоціації незначний.

Цілковитої невтралізації досягається лише для міцних кислот, але в усіх випадках вона, під впливом гидролізу, не завершується досконально.

Слабкі многонасичені кислоти лише частково невтралізуються сильними основами.

Коли росчин натріумгидроксіду насичувати сірководнем, то невтралізація проходить так:

$$NaOH + H_2S = H_2O + NaSH$$

$$OH' + H^{\cdot} SH' = SH' + H_2O,$$

ц.т. утворюється натріумсульфогидрат.

Натріумсульфід можна одержати лише змішуванням розчинів натріумгидроксіду й натріумсульфгидрату однакової молекулярної концентрації:

$$NaSH + NaOH = NaS + H_2O$$

$$OH' + SH' = S'' + H_2O.$$

Проте часом молекула кислоти не розщеплюється на йони навіть при найбільшому розрідненні; тоді атоми водня в жадний спосіб не можуть бути заміщені на метал, як це напр., діється у фосфітної /фосфорової/ кислоти

Для умовного встановлення останнього менту нейтралізації вживають індикаторів, що зміною барви показують кінець тої чи иншої реакції насичення.

Для кислоти або основи може бути індикатором кожна слабша кислота чи основа, в якій один йон характеризується певною барвою, відмінною від барви розчину недісоційованих молекул того самого індикатора.

Напр. фенолфталеїн є сполученням кислотної природи; його спіртовий, майже недісоційований, розчин - безбарвний. Коли до цього розчину додати натріумгидроксіду, ц. т. йон OH', то повстане сіль, яка зараз же дісоціює на йон Na та фенолфталеїновий аніон, що має червону барву. Тому фенолфталеїн забарвлюється основами на червоно, а кислотами відбарвлюється.

Фенолфталеїн є добрим індикатором при нейтралізації міцних кислот міцними основами, бо найменша кількість міцної основи викликає червоне забарвлення, але його не можна вживати при нейтралізації кислот карбонатної, фосфатної, сірководня, ц.т. для кислот слабких, при чому нейтралізуючою основою не може бути амоняк.*)

Сила кислот і основ.

Згідно з раніш з'ясованою теорією електролітичної дісоціації "кислотна природа" кислоти базується на присутности в розчинах йону H', а основні реакції основ залежать від йону OH'.

Звідси зрозуміло, що "сила" кислот і основ залежить від числа йонів у певному обсягу або від ступня дісоціації: чим більше дісоційована кислота чи основа -тим вона міцніша, тим більша її сила /Див. вищенаведену "Таблицю дісоціації"/.

Звичайно - міцніша кислота витискує з соли кислоту слабшу й слабша основа виганяється основою сильнішою.

х/ Див. також: С.Комарецький. "Аналітична Хемія" розділ "Теорія індикаторів". Подебради. 1924./Прим.Ред./.

Напр., соляна кислота розкладає натріумацетат:

$$NaC_2H_3O_2 + HCl = NaCl + C_2H_4O_2,$$ або

$$C_3HO_2^{'} + H^{'} = C_2H_4O_2.$$

Коли ж міцніша кислота лекше парує, ніж слабка, то при вищій температурі реакції може статися, що слабша кислота витисне з соли кислоту сильнішу; концентрація такої сильнішої кислоти зменшується паруванням, і реакція зворотня неможлива.

При нагріванні натрового хлориду з сульфатною кислотою вилітає сильніша від сульфатної - соляна кислота:

$$2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl$$

При вищій температурі реакція проходить до кінця /з лівої частини в праву/, бо хлороводень, хоч і міцніший від H_2SO_4, але має нижчу точку кипіння /110°/ ніж кислота сульфатна /338°/ й випаровується з реактивного сумішку й тому концентрація його знижується.

Через це при розкладі соли кислотою має значіння також і летючість кислоти, що звільняється при реакції.

Той самий приклад маємо в реакції натріумхлориду з нітратною кислотою при нагріванні сумішку:

$$NaCl + HNO_3 = NaNO_3 + HCl;$$

знов же - нітратна кислота слабша ніж хлороводень й має вищу точку кипіння /водні росчини HNO_3 киплять при 120°/ й тому виганяє сильнішу кислоту, що випаровується при нагріванні.

При нагріванні соляної кислоти з натріумнітратом можливий також перехід нітрату в хлорід по рівнанню:

$$NaNO_3 + HCl = NaCl + HNO_3,$$

але тільки тоді, коли питомий тягар /густота/ соляної кислоти буде 1,18; коли ж хлороводнева кислота є більш розведена, то реакція не є цілковитою. Причиною цього є, як вже з'ясовано було раніш, ріжна летючість обох кислот.

Дальша причина зазначених переходів хлориду у нітрат і нітрату в хлорід, при обов'язковій умові однакової дісоціації хлороводня й нітратної кислоти, полягає в тому, що в обох випадках можливі побічні реакції між хлороводнем і нітратною кислотою, при чому хлороводень редукується до хлору коштом нітратної кислоти приблизно по рівнанню:

$$3HCl + HNO_3 = 3Cl + NO + 2H_2O,$$

через що концентрація обох кислот під час їхнього утворення - в першому випадку хлороводня, а в другому - нітратної кислоти, знижується й зворотня реакція не проходить.

Сила слабких кислот і слабких основ значно зменшується від додання соли, що має однаковий йон з цією кислотою або основою.

Напр., силу оцтової кислоти можна зменшити додан-

ням натріумацетату, сила амоніумгидроксіду зменшується від додання амоніумхлориду.

З росчину залізного купервасу / $FeSO_4 . 7H_2O$ /,підкисленого оцтовою кислотою, сірководень не вилучує жадного осадку, але коли додати до росчину натріумацетату, то з'явиться чорний осад ферросульфіду / FeS /.

З маґнезійних солів амоніумгидроксід вилучає маґнезіумгидроксід, але коли в росчині знаходиться амоніумхлорід, то осаду не буде.

Списане явище пояснюється законом Ґульдберґа - Ваґе, згідно з яким здобуток концентрації йонів оцтової кислоти, поділений на концентрацію недісоційованих молекул є величиною сталою, ц.т.

$$\frac{[H^{\cdot}] \times [C_2H_3O_2^{\prime}]}{[H.C_2H_3O_2]} = K_{C_2H_4O_2}$$

Коли до такого росчину додати натріумацетату, дісоційованого на йони $Na^{\cdot}$ й $C_2H_3O_2^{\prime}$, то величина здобутку йонів для оцтової кислоти зросла б, але,понеже, K повинно бути величиною постійною, то дісоціація оцтової кислоти мусить вменшитися й тим збільшити концентрацію недісоційованих молекул; при збільшенні числівника дробу треба збільшити й знаменник, щоб величина дробу залишилася постійною, бо для рівноваги межі недісоційованою кислотою та її йонами не має значіння звідки походять оцтові йони: з оцтової кислоти чи з натріумацетату.

Зниження сили кислот та основ помічається також тоді, коли в росчині є слабкий і міцний електроліт зі спільним йоном. Тому дісоціацію оцтової кислоти можна знизити міцними кислотами, напр. доданням кислоти хлороводневої.

Сила міцних кислот, напр. соляної,від додання натріумхлориду майже не зміниться; також не помітно буде зменшення сили міцної основи, напр., каліумгидроксіду від додання калійної соли.

II. ГРУПА ІНЕРТНИХ ГАЗІВ.

ГЕЛІЙ, АРҐОН, НЕОН, КСЕНОН, КРИПТОН.

Недіяльні, інертні або шляхетні гази характеризуються своєю хемічною інертністю, цілковитою неактивністю, бо до цеї пори невідомо ані одного сполучення зазначених елементів з иншими.

Виділення окремих газів з їх сумішку полягає в т. з. фракціонованій дестиляції плинного повітря при низьких температурах або базується на ріжій дифузії газів.

Росчинність недіяльних газів у воді незначна;напр. в 1 $см^3$ при 20°C росчиняється 0,01 $см^3$ гелія, 0,037 $см^3$

арґону і т.д.

ГЕЛІЙ - He, що його відкрили Рамзай і Клеві у сонячній атмосфері, має атомову вагу 4,00; є він також у де-яких мінералах Скандинавії, головно в Клевеїті, в уранових мінералах, та в незначній кількости виходить із землі в Техасі /Сполуч.Держави Півн.Америки/ разом з иншими газами.

Гелій - безбарвний, найлекший після водня газ. І літр його при 0°С і 760 мм. тиснення важить 0,18 ґр. При тисненні в 100 атм. й охолодженні плинним повітрям він скраплюється, що зробив уперше Лейденський професор Камерлінґ Оннес р. 1908[x].

АРҐОН - Ar. має атомову вагу 39,88; в складі повітря є арґону майже 1,3% по вазі; є він також у газах джерел, що б'ють з великих глибин, напр. ґейзерів Ісландії. Це безбарвний газ, досить росчинний у воді: в 1 літрі води до 40 см³ арґону. 1 літр Ar. при 0°С й 760 мм тиснення важить 1,78 ґрама. Арґон вживається для наповнення електричних жарівок.

КРИПТОН - Kr. має атомову вагу - 82,92.

КСЕНОН - X - 130,2,

НЕОН - Ne - 20,2.

Це - гази, що в незначній кількости входять в склад повітря, звідкиля їх виділили Рамзай і Релей ступневим скрапленням і вимороґуванням.

Повітря.

Повітрям зветься найближча /нижча/ частина того газового оточення, що обгортає землю, чи т.зв. атмосфери.

Головніші складники повітряного суміщу є кисень, азот, водяна пара й карбоніумдіоксід /вуглевий двоокис/ в незначній кількости в ньому також знаходяться амонійні соли нітратної й нітритної кислоти та недіяльні гази, про ролю й значіння яких ще досі нічого певного невідомо.

Крім цього повітря часто забруднюється порохом, дрібними краплинами води, метаном, формальдеґідом. Є в ньому також сліди пероксіду водня /разом з формальдеґідом мають антісептичне значіння/ й мікроорґанізми, головно плісіні й бактерії.

За старих часів повітря вважалося за елемент й лише наприкінці XVIII ст. Лявуазьє дослідив його хемичний склад.

Багатьма досвідами було доведено, що відношення між киснем, азотом і арґоном повітря є стале; ані клімат, ані веґетація, ані орґанічні процеси не мають на нього помітного впливу.

---

x/ Пізніше йому ж пощастило при допомозі випаровування гелія досягти найнижчої з практично можливих й найближчої до абсолютного нуля температури - 271,5

Кисень, що забирається з повітря при диханні, поповнюється знов рослинами, що виділяють його при асиміляції CO_2

У повітрі пересічно знаходиться:

Азоту:	по обсягу	78,06%,	по вазі	-	75/5%
Кисня	"	21 %	"	-	23,2%
Арґону	"	0,94%	"	-	I,3%

Маса водяної пари, що без перерви йде в повітря від випаровування, є неоднакова. Вона залежить від температури й барометричного тиснення, коло морів і озер є більшою, у внутрішніх землях - меншою й пересічно виносить майже 0,8%. Звичайно повітря не буває цілком насичене водяною парою. Через те, що густота водяної пари = = 0,62, - вожке повітря є лекше від сухого.

Кількість CO_2 в повітрі є також неоднакова й виносить по обсягу 0,025 - 0,04%; в містах, а головно там де є промислові підприємства, CO_2 в повітрі буває значно більше й досягає 0,08% по обсягу й вище. Вночі в повітрі більше карбоніумдіоксіду ніж у день.

Кількість озону й пероксіду водня, що ввесь час утворюється в повітрі, є також неоднакова; обидві ці домішки безперестанно розкладаються орґаничним брудом повітря; в сільському повітрі озону й пероксіду водня більше ніж у мійському, де иноді їх не буває зовсім.

Порох повітря може бути походження мінерального або орґаничного.

В залежности від місцевих умов повітря може мати в собі також ріжні гази, як напр., сульфодіоксід /двоокис сірки/ в тих місцях де випалюють сіркові руди, карбоніумоксід /окис вугля/- де але горить вугілля, сірководень - де гниють орґаничні річевини, що мають у складі сірку й т.д.

Складникам повітря належить у природі визначна роля. Горіння паливних і світильних матеріялів полягає в тому, що горючі складники цих матеріялів сполучаються з киснем повітря.

Дихання живих істот також відбувається коштом кисню повітря. Кисень, що його вдихають з повітрям, спалює органичні сполучення нашого тіла на карбоніумдіоксід - CO_2 і воду, яка виділяється при віддиху.

Зелені части рослин беруть з повітря при участи соняшного світла CO_2 і віддають кисень; але в потемку рослини самі поглинають кисень і віддають CO_2.

Кисень повітря оксідує ріжні неорґаничні річевини, переводячи їх у кисневі сполучення, сульфіди в сульфати й т.д.

CO_2 повітря, разом з водою, переводить кальціумкарбонат і маґнезіумкарбонат у кислі карбонати, що розчиняються у воді, розкладає сілікати й частково перево-

дить їх у росчинні сполучення.

При низькій температурі повітря можна скраплити й тоді воно творить блакитний плин, що кипить при - 195°.



Рис. 12.

Плинне повітря, як і кожний инший скраплений газ низької температури можна переховувати лише у відкритих посудинах, т.з. Дюарових /рис.12/ або Вайнбольдових; вони мають від двох до чотирьох стін, при чому,-для зменшення передачі тепла,внутрішній бік зовнішньої стінки наводиться срібним люстром,і з поміж стінок випомповується повітря.

В добре виготовлених посудинах плинне повітря переховується досить довго; добова страта його виносить лише 120-150 гр. на літр плину.

Точка кипіння плинного азоту є значно нижча ніж кисня, з наслідок чого з плиного повітря випаровується раніш найбільше азоту, а решта плину збогачується ввесь час киснем і набуває синього забарвлення. Нарешті залишається кисень, трохи азоту й аргон.

На цьому явищі базується вироба кисня з повітря; в спеціяльних пристроях повітря звільняють фракціонованою дестіляцією від азоту, який також зуживковується.

Плинне повітря вживається для витворення низьких температур, для охолоджування, замісць льоду, для вироби кисня, з якого карбоніумдіоксід вилучається скрапленням, у електротехниці для осягнення цілковитої порожнечі,для вироби вибухових набоїв, що ними підривають скелі і т.д.

Скраплення повітря та инших газів виходить з тої властивости їх, що дуже стиснутий і випущений раптово з посудини газ, сам собою охолоджується й головно тоді,коли не перемагає зовнішнього тиснення, ц.т. коли йде в порожнечу.

Охолодження в наслідок роспружности пояснюється внутрішньою працею газу при його роспруженні,- працею, що мусить перемогти взаємне притягування молекул - досить значне, з огляду на зближенність молекул у стиснутому газі. Ця внутрішня праця відбувається коштом теплової енергії газу, й тому температура його спадає.

Прилад для скраплювання повітря складається, в головних рисах, з мідяної дудочки /5 мм. в поперечнику, та до 200-300 м. довжиною/, скрученої в густу спіралю, з вентілем на одному кінці, й вміщеної в ізольовану скриньку. В цю спіраль пускають повітря, звільнене раніш від вохкости й карбоніумдіоксіду, стиснуте компресором, до 200 атм. і охолоджене.

Коли відкрити вентіль, то, від раптового росширення, охолоджене повітря йде в простір довкола приладу, холодить те стиснуте повітря, що йде в спіраль, й наре-

ті температура його знижується остільки, що при 200 атм. воно скраплюється й витікає зі спіралі. Повітря, що йде довкола спіралі, знову висмоктується, стискається компресором і знову пускається до приладу.

Таким чином можна скраплити й інші гази, але воднь треба перше охолодити плинним повітрям.

Перші пристрої на цій основі спорудив Лінде й значно удосконалив Ольшевський.

Компресором, що стискає за годину 16 м³ повітря, можна в приладі Ольшевського виробити за годину 1 літр плинного повітря.

ЕВДІОМЕТРИЧНІ МЕТОДИ.

Методи, якими встановлюється склад повітря й инших газів таким чином, що з точно відміряного обсягу газу вилучаються певними реактивами окремі складники, /як напр., кисень алкалійним росчином піроґаллолу/, а потім обсяг поглиненого /абсорбованого/ газу визначається різницею обсягів, мають назву евдіометричних методів.

Кількість води й карбоніумдіоксіду в повітрі встановлюється при допомозі спеціальних приладів /рис. 13/, в яких певний обсяг повітря пропускається аспіратором *d* через зважені рурки, наповнені реактивами, що цілковито поглинають воду й CO_2, наприклад безводний кальціумхлорід /*a*/, який абсорбує воду, або натрове вапно чи росчин каліумгидроксіду, що поглинають CO_2.

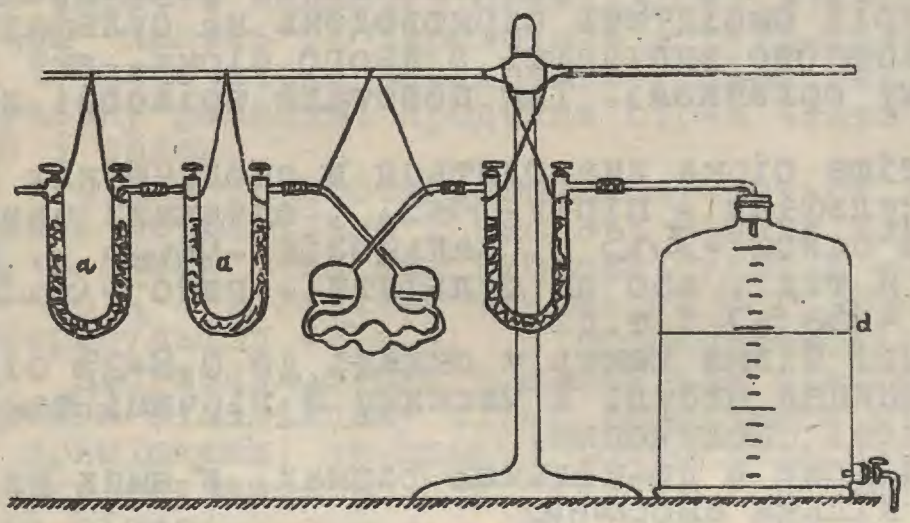


Рис. 13.

Після досвіду абсорбційні рурки знову зважуються та з ріжниці їхніх тягарів і обсягу аналізованого повітря, виміряного аспіратором, визначається кількість зазначених примішок.

III Група сірки.

Сірка, Селен, Телур.

Сірка, - S = 32'06.

Самородна сірка зустрічається в кратерах згаслих вулканів, де повстає в наслідок реакції між сірководнем і сірковим ангідрідом /сульфодіоксідом/

$$2H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O,$$ або

окисленням сірководня:

$$2H_2S + O_2 = 2S + 2H_2O$$ /вулканична сірка/.

Сірка утворює значні поклади, чисті або з домішками землистих річевин, на Сіцілії, в Испанії, в Мексиці та в Луізіані, де щорічно добувають її 3 міл. квінталів.

Крім того сірка повстає в наслідок життєдіяльности бактерій Beggiatoa, які асімілюють сірководень, що повстав з кальціумсульфату при целюлозній ферментації; зазначені бактерії оксідують сірководень на сульфатну кислоту, але частково вилучають з нього сірку, яку відкладають у своєму організмі. Так повстали тріасові поклади сірки.

Найчастіше сірка знаходиться в сполученнях мінеральних, як сульфіди - пірит - FeS_2, оливяний блиск - , цинковий блиск - ZnS, хальковін - Cu_2S, аргентіт - Ag_2S й т.д., або як сульфати - гипс - $CaSO_4.2H$ баріт - $BaSO_4$ і т.д.

Животинні білки мають у складі до 0,8-2% сірки; дуже пахуче лушпиння цибулі й часнику й гірчиці також має в собі сіркові сполучення.

Сірка відома в де-кількох формах, з яких дві - кристаличні, а кілька аморфних.

Кристалична ромбична сірка - $S\alpha$ є звичайною природньою формою, блідо-жовта, густоти 2,07, у воді не росчиняється, незначно росчиняється в спірті й легко в сірковому вуглі - CS_2, та в сірковому монохлориді /сульфомонохлорід/ - S_2Cl_2/; у 100 част. CS_2 при 15°C росчиняється 37,15 част. сірки, а при 22° - 46,05 част.

Точка топлення першої модіфікації лежить при 114/4°.

Другою модіфікацією сірки є форма моноклинна - вона повстає при нагріванні ромбичної до ростоплення й повільнім охолодженні; при цьому виділяються прозорі призми, медової барви, густоти 1,96, з точкою топлення, що лежить при 120°.

Зазначена форма не росчиняється у воді, але легко росчиняється в CS_2, з якого викристалізовується

першою модіфікацією.

Моноклинна форма сірки не є сталою й з часом завжди переходить у ромбічну модіфікацію.

З аморфних модіфікацій описуємо сірку пластичну /елястичну/ - S_γ.

Вона утворюється, коли ростоплену майже до кипіння сірку виливати тонким струмком до холодної води; тоді сірка застигає на м'яку, прозору, пруживу, бурштинового кольору масу, нерозчинну в CS_2 ; з часом вона переходить у першу модіфікацію.

Крім описаних форм відоме ще т.зв. сіркове молоко - тонко спорошкована сірка, що повстає при розкладі сіркових сполучень /головно сульфідів/ кислотами, напр. при розкладі жовтого амоніумсульфіду:

$$(NH_4)_2S_2 + 2HCl = 2NH_4Cl + H_2S + S.$$

Сірка не має смаку й запаху, на повітрі ксідується в незначній мірі, але при нагріванні до 250° -запалюється й згорає блакитним полум'ям на сульфодіоксід /сірковий ангидрід/: $S + O_2 = SO_2$.

Нагрівання без приступу повітря переводить сірку в блідо-жовтий плин, що густішає між 200-250° й набуває майже чорного кольору; по-над 300° він знову рідшає й при 445° кипить та переходить у рудо-червону пару.

Чиста сірка переходить у пару без остачі й має невтральну реакцію; продажна сірка часто має в складі арсен і селен.

Сірка безпосередньо сполучається з багатьма металами й металоїдами й часто в ріжних відношеннях; так напр. з ціною вона дає циновий сульфід - SnS і дісульфід - SnS_2 , з залізом також: FeS і FeS_2 , з арсеном-арсентрисульфід - As_2S_3 і арсенпентасульфід - As_2S_5.

Добування сірки провадиться ріжними способами; самородню сіцілійську сірку, забруднену ріжними землистими примішками, вичищають ростоплюванням у печах; плинну сірку зливають до спеціальних приймачів /сирова або комова сірка/.

Таку сирову сірку очищають далі чи рафінують /переважно сублімацією/ /рис.14/. При цьому її нагрівають до кипіння в залізних ретортах, сіркова пара відводиться до мурованих камер, де вона спочатку осідає як сірковий цвіт /сублімація/; пізніше, коли камера нагріється вище точки топлення сірки, сіркова пара переходить в плинну сірку /дестіляція/, яку випускають до деревляних форм, де вона застигає та йде до продажу під назвою черенкової сірки.

В Луізіані, де сіркоснi шари лежать глибоко під землею, сірку виганяють на поверхню землі перегрітою водяною парою.

Сірку одержують також на фабриках, яко побічний продукт, напр. з відпадів фабрикації соди по Леблану.

Сірки вживається в формації, при виробі рушнич-

ного пороху, піротехниці, при фабрикації сірників, при вмуровуванні заліза в камінь, для вулканізації каучуку, яко додатку до дегтю при фарбуванні заліза й стріх та для електричної ізоляції, бо вона зле проводить електричність, то-що.

З сірки та сіркових руд виробляють сульфодіоксід /сірковий ангидрід/ та сульфатну кислоту.

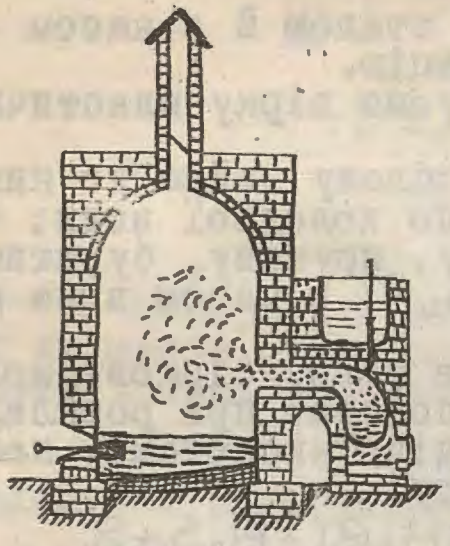


Рис. 14.

Сполучення сірки з киснем і воднем

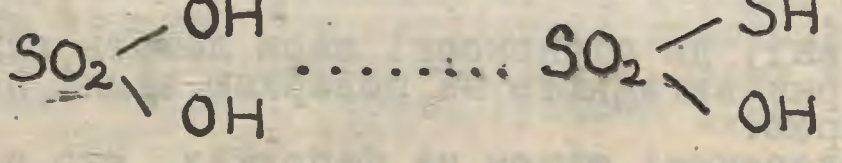
Сполучення сірки з киснем є слідуючі:

[SO - сульфоксід] - H_2SO_2 - сульфоксілова кислота
S_2O_3 - дісульфотріоксід /сульфосесквіоксід/ } $H_2S_2O_4$ - гидросульфітна "
SO_2 - сульфодіоксід /двоокис сірки, сірковий ангидрід/ } H_2SO_3 - сульфітна "
SO_3 - сульфотріоксід /триокис сірки, сірчаний ангидрід } H_2SO_4 - сульфатна "
$H_2S_2O_7$ - пиросульфатна "
S_2O_7 - сульфопероксід $H_2S_2O_8$ - персульфатна "
H_2SO_5 - сульфомонопер.кисл. /кислота Caro/ "
$H_2S_2O_3$ - тіосульфатна "

Далі йдуть кислоти політіонові: дітіонова - $H_2S_2O_6$ тритіонова - $H_2S_3O_6$, тетратіонова - $H_2S_4O_6$, пентатіонова - $H_2S_5O_6$ й гексатіонова - $H_2S_6O_6$.

З воднем сірка утворює сірководень - сполучення типу води H-S-H, в якому сірка є двохвалентною, а одновалентна група SH з'являється в сполученнях подібно до групи OH.

Коли уявити, що в сульфатній кислоті гидроксил OH замінено на групу SH, то одержиться тіосульфатна кислота:



Сульфодіоксід-SO_2; сульфітна кислота-H_2SO_3.

Сульфодіоксід /сірковий газ/ знаходиться в газах чинних вулканів, утворюється також при горінні сірки, при розварюванні й горінні природніх сульфідів /колчеданів, блисків і т.д./ при редукції сульфатної кислоти металами або вугіллям, при розкладі сульфітів мінеральними кислотами:

$$2H_2SO_4 \mid Cu \;\Big|\; \begin{matrix} SO_2 \\ CuSO_4 \\ 2H_2O \end{matrix}; \qquad 2H_2SO_4 \mid C \;\Big|\; \begin{matrix} 2SO_2 \\ CO_2 \\ 2H_2O \end{matrix}; \qquad Na_2SO_3 \mid H_2SO_4 \;\Big|\; \begin{matrix} Na_2SO_4 \\ SO_2 \\ H_2O \end{matrix}.$$

Сульфодіоксід є безбарвний задушливого запаху газ, густоти 2,26; він не підтримує горіння, поглинається водою, що при 20° розчиняє 40 обсягів SO_2, легко скраплюється сумішком льоду й звичайної солі; плинний сірковий ангидрід теж безбарвний, кипить при - 8° й від сильного охолодження переходить у твердий стан.

Водний розчин SO_2 можна вважати за розчин сульфітної кислоти, ангидрідом якої він є.

Сульфітна кислота реагує кисло, забарвлюючи на червоно лякмусову бібулу й має сильно редуктивну природу, подібно до свого ангидріду; при реакції вона оксідується до сульфатної кислоти; оксідація відбувається вже при вільному приступі повітря, припиняючись від додання спірту /від'ємний каталізатор/.

Вона швидко оксідується також бромом, йодом, луговим розчином манганового гидроксіду й иншими оксідаторами:

$$H_2SO_3 + J_2 + H_2O = H_2SO_4 + 2HJ.$$

Сульфітна кислота може бути також зредукована, напр. воднем *in statu nascendi*, до сірководня:

$$H_2SO_3 + 6H = H_2S + 3H_2O$$

H_2SO_3 є двонасиченою й творить два ряди солів: нормальні - сульфіти й кислі - бісульфіти, напр. Na_2SO_3 та $NaHSO_3$.

Водяні розчини сульфітів вже легко оксідуються киснем повітря:

$$2Na_2SO_3 + O_2 = 2Na_2SO_4.$$

Реакція прискорюється в присутности солів мангану й міді та, навпаки, припиняється від спірту.

Мінеральні кислоти роскладають сульфіти, напр. алкалійні сульфіти роскладає вже оцтова кислота:

$$Na_2SO_3 + 2CH_3COOH = 2CH_3COONa + H_2SO_3.$$

Сульфодіоксід вживається перш за все для вироби сульфатної кислоти, далі для білення шовків, соломи й тканин у тих випадках, коли не можна вживати хлору; білильний процес викликається з одного боку редукцією органічної фарби, а з другого - утворенням сульфітною кислотою з де-якими фарбами безбарвних сполучень; його вживають також для дезінфекції, для вироби льоду, для гашення вогню, для сульфації цукрових соків і для дезінфекції бочок з під вина та пива, бо SO_2 припиняє ріст плісіні, то-що.

Гидросульфітна-$H_2S_2O_4$ й сульфоксілова-H_2SO_2-кислоти.

Гидросульфітна кислота повстає при росчиненні цінку в сульфітній кислоті як цінкумгидросульфід, при чому реакція проходить без виділення водня:

$$Zn + 2H_2SO_3 = ZnS_2O_4 + 2H_2O;$$

цінкова сіль переробляється в натріумгидросульфіт —

$$Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O.$$

Водний росчин гидросульфіту легко оксідується киснем повітря в кислий сульфіт і сульфат:

$$Na_2S_2O_4 + 2H_2O + O_2 = NaHSO_4 + NaHSO_3.$$

Сама кислота ціниться своїми сільно-редуктивними властивостями; соли міді, ртути, срібла, золота редукує в росчинах до металів, феррісоли редукує до ферросолів, росчин Йоду - до йодоводню, відбарвлює багато орґаничних фарб і сполучається з ними в безбарвні нетрівкі сполучення; тому ці соли - гидросульфіти-вживаються в барвярстві і фарбарстві, при виробі індіґо, то-що.

По Бінце гидросульфітну кислоту можна вважати за сумішок сульфодіоксіду з сульфоксіловою кислотою:

$$H_2SO_2 \text{ або } H-S\overset{O}{=}OH$$

Остання невідома у вільному стані, та навіть у формі соли, а лише в сполученнях з альдегидами.

Коли напр., формальдегид /альдегид форміатної кислоти/ реагує з водним росчином натріумгидросульфіту, то повстає натрієвий формальдегид - сульфоксілат

$$NaHSO_2 + CH_2O + H_2O,$$

конституція якого ще досі докладно невідома.

Продають його в кристалах під назвою ронґаліту, яко міцного редуктора орґаничних сполучень; вживається

в друкарстві.

Сульфотріоксід-SO_3.

Сульфотріоксід /сірчаний ангидрід/ утворюється напр., при розкладі де-яких сульфатів:

$$Fe_2(SO_4)_3 = 3SO_3 + Fe_2O_3,$$

при горінні алкалійних пиросульфатів:

$$Na_2S_2O_7 = SO_3 + Na_2SO_4,$$

або при нагріванні пиросульфатної кислоти:

$$H_2S_2O_7 = SO_3 + H_2SO_4.$$

SO_3 - безбарвний олійоватий плин, що при охолоджуванні твердіє в безбарвні призми, з точкою топлення + 14,8°; на повітрі дуже димить і поглинає вохкість. З водою він сполучається надібно з виділенням значної кількости тепла, через що треба його додавати до води дуже обережно й малими порціями.

При змішуванні сульфотріоксіду з водою утворюються гидрати, що звуться сульфатними кислотами:

$2SO_3 + H_2O = H_2S_2O_7$ - пиросульфатна кислота

$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$ - сульфатне

$SO_3 + H_2O = H_2SO_4 \cdot H_2O$ - дігидрат

$SO_3 + 3H_2O = H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ - трігидрат

$SO_3 + 5H_2O = H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ - пентагидрат

} або моногидрат, дігидрат і тетрагидрат сульфатної кислоти.

Сульфотриоксід відомий у двох модіфікаціях. Перша - α - є на холоді кристаличним подібним до льоду тілом топиться при 17,7° й кипить при 46°. Друга модіфікація - β творить ніжні, шовково-блискучі голочки, не топиться, а сублімується.

Модіфікація α повільно переходить у модіфікацію β.

Сульфатна кислота-H_2SO_4.

Вільна сульфатна /сірчана/ кислота знаходиться в де-яких гарячих джерелах Нової Гренади, Теннесі й на Яві, де повстає при діянні перегрітої водяної пари на ферросульфат. Одне з джерел східнього Техасу має на 1 літр 5,3 гр. кислоти.

Значно більше поширені запаси сірчаної кислоти маємо в її солях, як сульфати калія, магнезія, кальція, барія й т.д.

Сульфатна кислота повстає при росчиненні у воді свого ангидріду - SO_3 , при оксідації сульфітної кислоти киснем повітря, а також і при нагріванні сірки з азотною кислотою.

Техничне вироба сульфатної кислоти провадиться двома способами:

по першому способу сульфодіоксід окислюється киснем повітря, в присутности води, на сульфатну кислоту за співучасти кисневих сполучень, що впливають каталітично.

По другому способу сульфодіоксід, при участи порової плятини, переводиться киснем повітря в сульфотріоксід а після, сульфатною кислотою, в димучу сульфатну кислоту. ($H_2SO_4 + SO_3$)

Перший спосіб вироби сульфатної кислоти, т.з. камерний /рис. 15/, поділяється на три стадії: а/ одержан-



Рис. 15.

ня сульфодіоксіду, б/його оксідація, в/ концентрація виробленої сульфатної кислоти.

Для вироби сульфодіоксіду вживається піріт - FeS_2 що в печах спеціальної конструкції спалюється на ферріоксід і сульфодіоксід:

$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2.$$

Утворений ангидрід, змішаний з повітрям, вступає до порожніх "порохових" камер B_1, B_2, B_3 , де залишаються захоплені ним тверді часточки, й разом з цим газ охолоджується до 60-80°.

Для перетворення сульфодіоксіду в сульфатну кислоту служить спорудження, що складається т.з. Гловерової вежі, оливяних камер і Гай-Люсакової вежі.

Гарячі гази, що мають до 7% сульфодіоксіду, йдуть вниз до Гловерової вежі C , яка обмурована вогнетривалим камінням. До вежі притікає зверху нітрозіл - суль-

фатна кислота, яка тут розкладається, й камерна кислота, що концентрується гарячими газами; сюди також пускається нітратна кислота, потрібна для оксідації сульфодіоксіду.

SO_2, змішаний з оксідами азоту, утвореними при розкладі нітрозіл - сульфатної кислоти та нітратної кислоти, йде через оливяні рурки до камер D_1, D_2, D_3, обсягом до 4-5000 м³. Стіни цих камер обкладені оливяною бляхою, що мало реагує з кислотою.

До перших двох камер пускається з котлів гаряча пара, й у них SO_2 оксідується на сульфатну кислоту при допомозі кисня повітря.

До третьої камери не пускають пари, й там сушаться та охолоджуються ті гази, що йдуть з перших двох камер, раніш ніж увійти до Гай-Люсакової вежі.

Утворена в камері сульфатна кислота дрібними краплями спадає на дно камер, звідки в міру потреби випускається. Ця кислота зветься камерною, має концентрацію до 60%, густоту 1,5 або 50° Be', через що зветься також п'ятидесяти ступневою; - її вживають для вироби суперфосфату й амоніумсульфату.

Реакції, що відбуваються в камерах є досить складні й з'ясовують їх ріжно; по Люнге напр. так:

з сульфодіоксіду й нітратної кислоти утворюється перш за все нітрозіл - сульфатна кислота:

$$O=NOSO_2.OH$$ по реакції

$$SO_2 + HNO_3 = ONO.SO_3H.$$

Під впливом водяної пари в камерах нітрозіл-сульфатна кислота розкладається, при чому повстає нітрітна й сульфатна кислота:

$$ONO.SO_3H + H_2O = H_2SO_4 + HNO_2.$$

Пара нітрітної кислоти дає з сульфодіоксідом і киснем повітря знову нітрозіл - сульфатну кислоту:

$$2HNO_2 + O_2 + 2SO_2 = 2ONO.SO_3H,$$

що знову розкладається водяною парою, й так реакція йде без кінця.

По Рашіґу з SO_2 та HNO_3 повстає нітросульфокислота - $HO(NO)SO_3H$: $2HNO_2 + SO_2 = HO(NO)SO_3H + NO_2$

що розкладається водяною парою на сульфатну кислоту й нітроксід, який киснем повітря перетворюється в нітрітну кислоту $4NO + 2H_2O + O_2 = 4HNO_2$.

Рейнольд і Тайлор вважають, що в камерах при нормальному перебігу реакції не утворюється жадне сполучення оксідів азоту з сульфатною кислотою, але нітродіоксід в присутности води окислює сульфодіоксід, при чому утворений нітроксід дає з киснем повітря знову нітродіоксід

..о рівнаннях:

$$NO_2 + H_2O + SO_2 = H_2SO_4 + NO.$$

$$2NO + O_2 = 2NO_2.$$

Незалежно від перебігу реакції в камерах, є відомо, що оксіди азоту переносять кисень з повітря до сульфітної кислоти по рівнанню:

$$2H_2SO_3 + O_2 = 2H_2SO_4.$$

Камерна кислота концентрується в оливяних або крем'яних посудинах О через підогрівання гарячими газами, що йдуть з печі до камер, й зветься "казановою", вона має до 80% й густоту 1,7 або 60° Be' /шестидесяти ступнева кислота/.

Крім того иншим ще способом згущається кислота в Джаярових вежах, наповнених лавою. Кислота стікає згори, а проти неї йдуть гарячі гази, здобуті при спалюванні коксу.

Гази, що йдуть із камер і мають у собі кисневі сполучення азоту, пропускають через Гай-Люсакову вежу /Е/ - ціліндрічну будову з оливяної бляхи, наповнену глиняними рурками, по яких стікає згущена кислота. Оксіди азоту, що знаходяться у газах, поглинаються цією кислотою, й повстає нітровіл - сульфатна кислота:

$$\begin{array}{r|l} 2H_2SO_4 & 2ONO.SO_3H \\ NO & H_2O \\ NO_2 & \end{array}$$

Разом з камерною кислотою її проводять до Гловерової вежі, що знаходиться між печами з колчеданом і першою оливяною камерою. Сульфодіоксід з колчеданових печей та вода, випарована з камерної кислоти розкладають нітровіл - сульфатну кислоту:

$$\begin{array}{r|l} 2ONO.SO_3H & 3H_2SO_4 \\ SO_2 & 2NO \\ 2H_2O & \end{array}$$

Звільнені оксіди азоту з Гловерової вежі йдуть з рештою газів до оливяних камер, де знову беруть участь у реакції. Таким способом при реакції зужитковується лише незначна кількість нітратної кислоти, що поповнюється з Гловерової вежі.

Згущена в казанах до 80% й камерна кислота пускаються вже на продаж, але для певних завдань кислоту концентрують далі в платинових, шкляних або залізних посудинах ; сконцентрована в такий спосіб кислота зветься

англійською сульфатною кислотою, має 92-98% H_2SO_4 й густота її виносить I,83 або 66% Bé.

Останній препарат буває занечищений малою кількістю сульфату олива, нітровіл - сульфатної кислоти й арсентріоксіду.

По новішому способу сульфатна кислота концентрується в крем'яних посудинах, поставлених одна над одною, стікаючи з однієї посудини до другої. Цим способом можна сконцентрувати за годину I0.000 клгр. кислоти.

Чиста сульфатка кислота, що має в собі лише до I,5% води, одержується дестіляцією англійської кислоти в шкляних ретортах; перша третина дестіляту збірається окремо; слідуючі частки - вже чиста кислота.

Инший спосіб вироби сульфатної кислоти є Вінклерів або контактний; він полягає в тому, що суміш сільфодіоксіду й кисня пускається до спеціально влаштованих руркових камер /рис.I6/ через платиновий азбест; в цьому випадку не треба ані нітратної кислоти, ані олив'яних камер. Спорошкована плятина чинить як каталізатор.

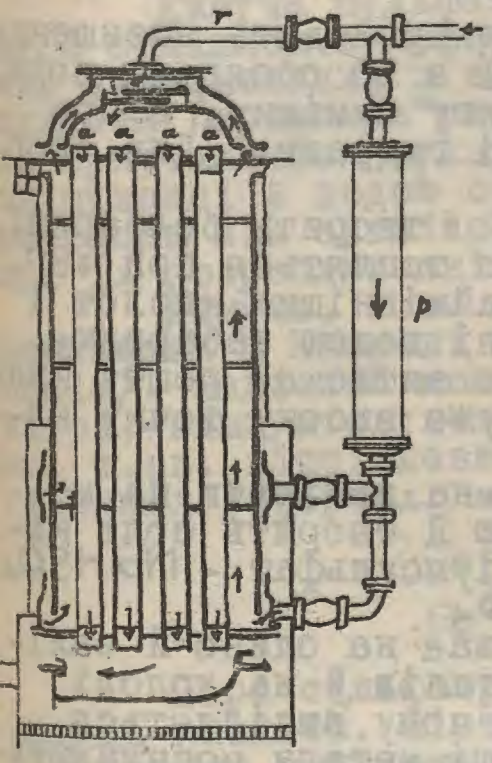


Рис.I6.

SO_2, одержаний при пропіканні колчеданів, пропускається через фільтри наповнені залізним шлаком, щоб звільнити його від ріжних летючих сполучень арсену і бісмуту, що "отруюють" каталізатор. Потім сульфодіоксід вступає в перегрівач p до вузьких рурок α, наповнених плятинованим азбестом. Тут він сполучається з киснем повітря, при виділенні тепла, в сульфотріоксід. Теплота реакції в 400-450° регулюється пропусканням холодних газів руркою γ.

Гаряча пара сульфотріоксіду охолоджується й провадиться в конденсатор, ц.т. вежу, до якої притікає концентрована сульфатна кислота. Там сульфотріоксід охолоджується далі, вгущується й сполучається з сульфатною кислотою в пиросульфатну чи димучу сульфатну кислоту $H_2S_2O_7$ /Нордгаузеновська або чеська кислота/:

$$H_2SO_4 + SO_3 = H_2S_2O_7.$$

З пиросульфатної кислоти, змішуванням її з сульфатною одержується звичайна кислота:

$$H_2S_2O_7 + H_2SO_4 \cdot H_2O = 3H_2SO_4.$$

Чиста сульфатна кислота є безбарвний тяжкий, оліюватий без запаху плин, майже вдвічі тяжчий за воду, D = I,84 при I5°C. Її можна дестілювати, вона кипить при 338°,

при чому частково розкладається на свій ангидрид і воду /цілковито при 416°/; але при охолоджуванні кислота зно реґенерується.

Коли розроплену сульфатну кислоту підогріти, то спершу випаровується вода, кислота уконцентровується й нарешті при 338° починає кипіти й віддестільовується сумішок з 98,7% сульфатної кислоти з 1,3% води.

При охолоджуванні концентрованої кислоти під 0°, повстають кристали чистої кислоти, що топиться при 10°С. Вона жадібно поглинає воду, й тому її можна вживати до висушування газів або замкнутого простору. Від органичних сполучень вона забірає воду й звуглює їх.

З водою змішується в довільних відношеннях, при чому значно підвищується температура, через що сульфатну кислоту треба приливати до води /а не навпаки/ тонким струмком; коли ж лити воду до сульфатної кислоти, то відбувається остільки раптове й високе піднесення температури, що вода закіпає й разом з кислотою розбризкується, а часто й вибухає.

При змішуванні кислоти з водою проходить зменшення обсягу: 50 обсягів кислоти, змішаної з 50 обсягами води дадуть після охолоджування 97,1 обсягу сумішку, й при цьому повстають ріжні вже розглянуті гидрати. /Див. стор 91/.

ДИГИДРАТ $H_2SO_4.H_2O$ (SO_3+H_2O) творить безбарвні шостигранні призми, густоти 1,95, що топляться при +8°.

Сульфатна кислота є одною з найміцніших кислот і навіть при тисячекратному розропленні водою забарвлює червону лякмусову бібулу; вона легко витискає решту кислот з їхніх сполучень, понеже має дуже високу точку кипіння.

Має два атоми водня, що їх можна замінити на метали, а тому є двонасиченою кислотою й творить соли кислі та нормальні, напр. кислий натріумсульфат - $NaHSO_4$ й нормальний натріумсульфат - Na_2SO_4.

Концентрована кислота не впливає на оливо й залізо; розроплена - росчиняє багато металів й на холоді, як напр., цінк, залізо, маґній, при чому виділяється водень; але на оливо не впливає. Інші метали росчиняються лише в теплій сульфатній кислоті, як напр. цина, алюміній, мідь, ртуть, срібло, при чому утворені сульфати є в більшости росчинні в концентрованій сульфатній кислоті.

При нагріванні з міддю або зі сріблом сульфатна кислота редукується до сульфодіоксіду, напр.:

$$2H_2SO_4 + Cu = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O \text{ *)}$$

---

x/ Або по Оствальду реакція проходить так:

$$Cu + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2.$$
$$H_2 + H_2SO_4 = 2H_2O + SO_2.$$

Прим. Ред.

Сірководень за тепла теж редукує сульфатну кислоту, через що концентрованої сульфатної кислоти вживається для просушування сірководня. Металевим цинком можна сульфатну кислоту вредукувати аж до сірководня:

$$5H_2SO_4 + 4Zn = 4ZnSO_4 + H_2S + 4H_2O.$$

Сульфатна кислота йде на продаж у залізних посудинах; вона вживається для виробки соди, різних сульфатів, хлору, соляної й нітратної кислоти, угноєнь, крохмального цукру, в фарбярстві, при виробі вибухових матеріалів і т.п.

Концентрована сульфатна кислота змішується з сульфотріоксідом у довільних відношеннях, при чому повстають різні сполучення, з яких найвідомішою є пиросульфатна кислота - $H_2S_2O_7$; остання утворюється при змішуванні однакової кількости молекул сульфатної кислоти й сульфотріоксіду; при охолодженні кристалізується призматично й топиться при 35°

Димуча сульфатна кислота, що знаходиться в продажу, є сумішком сульфотріоксіду й сульфатної кислоти в різних відношеннях; в залежности від цього вона буває або плинною /продажна"олія"/ або твердою, й ця остання зветься кристаличною сульфатною кислотою чи ангидрідом; при змішуванні з водою обидві кислоти розвивають значно більше тепла ніж англійська сульфатна кислота, й через це при їх розроплюванні треба більшої обережности.

Димуча, т.зв. чеська, сульфатна кислота, раніш вироблялася в Казневі коло Пільзня та в Нордгаузені /Саксонія/. Залізний колчедан залишався оксідуватися на повітрі, вилуктовувся водою, відпарювався насухо, а рештка, т.зв. вітріолевий камінь, пропікалася в спеціальних глиняних ретортах:

$$2FeSO_4 + O = Fe_2S_2O_9 ;$$

$$Fe_2S_2O_9 = Fe_2O_3 + 2SO_3 ;$$

Пара сульфотріоксіду збіралася до англійської сульфатної кислоти. Зісталий у ретортах ферріоксід вживався під назвою колькотари як червона фарба.

Тепер димуча сульфатна кислота виробляється майже виключно контактним способом Вінклера.

ПЕРСУЛЬФАТНА КИСЛОТА-$H_2S_2O_8$.

Персульфатна кислота виробляється впливом електричного току на концентровану сульфатну кислоту. Вона легко розщеплюється на кислоту сульфатну й кисень.

З росчину алкалійних йодидів персульфатна кислота звільняє йод лише поволі, але від подібної в реакції пероксіду водня відрізняється тим, що не редукує росчину манган-гидроксіду.

Тверда персульфатна кислота, утворена сінтетично, творить безбарвні кристали, тривкі й при довшому переховуванні. Вода розщеплює її на кислоту сульфатну й Карову - H_2SO_5.

Солі персульфатної кислоти в твердому стані досить тривкі, а при нагріванні розщеплюються на нормальні сульфати, сульфотріоксід і кисень, напр.

$$Na_2S_2O_8 = Na_2SO_4 + SO_3 + O.$$

Взагалі вони є росчинні у воді /також і баріумперсульфат/. В росчині розкладаються: на холоді - повільно, в теплі- швидче, виділяючи кисень, напр.

$$K_2S_2O_8 + H_2O = 2KHSO_4 + O;$$

$$BaS_2O_8 + H_2O = BaSO_4 + H_2SO_4 + O;$$

Через це їх уживають /особливо $(NH_4)_2S_2O_8$ та $K_2S_2O_8$/ як сильних оксідаторів.

З галоґенних солів персульфатна кислота звільняє відповідний галоїд, ферросоли переводить у феррісоли, з багатьох металевих солів, напр. з солів мангану, вилучає вищі гидроксіди, в алкалійному оточенні переводить хромі-сполучення /Cr_2O_3, $CrCl_3$, $Cr_2(SO_4)_2$/ в хромати /CrO_3-H_2CrO_4/ і т.д.

Сульфомоноперкислота /кислота Caro/ - H_2SO_5.

Карова кислота - H_2SO_5, названа так по винахіднику її, утворюється коли каліумперсульфат росчиняти на холоді в концентрованій сульфатній кислоті й розропити знову водою; ще инакше її можна одержати додаванням 5% росчину H_2O_2 до 5-кратного обсягу сульфатної кислоти при сталому охолоджуванні.

Росчин її у воді раптово розкладається на сульфатну кислоту й пероксід водня.

Від пероксіду водня вона відріжняється тим, що в розропленому росчині відбарвлює каліумперманґанат, а від сульфатної кислоти відріжняється тим, що з підкисленого росчину каліумйодіду вилучає йод.

У твердому стані сульфомоноперкислота одержується при діянні безводного пероксіду водня на сульфотріоксід:

$$H_2O_2 + SO_3 = H_2SO_5$$

Вона творить безбарвні голочки, що топляться при 45° й на вожкому повітрі віддає кисень.

Тіосульфатна кислота - $H_2S_2O_3$.

У вільному стані тіосульфатна кислота невідома, бо при звільненні зі сполучень зараз же розкладається.

Соли її звуться тіосульфатами або гипосульфітами. Вони утворюються при нагріванні розчинів сульфітів з сірковим цвітом, або при пропусканні сульфодіоксіду через розчин сульфіду:

$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3.$$

$$2Na_2S + 3SO_2 = 2NaS_2O_3 + S.$$

Структура тіосульфатів найкраще виявляється в реакції межі натріумсульфітом,, натріумсульфідом і йодом:

$$NaO_3SNa + NaSNa + J_2 = NaO_3S.SNa + 2NaJ.$$

Коли розчини тіосульфатів підкислювати, то тіосульфатна кислота звільняється й зараз же роспадається на сірковий газ і сірку /плин мутніє/:

$$Na_2S_2O_3 + 2HCl = H_2S_2O_3 + 2NaCl \downarrow$$

$$H_2S_2O_3 = SO_2 + S + H_2O;$$

Коли в розчині є сіль важкого металу, напр. сіль міді, то повстає сульфід металу й сульфатна кислота:

$$CuSO_4 + Na_2S_2O_3 + H_2O = CuS + Na_2SO_4 + H_2SO_4.$$

Тіосульфати алкалійних металів розчиняються у воді; тіосульфати решти металів або трудно або зовсім не розчиняються. Відомі лише нормальні тіосульфати; кислих досі ще не утворено.

Різні оксідатори, як напр. хлор, нітратна кислота й т.п. переводять розчини тіосульфатів у сульфати:

$$Na_2S_2O_3 + Cl_2 + H_2O = Na_2SO_4 + S + 2HCl.$$

Зазначена властивість використовується для зищення слідів хлору, що залишається в тканинах після білення; тому натріумтіосульфат /або гипосульфіт/ що вживається для цієї мети, зветься антіхлором.

При реакції йоду на алкалійний тіосульфат повстає квантітативно йодід і тетратіонат:

$$Na_2S_2O_3 + J_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaJ.$$

Цієї реакції вживається в аналітичній хемії для встановлення присутности йоду та його сполучень.

Розчини алкалійних тіосульфатів розчиняють галогенні соли срібла /$AgCl, AgBr, AgJ$/; в арґентумхлориду повстає розчинний у воді $Na_4Ag_2(S_2O_3)_3$

На цій властивости засновується у фотоґрафії зак-

ріплення негативів, після проявлення. Реакція проходить по рівнанню:

$$NaO_3S.SNa + AgBr = NaO_3S.SAg + NaBr.$$

і утворений натріум-арґентумтіосульфат вимивається зі світочулої плитки водою.

Дісульфотріоксід - S_2O_3

Коли надмір сіркового цвіту внести до чистого сульфотріоксіду, то сумішок загусне в ясно-зелену річевину; вона має в складі дісульфотріоксід - S_2O_3 /або сульфосесквіоксід/; зазначене сполучення при звичайній температурі розкладається помалу, а понад 50° швидче - на сірку й сульфодіоксід:

$$2S_2O_3 = 3SO_2 + S.$$

Вода розкладає S_2O_3 на аморфну сірку, сульфодіоксід і сульфатну кислоту:

$$2S_2O_3 + H_2O = S + 2SO_2 + H_2SO_4.$$

Докладно невідомо чи дісульфотріоксід є ординарне сполучення; скорше можливо, що це лише росчин сірки в сульфотріоксіді. Вживається його для вироби де-яких сіркових фарб.

Політіонові кислоти.

ДІТІОНОВА КИСЛОТА - $H_2S_2O_6$ або $HO_3S.SO_3H$ відома лише в солях; вона походить з сульфатної кислоти й вищих оксідів важких металів, напр. маґанпероксіду; з сульфатної кислоти може утворитися також, при реакції її з калієумперманґанатом в підкисленому росчині, а також і з алкалійного тіосульфату під впливом пероксіду водня.

Соли дітіонової кислоти росчинні у воді але при нагріванні понад 100° віддають сульфодіоксід, залишаючи сульфат:

$$Na_2S_2O_4 = Na_2SO_4 + SO_2$$

Вищі кислоти: ТРІТІОНОВА - $H_2S_3O_6$, ТЕТРАТІОНОВА - $H_2S_4O_6$, ПЕНТАТІОНОВА - $H_2S_5O_6$ і можливо ГЕКСАТІОНОВА - $H_2S_6O_6$ - повстають через насичення водного росчину сульфітної кислоти сірководнем на холоді й без приступу світла /Вакенродерів плин/.

КАЛІУМТРІТІОНАТ - $K_2S_3O_6$ - утворюється при повільному відпарюванні росчину тіосульфату й калієумсульфіту; а КАЛІУМТЕТРАТІОНАТ - $K_2S_4O_6$ - при реакції йоду на калієумтіосульфат.

Всі соли зазначених кислот при окисленні роспадаються на сульфодіоксід, сульфат і аморфну сірку.

Сірководень - H_2S.

У природі сірководень зустрічається в де-яких мінеральних, т.з. сіркових водах. /Піштяни, Дахи в Ч.С.Р. та у вулканичних газах; повстає також при гнитті органічних сполучень, що мають у складі сірку, при редукції кальціумсульфату, при целюлозній ферментації.

Сірководень можна одержати, пропускаючи сіркову пару через розварені порозні тіла, напр. пемзу, а також коли сірка стикається з воднем in statu nascendi, напр. реакцією водня на розварені сульфіди, або при розкладі сульфідів металів кислотами.

У мінеральних водах сірководень утворюється редукцією кальціумсульфату до сульфіду й наступним розкладом сульфіду карбоніумдіоксідом:

$$CaS + H_2O + CO_2 = CaCO_3 + H_2S.$$

В лабораторіях сірководень одержують звичайно розкладом сульфіду заліза сульфатною або соляною кислотою:

$$FeS + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S.$$

Оскільки продажний сульфід має має в собі залізо не цілком сполучене з сіркою, то повстає також і трохи водня.

Коли ж треба одержати сірководень цілком чистий, то розкладають баріумсульфід соляною кислотою[x].

Сірководень-безбарвний прозорий газ, $\rho = 1{,}19$, неприємного запаху гнилих яєць; цей запах відчувається навіть при розведенні 1 : 100.000; H_2S дуже шкідливий і вдихання його викликає отруєння. При запалюванні він згорає блакитним полум'ям на сульфодіоксід і воду; при обмеженому приступі повітря згорає лише водень і відщеплюється сірка.

Тисненням коло 16 атм. його можна скраплити при звичайній температурі, а низьким охолодженням - стужити в безбарвне кристаличне тіло, що топиться при -91°.

У воді сірководень росчиняється; при звичайній температурі 1 обсяг води поглинає 3 обсяги сірководня; водний росчин його зветься сірководневою водою й має запах H_2S.

Сірководень газ несталий й оксідаторами легко розкладається на воду й сірку.

Сірководнева вода на повітрі мутніє від випавшої з неї сірки, а тому її треба переховувати в закритих посудинах і в темному місці. Хлор, бром, йод, нітратна кислота розкладають сірководень уравз; також - SO_2 і тоді вилучається сірка: $SO_2 + 2H_2S = 3S + 2H_2O$.

Ця властивість використовується для видалення сірководня з повітря, напр. у подвалах, криницях і т.д. До-

---

x) $BaS + 2HCl + 2H_2O = BaCl_2 + 2H_2O + H_2S$.

Прим. Ред.

сить у такому просторі спалити трохи сірки.

Сірководень легко оксідується й тому діє редукційно: $2FeCl_3 + H_2S = 2FeCl_2 + 2HCl + S$.

Він має слабкі кислотні властивости; водний росчин його забарвлює на-червоно синій лякмусовий папір. З багатьма металами й металевими оксідами - утворює сульфіди; срібло, оливо й мідь від нього чорніють, вкриваючись сугою сульфіду.

Відомі сульфіди нормальні, напр. Na_2S й кислі, чи сульфогидрати, напр. $NaHS$; у воді росчиняються лише сульфіди алкалійних та луговато-земельних металів.

Багато сульфідів, що повстають при реакціях сірководня з металевими солями, не росчиняються у воді, а де-які навіть і в кислотах, і тому вони випадають з росчинів. Вони бувають ріжного забарвлення: сульфід антімону - оранжевий, сульфід кадму - жовтий, PbS /олива/ - чорний, ZnS /цінку/ - білий.

Зазначена ріжнобарвність використовується в аналітичній хемії для знаходження окремих металів, а також і сірководня; напр. бібула, змочена оливяним ацетатом забарвлюється сірководнем аж до чорного кольору.

Росчин сульфідів і гидросульфідів /сульфогидратів/ утворюється при реакціях сірководня на росчини відповідних кислотних сполучень або гидроксідів металів.

Коли напр., росчин натріумгидроксіду наситити сірководнем, то повстане росчин натріумгидросульфіду, але коли до нього додати знов стільки ж $NaOH$, скільки його було переведено в гидросульфід, то повстане сульфід:

$$NaOH + H_2S = NaSH + H_2O$$

$$NaSH + NaOH = Na_2S + H_2O.$$

Поруч з сульфідами, що виводяться від сірководня, відомі також сульфіди багатші сіркою, т.з. полісульфіди, напр. Na_2S_2, Na_2S_3, Na_2S_4 . Від звичайних сульфідів вони відріжняються тим, що кислоти виділяють з них поруч сірководня й сірку:

$$Na_2S + 2HCl = H_2S + 2NaCl;$$

$$Na_2S_3 + 2HCl = H_2S + 2S + 2NaCl;$$

Вилучена в такий спосіб дрібно-спорошкована сірка зветься сірковим молоком.

Полісульфіди повстають від стоплювання сульфідів з сіркою; вони утворюються також в росчинах алкалійних сульфідів з додачею сірки, або самовільно, при довшому вистоюванні їх на повітрі.

Сірка й галогени.

З хлором сірка дає хлорид складу S_2Cl_2 /сульфохлорид/, що утворюється при пропусканні сухого хлору через сірковий цвіт.

Це червонувато-жовтий, оліюватий плин, густоти 1,7, задушливого й гострого запаху, на повітрі димучий; він кипить при 139°. Вода розкладає його на хлороводень, сульфодіоксид і сірку*).

S_2Cl_2 легко розчиняє сірку, його вживається для вулканізації каучуку.

Від дальшої реакції хлору на сульфохлорид утворюється діхлорид сірки /сульфодіхлорид/ й нарешті тетрахлорид - SCl_4 ; це руді плини. Можливо, що сульфодіхлорид є сумішком монохлориду з тетрахлоридом.

З бромом сірка утворює бромід - S_2Br_2, червоний плин, з йодом - йодиди - SJ_2 і SJ_5

Сульфофлюорид - SF_6 - безбарвний газ без смаку й без запаху.

Відомі також: тіонілхлорид - $SOCl_2$ - безбарвний плин густоти 1,67, що дуже зломлює світло й має задушливий запах; хлоросульфонова кислота HSO_3Cl - безбарвний плин і сульфурилхлорид - SO_2Cl_2 - безбарвний, дуже димучий плин.

Тіонілхлорид і сульфурилхлорид вживаються в органічній хемії як чинники, що забірають воду; тіонілхлорид для введення групи SO /тіоніл/ до сполучень бензолового ряду, а хлоросульфонова кислота - для сульфонування органічних сполучень.

Сірка й азот.

Коли через розчин сульфохлориду - S_2Cl_2 - в бензолі пропускати сухий газовий аміняк і охолоджувати суміш льодом, то поруч амоніумхлориду й сірки повстає нітросульфід /сульфід азоту/ складу - N_4S_4.

Це жовточервоні голочки або призмочки, що топляться при 178°, при 207° від удару або тертя вибухають і розщеплюються на азот і сірку.

Структурний взір цього сполучення є правдоподібно такий:

$$N\equiv S-N=S=N-S\equiv N$$
$$\parallel$$
$$S$$

При нагріванні його з CS_2 до 100° під тисненням поруч полірода̀ну утворюється також нітропентасульфід:

$$N_4S_4 + 2CS_2 = 2CNS + S + N_2S_5.$$

Це - темночервоний оліюватий плин, що при охолод

*) $2S_2Cl_2 + 2H_2O = SO_2 + 3S + 4Cl$ Прим. Ред.

жуванні застигає в кристали, подібні до йоду; топиться при +10; при звичайній температурі нітропентасульфід розкладається поволі на азот, сірку й нітросульфід, а при нагріванні злегка вибухає.

Реагуючи натріумнітритом на частково зневтралізований розчин кислого натріумсульфіту та охолоджуючи все льодом, одержують натріумнітрілосульфонат:

$$3NaHSO_3 + NaNO_2 = NaOH + H_2O + N\equiv(SO_3Na)_3.$$

Калієва сіль цієї кислоти гидролізується підкисленою водою раніш у каліумімідодісульфонат, а після при нагріванні в кислому розчині повстає каліумамідосульфонат і кислий каліумсульфат:

$$H\equiv(SO_3K)_3 + H_2O = KHSO_4 + HN=(SO_3K)_2$$

$$HN=(SO_3K)_2 + H_2O = KHSO_4 + H_2N.SO_3K.$$

Вільна амідосульфонова кислота H_2N-SO_3H є дуже стала, добре кристалізується й не гигроскопична.

Селен, Se - 79·2.

Селен мало розповсюджений первень; в малій кількости знаходиться він у мідяних і залізних колчеданах й одержується при переробці залізного колчедану камерним способом у порохових камерах, а також у рештках, що вилучають в сульфатної кислоти /випущених в ґловерової вежі/. Його об'явив Берцеліус р. 1817.

Крім того селен супроводить вулканичну сірку, головно на Ліпарських островах, і творить основний складник мінералу крукезіту -$(Cu_2Tl_2Ag)_2Se$ та евкаїріту-$(Cu,Ag)_2Se$

Подібно до сірки селен утворює де-кілька модіфікацій: 1/ кристаличний селен - рудочервоний, густоти 4-4,5; 2/ сірий кристаличний /або металевий/, густоти 4,8, що утворюється від нагрівання аморфного селену до 90°; він проводить електричний ток, чим ріжниться від инших модіфікацій, топиться при 219°, не росчиняється в CS_2; 3/ аморфний шкляватий селен чорної барви, густоти 4,28; крихкий, частково росчиняється в CS_2; 4/ порошкуватий аморфний селен, червоної барви, густоти 4,28, що росчиняється в CS_2.

Селен вартий уваги тим, що під впливом світла його електропроводність значно підвищується; через це його вживають у телеґрафії для сігналізаційних пристроїв, що приводяться в чинність при найменшому освітленні /охорона перед злодіями/, а в новішій добі - в телефотоґрафії.

При високій температурі селен сполучається з воднем і дає селеноводень - H_2Se - безбарвний, непріємного запаху газ; він творить селеніди нормальні й кислі.

З галоґенами селен дає моно - і тетра-хлоріди:

$SeCl_2$ й $SeCl_4$; з киснем - діоксид SeO_2 , селенітну - H_2SeO_3 і селенатну кислоту - H_2SeO_4.

Телур, Т = 127.5.

Телур - рідкий первень; у природі він знаходиться в сполученні з золотом, сріблом, оливом, бісмутом, головно в Семигородщині, Мад'ярщині, Каліфорнії, Бразілії й на Алтаї, найчастіше як телуріди $BbTe$, Ag_2Te, $AuTe_2$ і т.д. буває иноді в сірці.

Телур має металевий блиск, крихкий $\rho = 6,0$; він буває аморфний і кристалевий; топиться при 450° й при розжаренні згорає на оксид; росчиняється в димучій сульфатній кислоті, а при розропленні водою вилучається знову.

З воднем телур дає телуроводень - H_2Te, від якого походять соли-телуріди; сполучається він також і з галоґенами, даючи хлорід - $TeCl_2$ і тетрахлорід - $TeCl_4$ й відповідні броміди та йодіди, а з флюором - тетра-й гекса - флюоріди: TeF_4 і TeF_6.

З киснем телур утворює оксіди: Телуроксід - TeO телурдіоксід - TeO_2 і телуртріоксід - TeO_3 , яким відповідають кислоти: телурітна /тел/рова/ - H_2TeO_3 , телуратна /телурна/ - H_2TeO_4 та ортотелуратна /ортотелурна/ - $H_6TeO_6 = Te(OH)_6$.

IV. Група галоґенів.

До цієї групи належать: хлор, бром, йод, флюор /фтор/; звуться ці первні галоґенами або галоїдами /солетворами/ через те, що з металами дають соли.

Хлор, Cl = 35.46.

Хлор у природі дуже поширений, але лише зв'язаний з металами. Найзвичайніше з цих сполучень є натріумхлорід, т.з. кам'яна сіль, росчинена в морській воді, в солоних джерелах, а в твердому стані поширена в покладах, як напр. у Галичині /Україна/, в Німеччині /Штасфурт/, в Чілі; крім того хлор трапляється як каліумхлорід - KCl - сільвін, каліуммаґнезіумхлорід - $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$ - карналіт, амоніумхлорід - NH_4Cl - сальміяк і т.д. В незначній кількости зустрічається він у газах вулканів.

Його відкрив р. 1774 Шеєле, підогріваючи манґанпероксід з соляною кислотою.

Одержується він так само підогріванням хлороводневої кислоти з манґанпероксідом:

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

або підогріванням сумішку натріумхлориду, сульфатної ки-

слоти й манґанпероксіду:

$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl.$$

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

На холоді хлор одержується при реакції хлороводневої кислоти на кальціумгипохлорит:

$$Ca(ClO)_2 + 4HCl = 2Cl_2 + CaCl_2 + 2H_2O.$$

Технично хлор виробляється електролізом водного росчину каліум або натріум - хлориду:

$$2KCl + 2H_2O = 2KOH + H_2 + Cl_2;$$

на від'ємнім полю виділяється каліумгидроксід, а на додатнім - хлор. При цьому, в залежности від умов, повстає також алкалійний гипохлорит /KClO / і хлорат /$KClO_3$ /.

По другому способу хлор виробляється оксідацією хлороводня киснем повітря. Суміш газового хлороводня з повітрям пропускається через порозні тіла, насичені купрісульфатом й нагріті до 400°; купріоксід, що утворюється з сульфату, служить каталізатором:

$$4HCl + O_2 = 2Cl_2 + 2H_2O.$$

Хлор - жовтозелений газ, густоти 2,49 при 0°C і 760 мм. тиснення, непридатний для дихання; змішаний з повітрям - подражнює органи дихання. Тисненням у 6 атмосфер і охолодженням до 0° його можна скраплити в жовтий плин, що при дальшому охолодженні загусає в барвні кристали.

У воді хлор росчиняється досить значно, при 20° один обсяг води поглинає 2 обсяги хлору й такий росчин зветься хлоровою водою, яка має жовто-зелене забарвлення, терпкий смак і пахне хлором. При охолодженні з хлорової води випадають жовтуваті кристали хлорогидрату - $Cl_2 8H_2O$, що від тепла роскладаються на хлор і воду.

На світлі хлорова вода роскладається на хлороводень і кисень: $2Cl_2 + 2H_2O = 4HCl + O_2$.

Продажна хлорова вода /aqua chlorata / має в своєму складі крім хлору ще й хлороводневу та гипохлоритну кислоту: $Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + ClOH$.

Гипохлорітна кислота на світлі роскладається на хлороводень і кисень, через що стара хлорова вода має в собі лише хлороводень. Тому її переховують у пляшках з рудого шкла.

Хлор сполучається безпосередньо майже з усіма первнями, иноді з виділенням тепла й світла, так, напр., у ньому горить фосфор, антімон, розжарений залізний і мідний дріт - т.п.

З киснем, азотом, вуглем і шляхетними газами хлор

безпосередньо не сполучається; в сполученнях є він одновалентний, але також п'яти - й семивалентний.

В потімку хлор не сполучається з воднем, а в розсіяному світлі сполучається повільно; на прямому сонячному або маґнієвому - сполучення відбувається враз і з вибухом.

Запалений водень продовжує горіти й у хлорі, утворюючи хлороводень.

Від де-яких вуглеводнів хлор віднімає ввесь водень і вилучає з них вуголь. Смужка фільтровальної бібули, просякнута терпентиновою олією, горить у хлорі рудим полум'ям, при чому утворюється хлороводень, і вилучається вуголь у формі дрібної саджі.

У присутности води хлор є оксідатором; так напр., він окислює сірководень на сірку, при чому, як переходний продукт, утворюється гипохлорітна кислота:

$$Cl_2 + H_2O = HCl + HClO$$

$$HClO + H_2S = HCl + H_2O + S.$$

Сульфітну кислоту хлор оксідує на сульфатну:

$$Cl_2 + H_2O + H_2SO_3 = 2HCl + H_2SO_4.$$

Хлор відбарвлює багато орґаничних барв. Білильне діяння хлору полягає, головно, в оксідації орґаничних барв киснем, що звільняється при розкладі гипохлорітної кислоти, утвореної діянням води на хлор у присутности світла.

На продаж хлор іде плинним у сталевих бомбах. Вживається його в промисловости для вироби хлорового вапна, білильних лугів, гипосульфітів, карбоніумхлориду, а в барвярстві головно для білення тканин і прядива.

ХЛОРОВОДЕНЬ - HCl.

Газовий хлороводень знайдено в де-яких вулканичних газах; в малій кількости є він також у шлунковому соці.

HCl повстає від безпосереднього сполучення хлору з воднем; одержують його розкладом хлорідів сульфатною кислотою:

$$2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl.$$

По цьому способу хлороводень одержується як побічний продукт на содових заводах, що працюють методом Леблана. Тут натріумхлорід переводиться сульфатною кислотою раніш у натріумсульфат, з якого дальшою реакцією виробляється натріумкарбонат. Утворений при реакції хлороводень йде у воду; одержаний розчин зветься соляною кислотою, що має 32% HCl й чиститься кількаразовою дес-

тіляцією.

Сирова соляна кислота має жовтий кольор, і в ній є також арсентріхлорид, сульфатна кислота й хлориди заліза.

Хлороводень одержується також спалюванням де-яких металевих хлоридів в присутности водяної пари:

$$MgCl_2 + H_2O = MgO + 2HCl.$$

Хлороводень - газ безбарвний, гострого запаху, кислого смаку, ρ = 1,26. На повітрі він дуже димить і з вохкістю повітря сполучається в хлороводневу кислоту. При звичайній температурі, й відносно малому тисненні, його можна скраплити, а більшим охолодженням перевести в безбарвну кристалеву річевину.

Хлороводень не горить і не підтримує горіння, але запалений натрій горить у ньому далі:

$$2Na + 2HCl = 2NaCl + H_2$$

Вода жадібно поглинає хлороводень, при чому плин значно нагрівається; один обсяг води при 0° поглинає 503 обсяги HCl. Приготовлена при 18° хлороводнева кислота має до 42,9% HCl і густоту = 1,212; концентрована - димить на повітрі й зветься димучою соляною кислотою.

Коли концентровану кислоту підогрівати, то HCl вилітає в малою кількістю водяної пари, й точка кипіння підноситься до 110°C /на цій точці ртуть термометру зупиняється/, й віддестільовується соляна кислота, що має лише 20,3% HCl. Ця, менш концентрована, кислота на повітрі вже не димить.

Коли розроплену соляну кислоту дестілювати, то найперш відходить водяна пара, кислота концентрується доки точка кипіння піднесеться до 110°, а потім віддестільовується продукт з 20,3% HCl.

Хлороводень має властивости однонасиченої кислоти. Коли в ньому водень замінити на метал, то повстають соли т.з. хлориди /хлораки/. При реакції хлороводня на метали виділяється водень, а при реакції на оксіди утворюється ще й вода:

$$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2;$$

$$CuO + 2HCl = CuCl_2 + H_2O;$$

Мідь, ртуть, золото й платина не росчиняються в соляній кислоті, але їхні оксіди - росчиняються.

На повітрі мідь з соляною кислотою дає купрохлорид і лише потім купріхлорид. Оливо росчиняється в горячій соляній кислоті.

Хлориди металів взагалі росчиняються у воді, нерозчинні лише аргентумхлорид - $AgCl$, меркурохлорид - Hg_2Cl, купрохлорид - $CuCl$; мало росчиняється хлорид олива - $PbCl_2$.

Хлороводень вживається для вироби хлору, хлоридів металів, то-що.

Сумішок 4-6 обсягів концентрованої соляної кислоти з I обс. концентрованої нітратної дає царську воду /aqua regia/, що росчиняє метали, нерозчинні в соляній та нітратній кислоті, зокрема золото.

Реактивність царської води полягає в оксідації соляної кислоти нітратною з утворенням вільного хлору й нітрозілхлориду:

$$HNO_3 + 3HCl \rightleftarrows 2H_2O + Cl_2 + NOCl,$$

які вже й росчиняють метали.

Нітрозілхлорід можна одержати підогріванням нітрозілсульфатної кислоти з натріумхлоридом:

$$ONO.SO_3H + NaCl = NaHSO_4 + NOCl.$$

Це жовтий газ, що при охолоджуванні дає жовто-червоний плин з точкою кипіння 5^0. Вода розкладає його на нітритну й соляну кислоту:

$$NOCl + H_2O = NO_2H + HCl.$$

Нітрозілхлорід міститься досить значною кількість в царській воді, надаючи їй червонувато-жовтого кольору.

Оксіди та оксікислоти хлору.

Хлороксід - Cl_2O -	гіпохлорітна кислота -	$HOCl$
Хлордіоксід - ClO_2 -	хлорітна "	$HClO_2$
	хлоратна "	$HClO_3$
Хлоргептоксід - Cl_2O_7 -	перхлоратна "	$HClO_4$

Хлороксід - Cl_2O.

Цей найнижчий оксід хлору повстає, коли дуже охолоджений газовий хлор пропускати через меркуріоксід:

$$2Cl + 2HgO = Cl_2O + HgCl_2.HgO$$

Cl_2O - жовто-рудий газ, що скраплюється при охолодженні і плинний кипить при $+3,8^0$; від нагрівання він розкладається на хлор і кисень:

$$2Cl_2O = 2Cl_2 + O_2 + 36 \text{ кал.}$$

Гіпохлорітна кислота - $HClO$.

Гіпохлорітна кислота утворюється при пропусканні хлору через воду, до якої додано меркуріоксіду:

$$HgO + 2Cl_2 + H_2O = 2HClO + HgCl_2,$$

а також при розкладі кальціумгіпохлориту нітратною кислотою:

$$Ca(ClO)_2 + 2HNO_3 = 2HClO + Ca(NO_3)_2.$$

Повстає також при оксідації хлорової води пероксідом водня: $Cl_2O + H_2O_2 = 2HOCl$.

Розроплена гипохлорітна кислота досить стала, а концентрована - роскладається на хлор і воду. Ця кислота дуже слабка, багато слабше ніж карбонатна; соли її - гипохлорити.

Найголовніша з них - хлорове вапно, що утворюється при пропусканні хлору через вапнове молоко, ц.т. через сумішок люсованого вапна з водою:

$$2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 = Ca(ClO)_2 + CaCl_2 + 2H_2O$$ x)

Подібно утворюються також алкалійні гипохлорити пропусканням хлору через їдкі луги:

$$2NaOH + Cl_2 = NaClO + NaCl + H_2O,$$

або ще й електролізом хлоридів, коли виділений на холоді хлор реагує з гидроксідом.

Гипохлорити вживаються як оксідатори; значну кількість органичних барв вони знищують окисленням, а тому їх вживається до вибілювання; вони вбивають мікроорганізми й тому вживаються в медицині й санітарії.

Хлордіоксід - ClO_2.

Хлордіоксід утворюється при роскладі хлоратів концентрованою сульфатною кислотою; одержують його підогріванням сумішку каліумхлорату з водною /кристаличною/ щавлевою кислотою /найвище до 60°C/. При оксідації повстає також CO_2, який розріджує хлордіоксід до такої міри, що він не може вибухнути.

Хлордіоксід є жовто-зелений газ, задушливого запаху, тяжчий за повітря, дуже несталий. При хуткому нагріванні, або при стиканні з горючими органичними речовинами, він иноді без жадної причини роспадається з вибухом.

При охолоджуванні він переходить у червоний плин, що кипить при + 10.

---

x/ Реакція утворення хлорового вапна проходить у дві стадії:

I. $2Ca(OH)_2 + Cl_2 = CaO.Ca\begin{matrix}Cl\\OCl\end{matrix} + 2H_2O$

II. $CaO.Ca\begin{matrix}Cl\\OCl\end{matrix} + 2H_2O = Ca(OH)_2 + Ca\begin{matrix}Cl\\OCl\end{matrix}.H_2O$

у водному росчині хлорове вапно реагує як суміш хлориду и гипохлориту: $2Ca\begin{matrix}Cl\\OCl\end{matrix} = Ca\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + Ca\begin{matrix}OCl\\OCl\end{matrix}$

J. Dotoček. Chemie anorganická стор. 677/. Прим. Ред.

У воді хлордіоксід розчиняється без зміни; при реакції з лугами утворює хлорат і хлорит:

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

Хлорітна кислота - $HClO_2$

Хлорітну кислоту, як і її алкалійну сіль, одержують при реакції пероксіду водня, в присутності лугу, на холодяний концентрований розчин хлордіоксіду

$$2ClO_2 + H_2O_2 + 2NaOH = 2NaClO_2 + 2H_2O + O_2.$$

Хлорітна кислота є ще слабкіша ніж гипохлорітна, але міцніша ніж вугляна. Підкислений розчин хлориту окислює йод на йодоводень і далі на йодатну /йодну/ кислоту - HJO_3.

Срібний та оливяний хлорити - $AgClO_2$ і $Pb(ClO_2)_2$ - змішані з придатними до горіння речевинами /напр. з цукром/, раптово вибухають при ударі.

Хлоратна кислота - $HClO_3$.

Хлоратна кислота одержується при окисленні гипохлорітної кислоти. Її готують таком розкладом баріумхлорату сульфатною кислотою

$$Ba(ClO_3)_2 + H_2SO_4 = 2HClO_3 + BaSO_4,$$

або флюоросілікатною; вилучений баріумсульфат /баріумфлюоросілікат/ відфільтровується, й кислота концентрується в вакуумі над сульфатною кислотою.

Це - безбарвний оліюватий плин, що має до 40% $HClO_3$; тепло розкладає хлоратну кислоту на кисень, хлор, воду й перхлоратну кислоту; вона є міцною кислотою й сильним оксідатором.

Насичений нею папір через де-який час запалюється; вона оксидує йод на йодатну кислоту, сірку - на сульфатну, відбарвлює розчин індіґо.

Розведена хлоратна кислота /що має до 5% $HClO_3$/ в дуже сталою, розчин індіґо відбарвлює лише при нагріванні, а з підкисленого розчину каліумйодіду вилучає йод повільно и не цілком.

Коли концентровану хлоратну кислоту, або алкалійний хлорат, змішати з димучою хлороводневою кислотою, то утвориться хлор і хлордіоксід. Цей сумішок, що зветься хлорідіном, є міцним оксідатором і його вживається для руйнування органичних сполучень, напр. при спробах на арсен у трупних бебехах; при розчиненні де-яких стоплив /ліґатур/ в соляній кислоті додається також каліумхлорату.

Спорошкованим алюміном або залізом хлоратна кислота редукується /в підкисленому розчині/ до соляної кислоти, а хлорати до хлоридів.

хлорати /соли хлоратної кислоти/ повстають коли головно, хлор реагує з розчинами гипохлоритів, а також при безпосереднім насиченні лугових розчинів хлором при нагріванні або, при певних умовах, електролізом натріум хлориду.

При горінні алкалійні хлорати роспадаються, виділяючи кисень й залишаючи хлорід:

$$KClO_3 = 2KCl + 3O_2.$$

Хлорати лугових земельних металів крім кисня відають і хлор, переходячи в оксіди, напр.:

$$2Ca(ClO_3)_2 = 2CaO + 2Cl_2 + 5O_2.$$

Амоніумхлорат - NH_4ClO_3 при нагріванні до 102°, а иноді й при звичайній температурі, вибухає.

Ростоплені хлорати є сильними оксідаторами; змішані з речевинами, здатними легко окислюватися /напр. з сіркою/ вони, при легкому ударі, або ростиранні навіть вибухають зі значною силою.

Хлоргептоксід - Cl_2O_7.

Хлоргептоксід - безбарвний оліюватий плин, що при запалюванні або ударі враз вибухає.

Повстає при реакції фосфорпентоксіду з безводною перхлоратною кислотою при -10°:

$$2HClO_4 + H_2O = Cl_2O_7.$$

Перхлоратна кислота - $HClO_4$

При обережному нагріванні каліумхлорату, повстає каліумперхлорат і каліумхлорід:

$$4KClO_3 + 3KClO_4 + KCl.$$

З цього сумішку кристалізацією виділяється мало розчинний перхлорат; підогріваючи останній з сульфатною кислотою й дестілюючи, виділяють вільну перхлоратну кислоту*).

Можна також роскласти бертолетову сіль флюоросилікатною кислотою /H_2SiF_6/ й водяний розчин дестілювати у вакуумі.

Безводна перхлоратна кислота одержується дестиляцією каліумперхлорату з почвірною кількістю концентрованої сульфатної кислоти під зниженим тисненням.

Дестиляцією під зниженим тисненням перхлоратна кислота при 90° частково роскладається на хлордіоксід і кисень.

Перхлоратна кислота є безбарвний, на повітрі ду-

---

*) $KClO_4 + H_2SO_4 = KHSO_4 + HClO_4$ - Прим. Ред.

же димучий плин, густоти 1,781, росчинний у воді. Хоча з усіх оксідаторів вона є найтрівкіша, але часто і при звичайній температурі сама по собі розкладається з вибухом на хлор, кисень і воду, головно ж при стиканні з легко-горючими річевинами /папір, вуголь/.

При малому розрідленні водою - трівка й не вибухає, утворюючи гидрати: моногидрат $HClO_4 . H_2O$, що топиться при + 50°, дігидрат - $HClO_4 . 2H_2O$ з точкою топлення - 20,6, трігидрат - $HClO_4 . 3H_2O$ і гидрат складу - $HClO_4 . 2\frac{1}{2}H_2O$.

У водному росчині перхлоратна кислота є найміцнішою кислотою й дуже їдка; вона однонасичена й дає перхлорати, з яких калієвий, цезієвий і рубідієвий росчиняються у воді.

Амоніумперхлорат NH_4ClO_4 при звичайній температурі є сталий і лише при нагріванні поза 200° розкладається на хлор, кисень, азот і воду /ріжниця від NH_4ClO_3 /

Хоч перхлоратна кислота має більш кисня ніж хлоратна, але оксідуючих властивостей немає й у водному росчині не окислює йодоводня, сірководня, сульфітної кислоти та не відбарвлює індіґо.

Цінк і залізо росчиняються в ній з виділенням тепла, але $HClO_4$ при цьому не редукується. Редукцію викликає лише гидросульфіт або $Fe(OH)_3$ у луговому росчині.

Алюмін не редукує її, як хлоратну кислоту, не зміняє її також концентрована хлороводнева й сульфатна кислота.

Під впливом оксідів азоту, що повстають при розкладі натріумнітріту й нітратної кислоти, перхлоратна кислота дає нітрозілперхлорат - $ClO_4 . NO . H_2O$ безбарвне кристаличне сполучення, що з водою роспадається на перхлоратну й нітрітну кислоту.

Хлорнітрід - NCl_3.

З азотом хлор дає хлорнітрід /хлоразот, хлорід азоту/, що повстає при реакції амоняку на гипохлорітну кислоту:

$$3HClO + NH_3 = NCl_3 + 3H_2O.$$

або під впливом хлору на водяний росчин амоніумхлориду чи сульфату:

$$NH_4Cl + 3Cl_2 = NCl_3 + 4HCl.$$

жовтий оліюватий плин, густоти 1,65, гострого запаху, нетрівкий; при нагріванні на 90°, на прямому сонячному світлі й від удару він дуже сильно вибухає.

У воді хлорнітрід росчиняється досить легко, при чому частково розкладається на амоняк і гипохлорітну кислоту:

$$NCl_3 + 3H_2O \rightleftarrows NH_3 + 3HClO.$$

NCl_3 легко росчиняється в CS_2 , бензолі, тетрахлорметані /CCl_4 / хлороформі, даючи сталі росчини.

N_3Cl-Азід хлору повстає при оксідації сумішку росчинів натріумазіду й гипохлориту оцтовою кислотою. Це безбарвний плин, що має запах гипохлорітної кислоти; від нагрівання він запалюється і враз вибухає.

Бром, Br.= 79·92.

Року 1826 хемик Байяр одержав бром з насиченого маткового росчину після виділення соли з морської води.

Бром часто зустрічається в природі, але в незначних, відносно, кількостях у мінеральних водах, морській воді /до 0,006%/. У воді Мертвого моря, брому є до 0,4%.

Брому найбільш виробляється у Штасфурті, з росчинів, після обробки карналіту, що мають у складі магнезіумбромід. Карналіт,- каліуммагнезіумбромід, виносить до 0,2% брому у формі бромокарналіту: $MgBr_2 \cdot KBr \cdot 6H_2O$.

Зазначені росчини обробляють хлором, що витискає бром з бромідів:

$$MgBr_2 + Cl = MgCl_2 + Br_2.$$

Бром виділяють також нагріванням бромідів з сульфатною кислотою в присутности манґанпероксіду /MnO_2 /

Сульфатна кислота звільняє бромоводень:

$$NaBr + H_2SO_4 = HBr + NaHSO_4,$$

який окислюється манґанпероксідом, при чому повстає частина вільного брому:

$$4HBr + MnO_2 = Br_2 + MnBr_2 + 2H_2O;$$

манґанбромід, що утворюється як бічний продукт зазначеної реакції, також розкладається сульфатною кислотою, даючи бромоводень, що знов оксідується:

$$MnBr_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + 2HBr.$$

й реакція йде аж доки звільниться ввесь бром.

Жовточервона пара відводиться до приймача, де охолоджуючись скраплюється в плинний бром. Продажний бром має, звичайно, трохи хлору, від якого очищається дестіляцією з порошкуватим каліумбромідом.

Бром червоно-рудий плин, густоти при 0^0-3,18, пахне як хлор, викликає кашель, при охолоджуванні до -8^0 твердіє в червоно-руді кристали, кипить при 63^0, але й при звичайній температурі дає червоно-руду пару, шкідливу як і хлор.

У воді бром росчиняється досить значно, утворюючи т.з. бромну /бромову/ воду оранжової барви /до 3,5% /. При охолоджуванні нижче 4^0 з росчину випадає кристалевий гидрат $Br_2 \cdot 10H_2O$, що при 60^0 розкладається на бром і воду. Бром росчиняється також у алкоголі, етері й CS_2 .

З хемичного боку бром дуже подібний до хлору, ц. т. сполучається майже з усіма первнями й творить броміди, але в них бром є звязаний не так сталo, й через це до - сить легко вилучається:

$$2AgBr + Cl_2 = 2AgCl + Br_2.$$

З воднем бром дає бромоводень HBr, а з киснем - гипобромітну кислоту-$HBrO$ і броматну - $HBrO_3$, що утворюють багато солів.

БРОМОВОДЕНЬ- HBr.

При певних умовах бромоводень можна одержати роскладом бромідів сульфатною кислотою.

Коли на броміди впливати сульфатною кислотою, то остання оксідує звільнений бромоводень, при чому сама редукується до сіркового газу:

$$2HBr + H_2SO_4 = Br_2 + SO_2 + 2H_2O.$$

Розроплена кислота /3 : I/ не дає зазначеної реакції й тому вживається для виділення HBr.

Бромоводень - безбарвний газ, подібний до хлороводня, дуже димить на повітрі. Вода значно поглинає його, даючи 50%-й росчин HBr.

Водний росчин бромоводня одержують в той спосіб, що через сумішок брому з I0 част. води /по вазі/ пропускають сірководень, аж доки плин відбарвиться:

$$Br_2 + H_2S = 2HBr + S.$$

При низькій температурі бромоводень з водою дає дігидрат $HBr.2H_2O$, що топиться при - II,3° й тетрагидрат, який топиться при - 55,8.

Бромоводень дає соли броміди, що подібні до хлорідів й у воді в більшости нерозчинні, крім алкалійних бромідів.

КИСНЕВІ СПОЛУЧЕННЯ БРОМУ.

ГИПОБРОМІТНА КИСЛОТА $HBrO$ готується збовтуванням бромової води з меркуріоксідом /HgO/; вона має ті самі властивости, що й відповідна кислота хлору.

БРОМАТНА КИСЛОТА - $HBrO_3$ повстає шляхом розкладу гипобромітної кислоти, або при оксідації брому гипохлорітною кислотою.

Алкалійні бромати утворюються при реакціях лугів з надміром брому або електролізом бромідів,- в обидвох випадках потрібно пригрівання.

Броматна кислота й бромати мають властивости аналогичні хлоратній кислоті й хлоратам.

Йод, J = 126·92.

Йод дуже поширений у природі, але завжди малими кількостями й головно в сполученнях, за виключенням одного джерела в Америці, де він знаходиться у вільному стані.

Спори нижчих організмів, що водяться в повітрі, також мають у своєму складі йод.

Йод об'явив року 1812 Куртуа, обробляючи попіл морських водоростів.

Відоме де-кілька природніх йодідів, напр., аргіріт - AgJ , маршіт - CuJ ; крім того йод трапляється в мінеральних водах та в незначній кількости в морській воді, в якої його асімілюють морські водорости. В більшій кількости як натріумйодат / $NaJO_3$ / та кальціумйодат / $Ca(JO_3)_2$ / зустрічається йод /до 0,5%/ в чилійській салітрі.

Маткові росчини, що після перекристалізації чилійської салітри, мають у собі йодати, обробляють сумішком кислого й середнього натріумсульфатів, які редукують йодати до вільного йоду:

$$2NaJO_3 + 2NaHSO_3 + 3Na_2SO_3 = 5Na_2SO_4 + J_2 + H_2O$$

Частину маткового росчину можливо обробити натріумсульфітом, при чому йодати переходять у йодіди; останні знов змішують з матковим росчином і в присутности сульфатної кислоти проходить реакція:

$$5NaJ + NaJO_3 + 3H_2SO_4 = 3J_2 + 3Na_2SO_4 + 3H_2O.$$

Попіл морських водоростів та маткові росчини від чилійської салітри служать сирівцями для техничної фабрикації йоду.

У лабораторіях йод готують, подібно до брому, підогріванням йодідів з манґаннероксід і сульфатною кислотою, або реакцією хлору на йодіди:

$$2NaJ + Cl_2 = 2NaCl + J_2;$$

Йодова пара охолоджується в приймачі на твердий кристалевий йод. Сирові йодові препарати завжди забруднені хлором, бромом, иноді йодціаном й тому завше чистять ся сублімацією.

При звичайній температурі йод утворює сіро-чорні металевого блиску плиточки, ромбичної форми, $D = 4,66$, топиться при 116°, кипить при 183° й переходить у віолетову пару, що при охолоджуванні утворює кристалики; але й при звичайній температурі йод потрохи випаровується, видаючи специфичний запах.

Йод забарвлює шкіру в рудий кольор, незначно росчиняється у воді, але в присутности йодоводня та алкалійних йодідів /до 2 ч. KJ на 1 ч. H_2O / йод росчиняється дуже добре, забарвлюючи плин у рудий кольор.

Добре росчиняється в спирті, етері, сірковому

вуглі, тетрахлорметані, ацетоні, бензолі, хлороформі. Спіртовий росчин йоду відомий під назвою йодини або йодової тінктури.

З хемичного боку йод аналог брому й хлору, але свояцтво його що до металів - значно менше, через що його легко витиснути з йодідів хлором і бромом.

Крохмаль і крохмальний клейстер забарвлюється йодом у інтензивно-синій кольор; ця, дуже чула, реакція ьживається для виявлення слідів йоду; проходить вона лише на холоді, бо в теплі сполучення йодокрохмалю росчиняється, й плин відбарвлюється.

Йод вживається в техниці й медицині.

Було з'ясовано, що незначні кількости йоду необхідні людському й звіриному орґанизму для правильного обміну матерії. Вважають, що роспухання щитовидної залози /воле/ викликається недостачею йоду в орґанизмі.

З воднем йод дає йодоводень - HJ, з киснем - пентоксід - J_2O_5 і ряд кислот: HJO - гипойодітну, HJO_3 - йодатну, H_5JO_6 - ортойодатну та HJO_4 - періодатну.

Усі ці кислоти дають з де-якими металами росчинні й нерозчинні соли.

З хлором йод дає монохлорід - JCl - червоні й рудочервоні голочки, або рудочервоний плин, в залежности від способу одержання, та йодтріхлорід, що кристалізується в жовтих голочках; з бромом утворює червоні кристали йодброміду - JBr.

Йодоводень - HJ.

Йодоводень одержують реакцією води на фосфортрійодід:

$$PJ_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HJ.$$

Водний росчин йодоводня готують пропусканням сірководня через росчин йоду у воді, або розкладом купройодіду сірководневою водою:

$$J_2 + H_2S = 2HJ + S.$$

$$2CuJ + H_2S = 2HJ + Cu_2S.$$

Йодоводень - безбарвний газ, густоти 4,37 при 17° гострого запаху, димить на повітрі, викликає кашель, значно поглинається водою; водний росчин має до 57%, густоти 1,7, кипить при 127°.

З водою йодоводень дає гидрати: напр. дігидрат $HJ.2H_2O$, що топиться при - 43°.

На світлі й на повітрі йодоводень розкладається, при чому звільняється йод, через що HJ переховують у пляшках з рудого шкла в присутности порошкуватого срібла, що зв'язує йод.

Хлор і бром розкладають йодоводень:

$$2HJ + Cl_2 = J_2 + 2HCl.$$

$$2HJ + Br_2 = J_2 + 2HBr.$$

Кисень розкладає йодоводень лише в теплі. Запалений сумішок йодоводня й кисня згорає червоним полум'ям на йод й воду:

$$4HJ + O_2 = 2J_2 + 2H_2O.$$

Подібного ж результату досягають холодною нітратною кислотою, коли капнути її до посудини, в якій знаходиться йодоводень.

Нітритна кислота також уразі розкладає йодоводень:

$$2HJ + 2NO_2H = J_2 + 2NO + 2H_2O.$$

Розкладають HJ і де-які метали, як срібло й ртуть, при чому повстає йодід металу й водень:

$$2Ag + 2HJ = 2AgJ + H_2.$$

Йодоводень дає соли йодіди, що по своїх реакціях налогічні бромідам і хлоридам.

Більшість йодідів розчиняється у воді, а водні розчини їх значно розчиняють йод, при чому повстають полійодіди, напр. KJ_3, NH_4J_3, CaJ_4 й т.д. Означені розчини мають жовту й руду барву.

КИСНЕВІ СПОЛУЧЕННЯ ЙОДУ.

ГИПОЙОДІТНА КИСЛОТА HJO повстає при реакціях лугів на йод, при чому утворюються гипойодіди, але вже при звичайній температурі вони переходять у соли ЙОДАТОВІ КИСЛОТИ.

Остання утворюється при нагріванні йоду з концентрованою нітратною кислотою, при чому виділяється у формі стовповатих кристаликів, дуже кислого смаку, що оспливаються на повітрі; дає соли кислі й невтральні.

Від нагрівання до 180-200° йодатна кислота переходить у білі лискуваті кристали йодпентоксіду/ріжниця від хлоратної й броматної кислоти/.

Йодоводень розкладається йодатною кислотою, при ому частково вилучається йод:

$$HJO_3 + 5HJ = 3J_2 + 3H_2O.$$

ОРТОЙОДАТНА КИСЛОТА / H_5JO_6 / одержується електролітичною оксідацією йодатної кислоти, або як сіль при реакції гипохлориту на йодат.

Утворює безбарвні призми, що на повітрі розпливаються. При звичайній температурі вона трівка, а при нагріванні до 100°, під зниженим тисненням, переходить ПЕРЙОДАТНУ КИСЛОТУ HJO_4.

Йодоводень розкладає ортойодатну кислоту, вилучаючи йод:

$$H_5JO_6 + 2HJ = J_2 + HJO_3 + 3H_2O.$$

Йоднітрід-NJ_3.

Йоднітрід повстає коли дуже добре спорошкований йод обливати амоняком; з росчину випадають рудочервоні голочки, що мають склад $NJ_3.NH_3$.

У сухому стані це сполучення сильно вибухає від яркого світла, нагрівання або від легкого дотику, напр. пір'ям, при чому роспадається на азот і йодоводень:

$$NJ_3 + NH_3 = N_2 + 3HJ;\ 6HJ \rightarrow 3H_2 + 3J_2.$$

Йодазід-N_3J.

Йодазід утворюється при збовтуванні азіду срібла з етеровим росчином йоду; це ясно-жовте, сильно вибухове сполучення.

Флюор/фтор/, F = 19·00.

Флюор зустрічається в природі лише в сполученнях головно як флюоріт - CaF і кріоліт - Na_3AlF_6; у меншій кількости є він у топазі, турмаліні, апатіті, слюдах і т.д.; також у костях і зубах, а головно в зубній емалі людини й животин.

У вільному стані вперше одержав флюор французький хемик Муасан р. 1886 електролізом сухого флюороводня:

$$H_2F_2 = H_2 + F_2.$$

Флюор жовто-зелений газ, густоти 1,31, проникливого запаху, подражнює слизницю; найактивніший з металоїдів; з воднем вже при звичайній температурі, й у темноті, сполучається, часто з вибухом, на флюороводень; з сіркою, фосфором, бромом, йодом, бором, сіліцієм, алюміном сполучається вмент; з металами утворює флюоріди; не реагує лише з киснем, азотом, хлором і аргоном.

Флюор роскладає водневі сполучення, а з галогенних вилучає галоген, напр.:

$$H_2O + F_2 = 2HF + O$$

$$2HCl + F_2 = 2HF + Cl_2$$

$$2NaCl + F_2 = 2NaF + Cl_2.$$

З бромом та йодом дає флюоріди, напр. BrF_3, JF_6. Сухий флюор не впливає на скло /ріжниця від H_2F_2/.

Флюороводень-H_2F_2.

Флюороводень одержується роскладом порошкуватого флюоріту концентрованою сульфатною кислотою, в ретортах з платини або з олива: утворену при цьому пару збірають у добре холоджений приймач:

$$CaF_2 + H_2SO_4 = H_2F_2 + CaSO_4$$

Флюороводень є безбарвний плин, густоти 0,998, на повітрі дуже димучий, дуже їдкий, кипить при + 19°; його пара страшенно шкідлива для дихання.

Вода в значній мірі поглинає H_2F_2, даючи з ним димучу флюороводневу кислоту, що має до 40-50% HF, густоти 1,15; кипить при 120°.

Хоч з усіх галогенів флюор має найменшу атомову вагу, але при звичайній температурі є він плином і бімолекулярним; лише при +80° стає одномолекулярним; тому його формула пишеться H_2F_2.

H_2F_2 розчиняє майже всі метали, виключаючи золото, платину й оливо. Дуже легко розїдає сілікати /шкло/.

З кремяними сполученнями /SiO_2, H_2SiO_3 і т.п./ він дає газовий сіліціумфлюорід:

$$SiO_2 + 2H_2F_2 = SiF_4 + 2H_2O.$$

$$H_4SiO_4 + 2H_2F_2 = SiF_4 + 4H_2O.$$

З цієї причини його не можна зливати до шклянних посудів; переховують його в посудинах каучукових, або в покритих з середини парафіною шклянних.

Флюороводень переводить сілікати в розчинні флюоросілікати, й на цьому базується техничне вживання H_2F_2 для утворення водяних і матових малюнків по шклу, при чому повстають розчинні $CaSiF_6$, Na_2SiF_6 і т.д.

Чорнило до писання на шклі має в своїому складі флюороводень або кислий амоніумфлюорід - $(NH_4)HF_2$.

По лабораторіях флюороводень уживають для розкладу сілікатів, що не розкладаються соляною кислотою.

Флюороводень дає ряд солів флюорідів; між ними є нормальні-розчинні у воді, як напр. KF, NaF, AgF, й нерозчинні, як напр. CaF_2, кислі флюоріди, напр. $(NH_4)HF_2$, KHF_2, $AgHF_2$ и складні - чи т.з. флюоросоли, напр. Na_3AlF_6, Na_3FeF_6.

V. ГРУПА ФОСФОРУ.

ФОСФОР, АРСЕН, АНТИМОН.

ФОСФОР, P=31.04.

Уперше здобув фосфор р. 1669 альхемік Брандт, коли намірявся одержати з мочі таку річовину, яка переводила б срібло в золото.

З природніх сполучень фосфору найбільш поширені фосфати, як $Ca_3(PO_4)_2$ - кальціумфосфат, в мінералах апатіті - $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCl_2$, фосфоріті - $3Ca_3(PO_4)_2 CaF_2$, вавеліті /основний алюміниумфосфат/ - $Al_3(OH)_3(PO_4)_2 \cdot 4\frac{1}{2}H_2O$, вівіаніті - $Fe_2(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$.

Фосфор є також важливим складником ґрунту, білків, костей, нервів, мозку й т.д.

Вільний фосфор можна одержати в де-кількох алло-

тропичних відмінах, з яких найголовніші дві:

а/ білий фосфор - P_4 - є найзвичайнішою модіфікацією його.

Це безбарвна або жовтава, подібна до воску речевина, густоти 1,83, м'яка при звичайній температурі, легко ріжеться, але на холоді стає крихкою.

При нагріванні під водою до 44° білий фосфор топиться, а при 290° /загрітий без приступу повітря/ переходить в безбарвну пару. При звичайній температурі він також паруе, але повільно.

З водяною парою білий фосфор вивітрюється вже при 100° й цим способом його чистять, впускаючи разом з парою до посуду вуглекислоту /щоб не було приступу повітря/.

У воді він майже не росчиняється; росчинником для нього служать етер, бензол, терпентинова олія, багато масних оліїв, легко росчиняється також у CS_2, хлориді сірки S_2Cl_2 й з цих росчинів викристалізовуеться у формах гранату. При звичайній температурі на вохкому повітрі він окислюється, при чому світить у темноті й переходить у кислий плин, що має в складі фосфатну кислоту[ж].

Коли пружочки фільтровальної бібули намочити росчином фосфору в CS_2 й залишити їх на повітрі, то після вивітрювання сіркового вугля фосфор самовільно запалюеться й запалює бібулу.

х/ Властивість де-яких тіл "світитися" чи "висвічувати" в звичайних умовах, незалежно від тепла /бо при високих температурах білого або червоного жару можуть висвічувати всі без винятку тіла, здатні витримати високу температуру/ звязано загальною назвою люмінесценції.

Залежно від причини висвічування люмінесценцію поділяють на кілька окремих груп.

Як що тіло світиться в наслідок хемичної реакції, маємо хемілюмінесценцію, при електричних розрядах помітно електролюмінесценцію, висвічування від тертя або зломання тіла є тріболюмінесценція, від катодного проміння - катодолюмінесценція, під впливом світла - фотолюмінесценція.

Остання назва фотолюмінесценції об'єднуе два різних з'явища: 1/ фосфоресценцію або "післясвічення" - коли тіло - виставлене, скажемо, на сонце починае висвічувати в темноті або вночі, ц.т. тоді коли причина такого висвічування вже зникла. Екрани, /а також годинникові стрілки та ціферблати/ вкриті сульфідом лугувато-земельних металів - CaS, BaS чи ZnS, CdS, перебувши якийсь час на сонці, довший час потім висвічують вже поночі;

2/ флюоресценцію - можливу лише в присутности причини висвічування й характерну, головним чином, рі-

Коли до широкогорлої пляшки вкласти кілька Кусків фосфору й налити води лише стільки, щоб до вохкого фосфору мало приступ повітря, то поночі фосфор буде світитися /хемілюмінесценція/.

Підогрітий на повітрі до 60° або потертий, він загорається й згорає на фосфорпентоксід. Через легку горючисть білого фосфору його переховують і ріжуть у воді /маючи під руками дрібний пісок для гашення фосфору, що несподіванно спалахнув би під ножем і 10% росчин ляпісу / $AgNO_3$, яким примочують обпечені місця на шкірі/, або краще в спірті чи гліцерині.

Білий фосфор є дуже сильною отрутою; вже 0,1 гр. викликає смерть; протиотрутою йому служить росчин 2 гр. купрісульфату /$CuSO_4$ / в 1 літрі води.

Вдихування фосфорової пари є причиною тяжкої недуги, т.з. фосфоровоґо некрозу, при якому розм'якшуються щелепні кістки. Обпечені фосфором місця на шкірі дуже довго не заживають.

При варенні білого фосфору з лугами повстають фосфати.

b./ Червоний фосфор - P_2 повстає при нагріванні /особливо в присутности слідів йоду яко каталізатора/ і довгому стоянні на світлі білого фосфору.

Червона модіфікація фосфору - аморфна, нерозчинна в CS_2 і S_2Cl_2, мало реактивна, не отруйна, на вохкому повітрі не оксідується, а тому не світиться; запалюється лише при 240°, а при 260° переходить у пару, що при охолодженні дає білий фосфор.

Чистий червоний фосфор, вільний від білого, запалюється лише при 430-440° й має густоту до 2,28; луги на нього не впливають /ріжниця від білого /.

З багатьма первнями фосфор сполучається безпосередньо; білий скорше ніж червоний; при цьому повстають фосфіди, напр. кальціумфосфід - Ca_3P_2, ферофосфід - Fe_3P і т.д.

Фосфор виробляється частково з костяного попелу, що складається головно з кальціумфосфату, а також і з мі

х/ Крім зазначених двох головних модіфікацій описують ще т.з. фосфор Hittorfa, з металичним блиском але без електропроводности, густоти 2,34, та чорний фосфор /Bridgmanna/, що добре проводить тепло й електричність, густоти 2,69. Прим.Р.

ною окраскою тіла в світлі відбитому й прямому; напр. гас /керосін/ проти сонця показує майже цілковиту безкольоровість, але досить стати спиною до сонця, як той самий гас покаже добре помітну блакитну барву; росчини флюоресцеїну у світлі, що проходить мають жовтий кольор, а в відбитому - зелений.

Див. також Б.Лисянський. Курс лекцій по фізиці. Част.II Подєбради. Сторн. 82-83. . Прим.Ред.

неральних фосфатів /фосфорити/.

Костяний попіл розкладають такою кількістю сульфатної кислоти, щоб утворився кислий кальціумфосфат $Ca(H_2PO_4)_2$; розчин відділяють від кальціумсульфату й випарюють ущент з вугляним порошком. При повільному спалюванні сумішку повстає кальціумметафосфат $Ca(PO_3)_2$. При нагріванні до білого жару вуголь частково редукує кальціумметафосфат до вільного фосфору:

$$3Ca(PO_3)_2 + 10C = P_4 + Ca_3(PO_4)_2 + 10CO.$$

По методу Редман-Паркера сумішок кальціумфосфату /часто й алюміній умфосфату/ з піском - SiO_2 - й вуглем пропікають у електричній печі:

$$2Ca_3(PO_4)_2 + 6SiO_2 + 10C = P_4 + 6CaSiO_3 + 10CO.$$

В зазначених умовах фосфор дає пару, що відводиться до приймачів, наповнених водою й тут скраплюється.

Сировий фосфор чистять, чи рафінують, дестиляцією, або пропусканням ростопленого фосфору через розчин каліумбіхромату в розрідженій сульфатній кислоті. Рафінований фосфор продають у кусках.

Продажний червоний фосфор приготовляють довгим підогріванням до 250-300°C білого фосфору в закритих металевих котлах, без приступу повітря.

Сліди білого фосфору вижлуктовують в нього сірковим вуглем.

Значна частина фосфору йде на виробу сірників. Перші фабрікати, для яких був ужитий білий фосфор, з'явилися р. 1832.

З огляду на отруйність і самозапальність таких сірників перейшли на їх фабрикацію з червоним фосфором, але останній спосіб не знайшов поширення.

Пізніше з'явилися в продажу т.з. безпечні або шведські сірники, цілком без фосфору, що запалювалися від тертя до поверхні наведеної червоним фосфором; головки їх містять антимонсульфід з каліумбіхроматом або з каліумхлоратом. Тепер на головки сірників уживають сульфіду фосфору

Оксіди й оксікислоти фосфору.

З киснем фосфор дає ряд оксідів і кислот:

Фосфороксід - P_2O	- гіпофосфітна кислота	- H_3PO_2
фосфортріоксід - P_2O_3	- фосфітна "	- H_3PO_3
фосфортетроксід - P_2O_4	- гіпофосфатна "	- H_2PO_3
фосфорпентоксід - P_2O_5	- ортофосфатна "	- H_3PO_4
	пірофосфатна "	- $H_4P_2O_7$
	метафосфатна "	- HPO_3
	перфосфатна "	- H_3PO_5

Гипофосфітна кислота - H_3PO_2.

Гипофосфітна кислота утворюється при нагріванні білого фосфору з лугами або баритовою водою, яко калієва /барієва/ сіль, з якої вона звільняється розрідленою сульфатною кислотою.

Безводна кислота утворює безбарвні листочки, що топляться при 17,5, а від нагрівання, розщеплюються на ортофосфатну кислоту й фосфороводень:

$$2H_3PO_2 = H_3PO_4 + PH_3.$$

Росчини солів срібла, міді, ртути й золота вона редукує до металу.

Соли її - гипофосфіти - напр. $NaHPO_2$, $Ba(H_2PO_2)_2$ росчиняються у воді.

Фосфітна кислота - H_3PO_3.

Фосфітна кислота, поруч з гипофосфатною й фосфатною повстає при оксідації фосфору на вохкому повітрі. Приготовляють її реакцією щавелевої кислоти на фосфортріхлорід:

$$PCl_3 + 3C_2O_4H_2 = H_3PO_3 + 3CO_2 + 3CO + 3HCl.$$

Вона утворює безбарвні кристали, що топляться при 71°, на повітрі роспливаються; водяний росчин її реагує сильно алкалійно; кисень повітря оксідує на фосфатну кислоту. Вона має редукційні властивости.

Пропіканням розкладається на кислоту фосфатну й фосфороводень.

$$4H_3PO_3 = 3H_3PO_4 + PH_3.$$

Дає два ряди солів фосфітів: кислі й нормальні, як напр. NaH_2PO_3 й Na_2HPO_3*)

Гипофосфатна кислота - H_2PO_3.

Гипофосфатна кислота утворюється при самооксідації вохкого фосфору, або при нагріванні фосфору з кислим росчином купрінітрату.

Вона творить безбарвні кристалики складу $H_2PO_3.H_2O$, що топляться при 70°; безводна кислота топиться при 55°.

х/ Звідси витікає, що вона двохосновна й структурна формула її має вигляд:

$$O=P\lesssim^{OH}_{OH}{}_{H},$$

а не $P(OH)_3$. Прим.Ред

На вохкому повітрі H_2PO_3 розпливається й легко розчиняється у воді; від нагрівання розщеплюється на фосфітну й метафосфатну кислоту:

$$2H_2PO_3 = H_3PO_3 + HPO_3.$$

Солів срібла й золота не редукує та на холоді не оксідується. Але загріта до кипіння - оксідується каліумперманґанатом на фосфатну кислоту.

Гіпофосфатна кислота є слабкою; дає соли гіпофосфати, напр., натріумгіпофосфат $Na_2PO_3 \cdot 5H_2O$, що мають лугову реакцію.

ФОСФОРПЕНТОКСІД - P_2O_5.

Повстає при горінні фосфору на повітрі або в кисні. Це біле, пухке тіло, що жадібно сполучається з водою й через це на повітрі розпливається, при чому утворюється метафосфатна кислота, яка враз переходить у ортофосфатну:

$$P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3;$$

$$2HPO_3 + 2H_2O = 2H_3PO_4;$$

Вживається для сушення газів і для відбірання води від органичних сполучень.

ОРТОФОСФАТНА КИСЛОТА - H_3PO_4.

Ортофосфатна /або фосфатна/ кислота одержується при реакції P_2O_5 з водою, а також і оксідацією фосфору нітратною кислотою.

Для техничних потреб виробляється розкладом попілу костей, або мінеральних фосфатів, злегка розрідленою сульфатною кислотою:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 2H_3PO_4 + 3CaSO_4.$$

Розчин відділяють від гипсу - $CaSO_4$, дають трохи загуснути й пускають у продаж, такий препарат завжди трохи забруднений $Ca(H_2PO_4)_2$ і $CaSO_4$.

Чиста фосфатна кислота, приготовлена оксідацією фосфату, творить безбарвні кристали, що розпливаються на вохкому повітрі й дуже легко розчиняються у воді.

Яко трьохнасичена кислота, вона утворює три ряди солів: примарні /монометаличні/, середні чи секундарні /біметаличні/ й терціарні /триметаличні/ ортофосфати, з яких перші й другі є кислі, а терціарні - нормальні, напр.

Примарний натріумдігидро-	ортофосфат	NaH_2PO_4
" кальціумдігидро-		$Ca(H_2PO_4)_2$
секундарний натріумгидро-		Na_2HPO_4
" кальціумгидро-		$CaHPO_4$.

терціарний натріумфосфат- Na_3PO_4
" кальціумфосфат- $Ca_3(PO_4)_2$

З нормальних фосфатів у воді росчиняються лише солі лугових металів, решта є нерозчинні, але від мінеральних кислот переходять у розчинні примарні фосфати.

Розчин натріумфосфату дає з ляпісом жовтий осад, а з баріумхлоридом - білий; білок не зсідається від ортофосфатної кислоти /різниця від метакислоти/.

Коли в ортофосфатній кислоті замінити частково кисень на сірку, то повстане тіофосфатна кислота H_3PSO

ПІРОФОСФАТНА КИСЛОТА - $H_4P_2O_7$.

Пірофосфатна кислота повстає при нагріванні ортофосфатної до 260°:

$$2H_3PO_4 = H_4P_2O_7 + H_2O.$$

Творить біле кристаличне тіло, що легко розчиняється у воді. Водний розчин раптово переходить у ортокислоту:

$$H_4P_2O_7 + H_2O = 2H_3PO_4.$$

Це кислота чотирьохнасичена; її соли звуться пірофосфатами. З ляпісом розчин пірофосфату дає білий осад /різниця від ортофосфату/, осаджується також баріумхлоридом; білок від неї не зсідається.

При варенні підкисленого розчину пірофосфатів а від стоплювання їх з алкалійними карбонатами повстають ортофосфати.

МЕТОФОСФАТНА КИСЛОТА - HPO_3.

Метафосфатна кислота повстає при нагріванні орто- або пірофосфатної кислоти до 300°:

$$H_3PO_4 = HPO_3 + H_2O \quad \text{або}$$

$$H_4P_2O_7 = 2HPO_3 + H_2O.$$

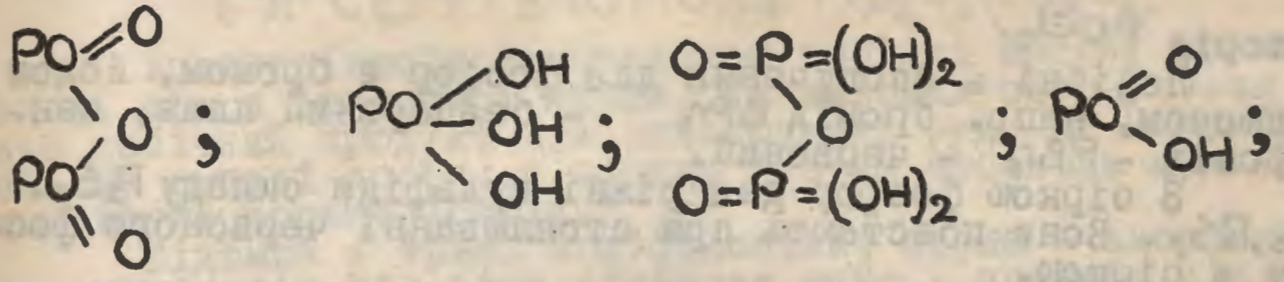
Має вигляд скла й тому зветься "скляною фосфатною кислотою"; на повітрі розпливається й легко розчиняється у воді. У водяних розчинах переходить раптово в ортофосфатну кислоту.

Від розчину HPO_3 легко зсідається білок /різниця від орто й піро - кислот/.

Метафосфати осаджуються баріумхлоридом; від ляпісу дають білий осад лише в концентрованому розчині.

Фосфорпентоксід і фосфатні кислоти виводяться від п'ятивалентного фосфору.

Структурні взори їх такі:



фосфорпентоксід; ортокислота; пірокислота; метакислота.

Сполучення фосфору з воднем.

Поруч з газовим фосфороводнем чи фосфіном - PH_3 що аналогичний з амоняком, відомий ще плинний фосфороводень P_2H_4 і твердий - $(P_2H)_c$.

Газовий фосфороводень повстає напр. при варенні білого фосфору зі спіртовим росчином їдкого калія:

$$P_4 + 3KOH + 3H_2O = PH_3 + \underbrace{3KH_2PO_2}_{\text{калійогіпофосфіт.}}$$

Виділений PH_3 не цілком чистий, маючи примішки плинного фосфороводня.

Це безбарвний газ, непріємного паху, отруйний; при запалюванні згорає на фосфатну кислоту.

При адділії газового фосфороводня до галоґеновод нів повстають т.з. фосфінові сполучення, напр. фосфоніумхлорід - PH_4Cl - кристалики, що сублімуються вже при 28°, фосфоніумбромід - PH_4Br - безбарвні кристали, які сублімуються при +30° й фосфоніумйодід - PH_4J - безбарвні кристалики з точкою сублімації +80°.

P_2H_4 є безбарвним плином, що сам по собі запалюється на повітрі; повстає при реакції води на кальціумфосфід: $2CaP + 4H_2O = P_2H_4 + 2Ca(OH)_2$.

Твердий фосфороводень - $(P_2H)_c$ повстає при роскладі плинного фосфороводня й готується росчиненням кальціумфосфіду в гарячій концентрованій соляній кислоті. Це жовтий порошок, що від удару й нагрівання запалюється.

Сполучення фосфору з галоґенами, сіркою й азотом.

З хлором фосфор сполучається безпосередньо, даючи два хлориди: фосфортріхлорід - PCl_3 - безбарвний плин, гострого запаху, димучий на повітрі й фосфорпентохлорід - PCl_5 - тверде, злегка жовтаве тіло, димуче на повітрі, яке раптово переходить у плинний фосфорок-

сіхлорід $POCl_3$.

Подібні ж сполучення дає фосфор з бромом, йодом й флюором, напр. бромід PBr_3 - безбарвний плин, пентабромід - PBr_5 - червоний.

З сіркою фосфор дає ріжні сульфіди складу P_2S_5, P_4S_3, P_4S_7. Вони повстають при стоплюванні червоного фосфору з сіркою.

Реакцією сухого амоняку на фосфорові сульфіди, хлоріди або на P_2O_5 утворюються нітрідові деріват: P_3N_5 - безбарвне, нерозчинне сполучення, $(PNCl_2)_3$ нітрохлорід - розчинний у етері, хлороформі та в CS_2, фосфам - $(PN_2H)_x$ і фосфамід - $(PON^{H_2}.NH)_n$ - білі, нерозчинні у воді препарати.

АРСЕН, As = 74.96.

Арсен дуже поширений у природі або самородний або, частіше, в сполученнях, з яких найзвичайніший -арсенопіріт - FeAsS, реальгар - As_2S_2, ауріпіґмент As_2S_3 і т.д.

У незначній кількости супроводить ріжні руди й де-які мінеральні води /Roncegno, Тироль/.

Одержують арсен на заводах спалюванням арсенопіритів без повітря в глиняних рурках; пару збірають в бляшаних холодниках, де вона скраплюється:

$$FeAsS = FeS + As.$$

Свіжо-одержаний арсен є ясно-сірої барви, кристалличний. При 180° він сублімується в жовту пару, що від охолодження сідає кристалами. На повітрі враз оксідується й набуває чорнуватої барви.

При запалюванні на повітрі горить блакитним полум'ям, видаючи білий дим оксіду та характерний пах часнику.

Арсен є сильною отрутою; як протиотрути вживається феррігидроксіду й маґнезії.

Безпосередньо сполучається з киснем, сіркою, галоґенами й багатьма металами.

Як і фосфор, арсен існує в де-кількох модіфікаціях: I/ металевий арсен, 2/ чорний арсен, 3/ жовтий арсен.

V
ОКСІДИ Й КИСЛОТИ АРСЕНУ.

Найголовніші сполучення арсену з киснем є такі:

арсеноксід - As_2O

арсентріоксід - As_2O_3	- арсенітна кислота	- H_3AsO_3
арсенпентоксід - As_2O_5	- ортоарсенатна "	- H_3AsO_4
	піроарсенатна "	$H_4As_2O_7$
	метаарсенатна "	$HAsO_3$.

Арсентріоксід - As_2O_3 (As_4O_6)

Арсентріоксід повстає при горінні арсену на повітрі або в атмосфері кисня. На заводах одержується яко побічний продукт при випалюванні руд, що мають у своєму складі арсен; у продаж йде як арсенова мука або шклуватий арсентріоксід.

Відомий у трьох модіфікаціях; перша - аморфний арсентріоксід або біле арсенове шкло,- прозора подібна до шкла річевина, густоти 3,7, на вохкому повітрі потрохи мутніє, робиться білою, не прозорою й переходить у другу модіфікацію - кристаличну, т.з октаедричний арсентріоксід, що в природі зустрічається як арсеновий цвіт або арсеноліт, густоти 3,6.

Він повстає також при раптовому охолодженні пари арсентріоксіду. Октаедрична модіфікація виявляє т. з тріболюмінесценцію /див. примітку при фосфорі/.

Третя модіфікація - моноклинична, густоти 4,0, зустрічається в природі яко мінерал клавдетіт; повстає також при випалюванні руд з арсеновими примішками, конденсацією пари на теплих стінах камер.

Пропіканням з вуглям, а також редукцією воднем in statu nascendi арсентріоксід легко переходить в арсен.

У воді As_2O_3 росчиняється мало: 1 част. у 108 част. води при 15°С; водний росчин реагує слабко кисло й вважається арсенітною кислотою, що з металами дає соли арсеніти, напр. Na_3AsO_3, з яких алкалійні - росчинні у воді.

Вони повстають також при нагріванні алкалійного лугу чи карбонату з арсентріоксідом

Відомі також соли, що відповідають метаарсенітній кислоті - $HAsO_2$.

Арсентріоксід - сильна отрута; протиотрутою йому служить сумішок залізного й манганового гидроксідів, розбовтаний з водою. Вживають його в медицині й ветеринарії. Люди й животини можуть звикнути до значних його доз.

Арсенпентоксід - As_2O_5.

Арсенпентоксід повстає при нагріванні арсентріоксіду з концентрованою нітратною кислотою або з царською водою; випарений вщент росчин повільно пропікається:

$$As_2O_3 + 2HNO_3 + 2H_2O = 2H_3AsO_4 + NO_2 + NO.$$

Це білий дуже отруйний порошок, росчинний у воді з утворенням ортоарсенатної кислоти - H_3AsO_4.

Ортоарсенатна кислота-H_3AsO_4.

Утворюється при оксідації As_2O_3 нітратною кислотою й дальшому випарюванні водного росчину до кристалізації; ромбичні безбарвні кристали, що розпливаються на повітрі, дуже отруйні.

Ортоарсенатна кислота трьохнасичена і, подібно до фосфатної кислоти дає три ряди солів: примарні-арсенати, секундарні й терціарні.

Арсеноводень-AsH_3.

Газовий арсеноводень /арсін/ повстає при росчиненні т.в. арсенідів /арсенових металів/ в розрідленій сульфатній або соляній кислоті, також при реакціях водня in statu nascendi на кислі росчини арсенових сполучень:

$$H_3AsO_3 + 6H = AsH_3 + 3H_2O.$$

$$H_3AsO_4 + 8H = AsH_3 + 4H_2O.$$

$$Zn_3As_2 + 3H_2SO_4 = 2AsH_3 + 3ZnSO_4.$$

Арсеноводень - безбарвний газ, густоти 2,69, з пахом часнику, дуже отруйний.

Вже при слабкому горінні він розкладається на арсен і водень: $4AsH_3 = As_4 + 6H_2$.

При запалюванні на повітрі горить блакитним полум'ям, видаючи білий дим арсентріоксіду:

$$4AsH_3 + 6H_2O = As_4O_6 + 6H_2O.$$

При недостаточному приступі повітря згорає лише водень, і вилучається арсен:

$$4AsH_3 + 3O_2 = As_4 + 6H_2O.$$

Коли в полум'я арсеноводня внести порцелянову плиточку /мисочку/, то цим воно охолодиується, й настає також неповне горіння, при якому звільняється арсен і сідає на плитці /мисці/ у формі червоно-рудої, лискучої, по краях ясно-рудої плями.

Коли арсеноводень пропускати через шкляну рурку, роспечену на одному кінці, то на роспаленій частині рурки осяде темно-блискучим люстерком арсен; нагріванням у струмку водня можна арсенове люстро переганяти з місця на місце /ріжниця від антімону/.

Арсенова пляма, що осідає на парцеляновій плиточці й арсенове люстерко, росчиняються в алкалійному гіпохлоріті /також ріжниця від подібної плями антімону/.

Зазначені властивости арсеноводня використано

для аналізу на арсен у його сполученнях. По імені англійського лікаря ця реакція зветься реакцією Марша. Переводять її в такий спосіб. /Рис.17/.

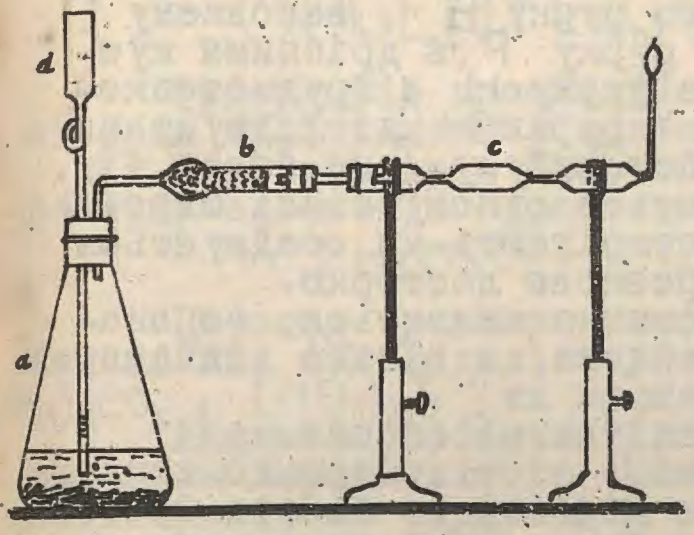


Рис. 17.

У газовій пляшці одержують водень, розчиняючи цінк у розрідленій сульфатній кислоті*) й пропускають його через сушильну рурку b , а після через рурку c , вшилену в двох місцях, зігнуту й витягнуту шпичкою. Потім запалюють утворений водень і через лійку d вводять спробу, що підлягає аналізу на арсен.

У присутності арсену полум'я забарвлюється арсеноводнем у блакитний кольор і дає легкий дим. Шкляну рурку після цього сильно пригрівають у місцях зшилених, і аналізують утворене люстерко.

Складніший але точніший є прилад Отто, показаний на рис. 18. З ним працюють так:

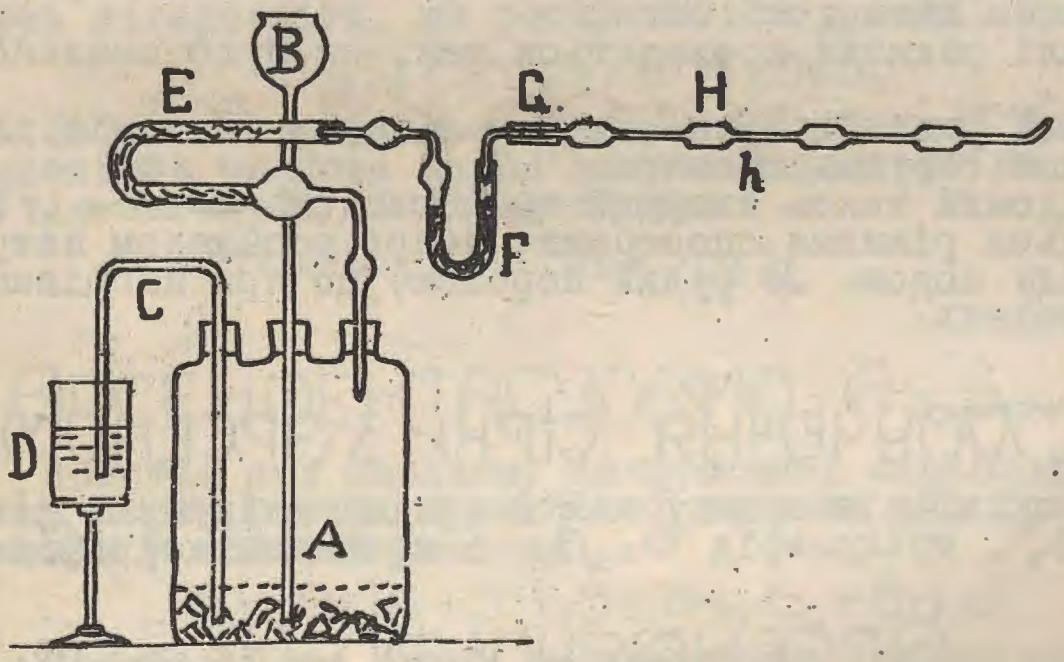


Рис. 18.

---

x/ Цінк і сульфатна кислота мусять бути вільні від арсену, в чому треба пересвідчитися раніш.

До пляшки A вкладають 70 гр. чистого, вільного від арсену цинку /в кусках або зернах/, й через лійку B додають 250 см.³ сульфатної кислоти /теж вільної від арсену/.

Коли виділення водня йде дуже повільно, то через лійку B додають 2 краплі росчину плятинового хлориду $PtCl_4$. Водень виходить через рурку E, заповнену чистою ватою, через сушильну рурку F з дрібними кусками каліумгидроксіду й через рурку H з труднотопкого шкла. Водень, що виходить з рурки H досліджується у пробірці чи горить тихо й без вибуху /див.сторн.41/.

Після рурку H розжарюють в одному місці широким Бунзеновим каганом і спостерігають чи осаджується на холодніших місцях рурки арсенове люстерко.

Коли по 20 хвилинах арсен не виявиться, то значить водень /а тому цинк і кислота/ є вільні від арсену.

Тоді приступають до аналітичної спроби.

Шрубову затичку g межі F і H обережно закручують, тиснення водня виганяє кислоту до лівера C, а з нього до шклянки D; до цієї шклянки випускають з посудини A до 200 см.³ кислоти, але так, щоб лівер був заповнений кислотою.

Потім шклянку D замінюють другою, з 200 см.³ свіжої сульфатної кислоти, до якої можна додати спробний сумішок, що підлягає аналізу на арсен; коли тепер відшрубувати затичку g, то кислота перетече до шклянки A. При дуже бурхливому виділенні водня, його регулюють теж затичкою g.

Далі реакція провадиться так, як було сказано вище.

Цієї реакції вживається в лікарській хемії для з'ясування отруєнь арсеном.

Відомий також твердий арсеноводень As_2H_2, що одержується різними способами, напр. роскладом натріумарсеніду водою. Це рудий порошок, що при нагріванні віддає водень.

Сполучення сірки з арсеном.

З сульфідів арсену найголовніші слідуючі: дісульфід As_2S_2, трісульфід As_2S_3 і арсенпентасульфід As_2S_5.

Арсендісульфід - As_2S_2. (As_4S_4)

Цей найнижчий сульфід арсену зустрічається в природі як мінерал реальґар - оранжово-червоної барви.

Штучно приготовляють його сублімацією сумішку арсенопіріту й залізного колчедану:

$$2FeAsS + 2FeS_2 = As_2S_2 + 4FeS.$$

Приготовлений цим способом, він уявляє собою шклувату річовину, темно-червоної барви і відомий під назвою червоного арсенового шкла /арсеновий рубін/.
При запаленні на повітрі згорає на тріоксід.

АРСЕНТРІСУЛЬФІД - As_2S_3.

Трісульфід арсеновий зустрічається в природі яко мінерал ауріпігмент - жовтої барви.
Приготовляють його напр. осаджуванням кислого росчину арсенітів сірководнем:

$$2H_3AsO_3 + 3H_2S = As_2S_3 + 6H_2O.$$

Це-осад оранжово-жовтої барви, росчинний в лугах, алкалійних сульфідах, карбонаті й сульфіді амонія — $(NH_4)_2CO_3$, $(NH_4)_2S$ та амоняці.
Иншим способом зазначений сульфід готують стоплюванням порошкуватого арсену з сіркою в молекулярному відношенні, що відповідає складу As_2S_3
Технично його готують стоплюванням тріоксіду з відповідною кількістю сірки:

$$2As_2O_3 + 9S = 2As_2S_3 + 3SO_2.$$

У продажу знаходиться як жовте арсенове шкло.
При росчиненні арсентрісульфіду в алкалійних сульфідах або при стоплюванні його з ними, чи пропусканням сірководня через росчин алкалійного арсеніту,-повстають тіоарсеніти, що росчиняються у воді, напр.:

$$As_2S_3 + 3Na_2S = 2Na_3AsS_3.$$

Звільнена найсильнішими /мінеральними/ кислотами тіоарсенітна кислота зараз же розкладається на тріоксід /тіо-ангидрід/ і сірководень:

$$2H_3AsS_3 = As_2S_3 + 3H_2S.$$

АРСЕНПЕНТАСУЛЬФІД - As_2S_5.

Повстає при швидкому пропусканні сірководневого струмка через росчин арсенатної кислоти або росчини арсенатів у соляній кислоті:

$$2H_3AsO_4 + 5H_2S = As_2S_5 + 8H_2O$$

Готують його також стоплюванням порошкуватого арсену з сіркою у молекулярнім відношенні, що відповідає формулі As_2S_5, при температурі нижчій від 500°.
Це жовте тіло, росчинне в лугах, амоняці та в амоніумкарбонаті - $(NH_4)_2CO_3$.
Арсенпента-сульфіду відповідають тіоарсенати, напр. Na_3AsS_4, що розкладаються кислотами на арсен-

пентасульфід та сірководень.

Арсен і галогени.

З хлором арсен дає тріхлорід - $AsCl_3$ - безбарвний оліюватий плин, димучий на повітрі, що кипить при 130° й пентахлорід $AsCl_5$ - плин, що вже при 28° розкладається на тріхлорід і хлор.

З бромом, йодом і флюором арсен утворює трібромід $AsBr_3$ - безбарвні призматичні кристали, що топляться при + 31°, трійодід - AsJ_3 - червоні кристалики з точкою топлення 146°, тріфлюорід - AsF_3 - безбарвний димучий на повітрі плин, який кипить при 63° й пентафлюорід - безбарвний газ.

Антімон, Sb = 120·2.

Вільний антімон здибається в природі лише в незначній кількости; у своїх сполученнях відомий як антімонсульфід чи антімоніт Sb_2S_3 аттімонтріоксід - валентініт, сенармонтіт, піростібіт; в сполученні з оливом і сіркою як ямесоніт $Sb_4S_4P_3$, з оливом, міддю і сіркою як бурноніт $Sb_2S_6Pb_2Cu_2$, зі сріблом і сіркою пираргіріт - SbS_3Ag_3 і т.д.

Антімон можна виділити напр. стоплюванням антімоноксіхлориду з натріумкарбонатом і вуглем:

$$2SbOCl + Na_2CO_3 + 4C = 2Sb + 2NaCl + 5CO.$$

На заводах виробляють його з сульфіду, який спочатку випалюють, а утворений оксід редукують в жару вуглем:

$$Sb_2S_3 + 5O_2 = Sb_2O_4 + 3SO_2$$

$$Sb_2S_4 + 2C = 2Sb + 2CO_2 .$$

Або антімоніт стоплюють з залізом, при чому повстає ферросульфід і антімон:

$$Sb_2S_3 + 3Fe = 2Sb + 3FeS.$$

Витоплений зазначеним способом антімон очищують повторним стоплюванням з додачою салітри.

Розрізняють три аллотропічні модіфікації антімону: 1/ антімон ромбоедричний або металевий, 2/ жовтий, 3/ чорний.

Електролізом концентрованого розчину тріхлориду на платиновому катоді можна одержати ще одну модіфікацію - вибуховий антімон.

Антімон - крихкий /мелеться на порошок/ металоїд, синьоватого кольору, сильного блиску, кристаличної структури, n = 6,7. Топиться при 432°, на повітрі не міняється, а при розжаренні горить блакитно-зеленкуватим полум'ям і видає білий дим антімонтріоксіду.

Коли запалений антімон вилити на аркуш паперу, то він бризне в усі боки в формі димучих кульочок.

В соляній і розрідленій сульфатній кислоті не росчиняється; нітратною кислотою окислюється на оксід; з хлором сполучається безпосередньо в антімонтріхлорід, видаючи світло й тепло.

Антімон вживають головним чином для виготовлення стопів /лігатур/, твердого олива, друкарського металу й т.д.

В сполученнях антімон є аналогом арсену й фосфору, виявляючи трьох,- п'яти,- часом і чотири,- валентність.

Сполучення антімону з киснем.

Антімонтріоксід - Sb_4O_6 — ортоантімонітна кислота - H_3SbO_3
Антімонтетроксід - Sb_2O_4 - мета " " - $HSbO_2$
Антімонпентоксід - Sb_2O_5 - орто, піро й мета - антімоніатні кислоти: H_3SbO_4, $H_4Sb_2O_7$, $HSbO_3$

Антімонтріоксід - Sb_2O_3 або Sb_4O_6.

Антімонтріоксід зустрічається в природі як валентиніт, та сенармонтіт і утворюється при швидкому згоранні антімону на повітрі.

Це - білий порошок, що жовтіє від нагрівання; у воді не росчиняється.

Йому відповідає гидрат-антімонгидроксід $Sb(OH)_3$; т.з. ортоантімонітна кислота, що випадає при осаджуванні антімонових солів лугами, а ще краще, осаджуванням росчину т.з. блювного каміня /антімонілкаліумтартрат - $KSbO.C_4H_4O_6$ /розрідленою сульфатною кислотою.

Має амфотерні властивости: росчиняючись у міцних кислотах $Sb(OH)_3$ дає антімонові соли, в яких є антімон $Sb^{\cdots}$, напр. антімонсульфат $Sb_2(SO_4)_3$, а з міцними основами утворює антон SbO_3''', даючи соли антімонітної кислоти /антімоніти/ напр. Na_3SbO_3 - натріумантімоніт./

В антімонітах крім трьохвалентного катіону Sb^{III} фігурує часто одновалентний радікал антімоніл - SbO^{I}

До останніх солів належить т.з. блювний /еметичний/ камінь - антімонілкаліумтартрат: $2[C_4H_4O_6K(SbO)].H_2O$ / порівн. винний камінь - $C_4H_5O_6K$ - чи кремортартар/.

Антімонтріоксід дає крім орто - ще й піро-та метасполучення /$H_2Sb_2O_5$, $HSbO_2$/.

Антімонтетроксід - Sb_2O_4.

Антімон тетроксід може повстати при спалюванні

антімону або антімонтрісульфіду:

$$2Sb+2O_2=Sb_2O_4$$

$$Sb_2S_3+5O_2=Sb_2O_4+3SO_2,$$

та при розкладі антімонпентоксіду:

$$2SbO_5=2Sb_2O_4+O_2.$$

Це білий порошок, що від нагрівання жовтіє, у воді майже не розчиняється; від сильного жару розщеплюється на тріоксід і кисень.

Антімонпентоксід - Sb_2O_5.

Антімонпентоксід повстає при оксідації антімону нітратною кислотою, яко ясно-зелений порошок, що майже не розчиняється у воді, але забарвлює на червоно синю лякмусову бібулу.

Антімонпентоксід утворює три гидрати: орто,- піро - й метаантімоніатні кислоти/H_3SbO_4, $H_4Sb_2O_7$, $HSbO_3$/

Вони дають ортоантімоніати, напр. Na_3SbO_4 - натріумортоантімоніат, піроантімоніати, напр. $K_4Sb_2O_7$ й метаантімоніати, напр. каліуманті моніат - $KSbO_3$.

Кислий каліумпіроантімоніат $K_2H_2Sb_2O_7$ одержують стоплюванням антімонпентоксіду з каліумгидроксідом /у срібному тіглі/.

Каліумпіроантімоніат $K_4Sb_2O_7$ утворюється при стоплюванні антімонтріоксіду з салітрою; після вивареня стоплива з водою залишається білий порошок метаантімоніату - $KSbO_3$, який при реакції з каліумгидроксідом дає піроантімоніат:

$$2KSbO_3+2KOH=K_4Sb_2O_7+H_2O.$$

Вищезазначені антімонові кислоти у вільному стані не відомі. При вилученні їх з солів утворюються аморфні осади, що або не розчиняються у воді, або дають колоїдальні розчини.

Антімоноводень - SbH_3.

Антімоноводень /стібін/ утворюється подібно арсеноводню редукцією відповідних сполучень воднем in statu nascendi, напр.: $SbCl_3+6H=SbH_3+3HCl$.

Це безбарвний газ, густоти 4,36, специфичного запаху, при запалюванні горить зеленкуватим полум'ям, даючи білий дим тріоксіду - Sb_2O_3

Дуже отруйний, як і арсеноводень. Його можна скраплити, й тоді він кипить при - 18°. Вода розчиняє 1/5 його по обсягу, спірт - 15 обсягів, а CS_2 - 250 обсягів.

Антімоноводень порівнюючи несталий; роспадається повільно, вже при звичайній температурі, на антімон і водень. Коли полум'я антімоноводня охолоджувати порцелянсвою плиткою /чи мискою/, то на ній сідає чорна пляма антімону, що не сходить від росчину гипохлсріту /ріжниця від As. /.

При спалюванні в струмку водня антімоноводень осаджує антімон сріблясто-блискучим люстерком, яке від нагрівання не вивітрюється /ріжниця від As./.

Сполучення антімону зі сіркою.

Антімонтрісульфід - Sb_2S_3.

У природі антімонтрісульфід зустрічається як антімоніт /сурмик/. Це крихке, кристаличне, легко-топке тіло, сірого кольору.

Аморфний трісульфід одержується, як оранжовий осад, при реакції росчину антімонтріхлоріду з сірководнем. Він росчиняється в алкалійних сульфідах і дає росчинні у воді тіосоли, напр. натріумтіоантімоніт - Na_3SbS_3, що при оксідації з водою роскладається на антімонтрісульфід і сірководень.

Відомий також антімоноксісульфід Sb_2S_2O, яко мінерал вишневець або пиростібіт.

Так зв. антімонове шкло утворюється при стоплюванні тріоксіду з трісульфідом.

Червоносрудий мінеральний [illegible] КЕРМЕС є сумішком сульфіду й тріоксіду; випадає при варенні трісульфіду з росчином соди.

Антімонтетрасульфід - Sb_2S_4.

Повстає при пропусканні сірководня через росчин тетроксіду в солянній кислоті, яко оранжовий порошок, що від нагрівання переходить у трісульфід.

Антімонпентасульфід - Sb_2S_5.

Повстає при пропусканні сірководня через росчин антімоніатної кислоти, або при роскладі її тіосолів соляною кислотою.

Оранжовий порошок, що росчиняється в лугах і алкалійних сульфідах, утворюючи тіоантімоніати; найзвичайнішим антімоніатом є т.з. Шліппова сіль - $Na_3SbS_4 \cdot 9H_2O$.

Кислоти роскладають тіосоли на пентасульфід і сірководень /див. при As. /.

Sb_2S_5 вживається при вулканізації кавчуку.

Сполучення антімону з галоґенами

З хлором антімон дає тріхлорід, що випадає також при розчиненні за тепла сурмику в соляній кислоті:

$$Sb_2S_3 + 6HCl = 2SbCl_3 + 3H_2S.$$

Це безбарвне кристаличне сполучення зветься антімоновим маслом; розчиняється в малій кількости води, але від більшої кількости гидролізується й дає білий осад антімоноксіхлориду/стібілхлориду/непостійного складу, напр.: $SbCl_3 + H_2O = SbOCl + 2HCl.$

В надміру води утворюються хлориди бідніші на хлор і багатші на кисень, і нарешті випадає оксід, поруч з вільною соляною кислотою:

$$2SbCl_3 + 3H_2O = Sb_2O_3 + 6HCl.$$

Білі осади, утворені роскладом антімонтріхлориду водою, звуться, по імені італійського лікаря Algarotti, порошками Альґаротті.

Зазначені реакції припиняються від додання соляної або винної кислоти, при чому остання дає розчинні антімонілвинні соли

Без роскладу антімонтріхлорід розчиняється в абсолютному алкоголі, етері й сірковому вуглі

Тріхлорід дає з хлором пентахлорід, а з хлороводнем і де-якими металевими солями-комплексні сполучення, напр. $2SbCl_3 \cdot 4Cl$, Na_3SbCl і т.д.

$SbCl_5$ повстає при реакціях хлору на антімон або на його хлорід. Це безбарвний, або жовтавий плин, що димить на повітрі й при охолодженні загусає на кристаличну масу. Від тепла вона розщеплюється на тріхлорід і хлор.

Відомий також тетрахлорід - $SbCl_4$ в подвійних хлорідних солях цезія й рубідія - Cs_2SbCl_6 (= $2CsCl + SbCl_4$) і Rb_2SbCl_6.

З бромом антімон дає трібромід - $SbBr_3$ - безбарвні голочки, що топляться між 90° і 94°, та пентабромід - $SbBr_5$.

З йодом - трійодід - SbJ_3, який знаходиться в трьох різних кристаличних формах, з яких шестигранна рубінова форма є найтрівкішою й легко утворює пентайодід - SbJ_5.

Відомі також і флюориди: SbF_3 - кристаличний, безбарвний, на повітрі роспливається, та SbF_5 - олійватий, що кипить при 155°C.

З алкалійними флюоридами антімон-пентафлюорид утворює гарно кристалізовані форми, напр. $KSbF_6$ - каліумстібіофлюорат /антімонофлюорат/.

VI ГРУПА ВУГОЯ.

БОР, ВУГОЛЬ, СІЛІЦІЙ, ҐЕРМАНІЙ.

БОР, B = 11·0.

У природі бор трапляється лише в сполученні з киснем, яко боратна /борна/ кислота - сассолін та її соли - борати: природня бура або тінкаль, складу $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, бораціт - $Mg_7B_{16}O_{30}Cl_2$ /маґнезіумхлорідоборат/, боронатрокальціт $CaNaB_5O_9$ /натріумкальціумборат/, борокальціт або колеманіт - $CaB_6O_{11} \cdot 5H_2O$ /кальціумборат/, а також як складова частина де-яких сілікатів, напр. турмаліну.

В незначній кількости знаходиться бор у рослинах, напр. у виноградних гроснах; як боратна кислота й борати - в де-яких мінеральних водах та в морській воді. Так, на 1 м.³ морської води припадає до 0,2 ґр. H_2BO_4, також і у воді озера Монте-Ронондо.

Бор відомий у двох модіфікаціях: 1/ аморфний і 2/ кристаличний.

Аморфний бор утворюється пропіканням оксіду з порошкуватим маґном, яко чорний порошок, густоти 2,45:

$$B_2O_3 + 3Mg = 3MgO + 2B.$$

Кристалична модіфікація виділяється після охолодження росчину бору в ростопленому алюміні: випадають рудо-жовті пласкуваті голки бору, дуже тривкі, твердіші ніж корунд, і тому ця модіфікація має назву діамантового бору; густота її - 2,68.

Поруч з діамантовим бором повстає також лускуватий, бронзової барви, т.з. ґрафітовий, бор, що має в собі значну кількість алюміну.

Запалений на повітрі порошкуватий бор згорає на бороксід - B_2O_3; кристаличний бор не піддається оксідації навіть і в великому жару.

З де-якими металами бор сполучається в боріди; відомий напр. сірий кристаличний ферроборід - FeB, нікелевий - NiB і вапневий - CaB_2 - боріди; боронітрід - BN - з водяною парою дає боратну кислоту й амоняк.

З воднем бор дає бороводні, що повстають при розкладі металевих борідів кислотами, напр. бороводень - B_4H_6, т.з. тетраборан - безбарвний плин, неприємного запаху.

БОРОКСІД - B_2O_3.

Бороксід утворюється пропіканням боратної кислоти, подібний на шкло препарат; росчиняється у воді на боратну кислоту:

$$B_2O_3 + 3H_2O = 2H_3BO_3.$$

Боратна кислота - H_3BO_3.

Боратна або борна кислота зустрічається в природі яко мінерал сассолін; в меншій кількости - в газах і парі, що виходить зі щилин де-яких вулканів у Італії /т.з. фумаролли/.

Гази пропускають через воду, й у такий спосіб з них одержується тосканська боратна кислота /Монте-Черболі/.

Готують боратну кислоту також роскладом гарячого росчину алкалійного борату соляною кислотою; при охолоджуванні викристалізовується H_3BO_3

$$Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O = 4H_3BO_3 + 2NaCl.$$

Технично фабрикують її роскладом боронатрокальциту: $CaNaB_5O_9.6H_2O$.

Боратна кислота утворює білі, перлового блиску дусочки, росчинні у воді при 140 - 1:25,5 част. або 1:3 горячої води.

При кипінні водного росчину, разом з водяною парою вивітрюється також незначна частина кислоти. Вона росчиняється також у спірті, а коли цей росчин запалити, то він горить зеленим полум'ям; забарвлення викликається утвореним у росчині етілборатом.

H_3BO_3 є кислотою слабкою, синій росчин лякмусу забарвлює на червоно, а червону бібулу, після висушення, в червоно-рудий кольор, що від змочення натріумгідроксідом переходить у чорно-зелений; темне полум'я забарвлює на зелено.

Гліцерін збільшує силу боратної кислоти, бо сполучається з нею в досить міцну гліцеріно-боратну кислоту. Остання реакція використовується для квантітативного аналізу боратної кислоти.

Від нагрівання на 100° H_3BO_3 переходить у метаборатну кислоту HBO_2 - білий порошок, що при 140° перетворюється в тетраборатну або піроборатну кислоту $H_4B_4O_7$ - крихке шкляване сполучення, яке від сильного жару переходить у бороксід - B_2O_3.

Боратної кислоти вживається в шклярстві при виробі боросілікатного шкла, яке від неї буває більшого лиску й тривкости що до зміни температури; в металургії при лютуванні й зварюванні металів, для гартування сталі, в піротехниці, для консервування продуктів споживання, та в медицині.

Соли боратної кислоти - борати - невідомі для типу H_3BO_3, але знані метаборати та поліборати /ді,- трі,- тетраборати й т.д./. Останні походять від ортоборатної кислоти відщепленням води й сполученням кількох молекул кислоти, напр.

$$5H_3BO_3 - 6H_2O = H_3B_5O_9$$ /пентаборатна кислота/.

$$K_2SO_4 + MgSO_4 + 2KCl = 2K_2SO_4 + MgCl_2$$

. Вживається для вироби галунів, поташу й на угноєння.

КИСЛИЙ КАЛІЙМСУЛЬФАТ - $KHSO_4$ легко росчиняється у воді, від нагрівання переходить в піросульфат - $K_2S_2O_7$, а при вищій температурі - в сульфат-K_2SO_4

КАЛІЙМСУЛЬФІТ - K_2SO_3 і КИСЛИЙ КАЛІЙМСУЛЬФІТ- $KHSO_3$ цілком подібні до відповідних сульфітів натру.

КАЛІЙМСУЛЬФІД - K_2S КАЛІЙМГИДРОСУЛЬФІД - KHS. готуються так само як і сульфіди натру та мають аналогичні властивости.

ФОСФАТИ КАЛІЯ - K_3PO_4, K_2HPO_4, KH_2PO_4 аналогичні відповідним солям натру; легко росчиняються у воді.

КАЛІЙМКАРБОНАТ /ПОТАШ/ - K_2CO_3 виробляється жлуктуванням рослинного попелу, частіш - з мелясси: при фарикації спирту в мелясси, після його виділення дестіляцією, в реторті залишається мелясова остача, яку випарюють і перепалюють.

Перепалений продукт жлуктують водою й одержують росчин поташу з каліумсульфатом. звідки частковим випарюванням і кристалізацією ізолюють каліумкарбонат.

В Німеччині поташ виробляють з Штасфуртських солів. До росчину каліумхлориду додають магнезіумкарбонат і нагнічують CO_2. Утворений при цьому процесі кислий каліуммагнезіумкарбонат - $KHMg(CO_3)_2$ розкладається водою на K_2CO_3 і $MgCO_3$.

Чисті препарати одержують спалованням винного каміня $KHC_4H_4O_6$ без доступу повітря. Повстає вуголь і поташ.

Продажний поташ - біла річевина, кристалична, роспливається на повітрі, легко росчиняється у воді /на 100 гр. води при 25° 114 гр. K_2CO_3 /; росчин реагує сильно алкалійно; з концентрованого росчину K_2CO_3 викристалізовується в безбарвних плиточках $2K_2CO_3.2H_2O$

КИСЛИЙ КАЛІЙМКАРБОНАТ - $KHCO_3$ виникає в умовах подібних до утворення відповідної натрової соли; кристалізується в моноклинній системі.

При випарюванні росчинів каліум і натріумкарбонату повстає каліумнатріумкарбонат, що топиться легше ніж його складники й вживається для роскладу сіліка-тів.

При електролізі насиченого росчину каліумкарбонату /10-15°/ випадає синуватий порошок каліумперкарбонату - KCO_3 ; вільна кислота перкарбонатна - невідома; KCO_3 є енергійним оксідатором.

КАЛІЙМСІЛІКАТ подібний до натрового і дає калійне водне шкло.

Калійні соли забарвлюють несвітуче полум'я у віолетовий колір, але в присутности натру це забарвлення маскується.

При якістному хемичному аналізі користуються синім кобальтовим шклом або шкляною призмою, наповненою росчином індіґо /індіґова призма/, крізь які досліджують характер забарвлення полум'я: при цьому жовта барва Na. поглинається, а віолетова K видається рожево-червоною.

Рубідій, Rb=85·45; Цезій, Cs=132·81.

Рубідій і цезій поширені в природі незначними кількостями сполучень де-яких мінералів, як лепідоліту, та в де-котрих мінеральних водах.

Соли рубідія і цезія, особливо хлориди - RbCl і CsCl, менше росчинні у воді ніж калійні соли; зазначені метали дають також мало росчинні галуни $RbAl(SO_4)_2 . 12H_2O$ та $CsAl(SO_4)_2 . 12H_2O$.

Кислий рубідіумоксалят $Rb_2C_2O_4 \cdot H_2C_2O_4$ у воді росчиняється гірше ніж відповідна цезієва сіль, і це дає змогу ділити їх фракціонованою кристалізацією.

Соли рубідія забарвлюють полум'я в червоно-віолетовий колір, а цезія - в блакитно-віолетовий.

Літій, Li = 7·03.

Літій поширений у природі в незначній кількости сполучень ріжних мінералів /лепідоліт/ та де-яких мінеральних вод.

Це - сріблясто-блискучий метал, твердіший ніж калій і натрій, так що може бути витягнутий у дріт; при 20° густота його = 0,534.

При нагріванні на повітрі до 200° він згорає сліпучим полум'ям в літіумоксід - Li_2O

Розкладає воду але повільніше ніж калій і натрій, при чому утворюється літіумгидроксід і водень.

Дає соли, з яких карбонат - Li_2CO_3, а головно фосфат - Li_3PO_4 мало росчинні у воді, а хлорід - LiCl і сульфат - Li_2SO_4 росчиняються добре.

Літіумхлорід також росчиняється в алкоголі й в сумішку алкоголю з етером; вживається в медицині від ниркових і печіночних камінців.

Соли літія забарвлюють несвітуче полум'я в карміновий колір.

Амоній.

Алкалійним солям відповідають амонійні, в яких припускається існування одновалентного радікала амонія- NH_4, що з галоґенами й кислотними аніонами дає соли. Амоніумгидрат дуже нетрівкий і від нагрівання рос-

падається на амоняк і воду.

Соли амонія відрізняються від алкалійних відносно великою здібністю вивітрюватися, при чому або дісоціюють на амоняк і кислоту, що при охолодженні знову дають попередню сіль /амоніумхлорід/ або розкладаються цілком, віддаючи амоняк напр. амоніумнітрат. Від пропікання розкладаються з відщепленням амоняку.

АМОНІУМХЛОРІД - NH_4Cl /сальміяк/ виділяється иноді поблизу чинних вулканів.

Виробляється пропусканням амоняку через соляну кислоту; утворений розчин концентрується до кристалізації NH_4Cl або випарюється вщент і чиститься сублімацією.

Амоніумхлорід кристалізується в кубиках, а сублімований дає волокнисті аморфні куски; легко розчиняється у воді.

Від нагрівання сублімується, при чому спочатку дісоціює а потім охолоджена пара дає знову амоніу хлорід.

Вживають його для гальваничних елементів /Лекланше/ на лютування металів і т.д.

АМОНІУМНІТРАТ - NH_4NO_3 ізоморфний з каліумнітратом і приготовляється невтралізацією амоняку нітратною кислотою.

Технично виробляється з амоніумсульфату і натріумнітрату:

$$(NH_4)_2SO_4 + 2NaNO_3 = 2NH_4NO_3 + Na_2SO_4.$$

або подібною реакцією з кальціумнітратом:

$$(NH_4)_2SO_4 + Ca(NO_3)_2 = 2NH_4NO_3 + CaSO_4.$$

в такий спосіб одержується 99,9% продукт.

У воді значно розчиняється, при чому температура розчину знижується; від нагрівання розкладається на N_2O й воду.

Вживається для вироби вибухових матеріялів та для приготовлення охолоджуючих сумішків, тільки не в розчинах, як сальміяк.

АМОНІУМНІТРІТ - NH_4NO_2 - безбарвна, дуже нетрівка кристалична річевина.

АМОНІУМСУЛЬФАТ - $(NH_4)_2SO_4$ ізоморфний з каліумсульфатом. Виробляється пропусканням амоняку через розроплену сульфатну кислоту або пропусканням CO_2 під тисненням через сумішок кальціумсульфату й 25% амоняку:

$$CaSO_4 + CO_2 + 2NH_3 + H_2O = (NH_4)_2SO_4 + CaCO_3$$

Вуглекислота, що вживається при зазначеному процесі, мусить бути цілком чистою, без примішки CO.

$(NH_4)_2SO_4$ легко розчиняється у воді: 50 част. на 100 част. води; від пропікання розкладається:

$$(NH_4)_2SO_4 = 2NH_3 + 2SO_2 + N_2 + 2H_2O.$$

Вживається яко угноєння.

АМОНІУМПЕРСУЛЬФАТ - $(NH_4)_2S_2O_8$ безбарвна річевина реагує як оксідатор.

АМОНІУМСУЛЬФІД - $(NH_4)_2S$ безбарвна річевина, легко росчинне у воді; вже при звичайній температурі розкладається на амоняк і амоніумгидросульфід.

АМОНІУМГИДРОСУЛЬФІД - $(NH_4)HS$ одержується при насичуванні росчину амоняку сірководнем:

$$NH_3 + H_2S = NH_4HS.$$

Коли ж до нього додати стільки амоняку, скільки було насичено сірководнем, то утворюється амоніумсульфід:

$$(NH_4)HS + NH_3 = (NH_4)_2S.$$

Свіжо приготовлений росчин пахне дуже сильно й неприємно, при доступі повітря жовті набуваючи оранжового кольору й нарешті відбарвлюється, виділяючи сірку.

Тому при розкладі зазначених сульфідів випадає сірка, яка росчиняється в амоніумсульфіді й так повстають полісульфіди $(NH_4)_2S_2$ і т.п., що звуться жовтим амоніумсульфідом.

Їх можна одержати росчиненням сіркового цвіту в амоніумсульфіді. Від охолодження однакових обсягів сірководня й амоняку утворюється амоніумгидросульфід у формі безбарвних голочок.

АМОНІУМФОСФАТИ є нормальні $(NH_4)_3PO_4$ секундарні $(NH_4)_2HPO_4$ й примарні $(NH_4)H_2PO_4$.

АМОНІУМКАРБОНАТ - $(NH_4)_2CO_3$ утворюється при пропусканні вуглекислоти через росчин амоняку.

Він дає безбарвні кристали з 1 мол. води й вже при звичайній температурі розкладається на амоняк і кислий амоніумкарбонат.

КИСЛИЙ АМОНІУМКАРБОНАТ - NH_4HCO_3 кристалізується в безбарвних пляточках, росчиняється у воді а від тепла вивітрюється і розкладається.

Продажний амоніумкарбонат приготовляється нагріванням амоніумсульфату чи сульфіду з $CaCO_3$. Пара збирається до приймача, де густне в безбарвне кристаличне сполучення.

Продукт є сумішком кислого амоніумкарбонату й т. з. амоніумкарбамінату

$$CO\begin{matrix}\nearrow NH_2\\ \searrow ONH_4\end{matrix};$$

При росчиненні продажного препарату у воді росчиняється кислий карбонат а карбамінат сполучається з водою й дає тей карбонат /нормальний/:

$$CO\begin{matrix}\nearrow NH_2\\ \searrow ONH_4\end{matrix} + H_2O = CO\begin{matrix}\nearrow ONH_4\\ \searrow ONH_4\end{matrix};$$

Продажний амоніумкарбонат пахне амоняком у наслідок дісоціації.

Тяжкі метали 1-ї групи періодичної системи.

Мідь, срібло, золото.

Зазначені метали по величині атомової ваги займають місце в першій групі періодичної системи, й хоча можуть бути одновалентними, але своїми властивостями цілком різняться від алкалійних металів.

Мідь, Cu = 63·57.

У природі мідь зустрічається як вільною так і в сполученнях, головно оксідів, карбонату сульфіду т.д., напр. червона мідна руда або купріт - Cu_2O азурит - $Cu(OH)_2 \cdot 2CuCO_3$ малахит - $Cu(OH)_2 \cdot CuCO_3$ халькозін - Cu_2S халькопіріт - $CuFeS$ борніт Cu_5FeS_4. З цих руд мідь одержується або сухим або мокрим способом.

Сіркові руди випалюють не цілком щоб залишити в них частину сірки. Приготовлена в такий спосіб руда топиться з додачею сілікатів, при чому утворюється т.з. мідний камінь, що по складу є купрісульфід забруднений залізним сульфідом.

Мідний камінь знову випалюють й стоплюють з сілікатами, одержуючи т.з. сирову або чорну мідь. Сирова мідь стоплюється при доступі повітря: сірка при цьому згорає, а металеві примішки оксідуються; ростоплена мідь перемішується деревляними тичками; збуглювання дерева викликає редукцію мідних оксідів до металу.

Для вироби сирової міді з мідного каміня тепер вживають скорішого й дешевшого конвертового способу /порівн. заліво/.

Ростоплений мідний камінь вливається до конвентора, через який проганяють повітря для оксідації примішок, частина яких вивітрюється, витікає або переходить у шлак /троску/.

В протилежність конвертовому способу при металургії заліва, повітря пропускається не зі споду конвертора, через всю ростоплену масу, щоб не в оксідувати міді, а лише над поверхнею маси; з утворених при цьому оксідів і сульфіду редукується мідь

$$Cu_2S + 2CuO = 4Cu + SO_2.$$

Конвертова мідь містить 95-99% чистого металу.

Залізні руди, що мають у собі мідь, обробляють иншим способом: складають у купи й залишають на звітрання й окисленння, при чому утворюються сульфати: куп-

рі-й феррісульфати жлуктують водою, і пропускають росчин через жолоби, заповнені залізними відпадками, на яких відкладається мідь; так одержують т.з. цементову мідь.

Цілком чисту мідь фабрикують електролізом. З сирової міді виливають плити, які підвішуються в росчин підкисленого купрісульфату; проти цих плит підвішують мідну бляху, й через прилад пропускають електричний ток.

Сирова мідь /анод/ росчиняється, й цілком чистою осідає на мідній блясі /катод/

Кисневі, багаті на мідь, руди редукуються в печах вугіллям з додачою різних матеріялів, що знижують температуру топлення й переходять у шлак /троску/.

Руди бідні на мідь, а також дрібні мідні відпадки, перероблюються мокрим способом; їх пропікають з доданням натріумхлориду; купріхлорид жлуктують водою, а мідь з росчину осаджують електролізом; так фабрикують електролітичну мідь.

Мідь - ясно-червоний метал, сильного блиску, кристалізується октаедрами, дуже ростяжна й трівка; $\delta = 8,9$; топиться при 1080°.

На повітрі вона оксідується: в сухому чорніє, а в вохкому вкривається зеленою поволокою купрікарбонату. При розжаренні на повітрі вона переходить у суміш оксідів - Cu_2O й CuO.

В соляній і в розропленій сульфатній кислоті мідь росчиняється поволі, краще - в гарячій концентрованій сульфатній кислоті й зовсім легко в нітратній.

В амоняці при доступі повітря мідь теж росчиняється, забарвлюючи росчин на темно-синій кольор.

З росчинів купрісолів мідь вилучається залізом нікелем і маґнієм.

Мідь широко вживається для різних цілей, на мідний посуд, рурки й дріт для електротехничних потреб, бо після срібла вона має найбільшу електропроводність[x], а головно для різних стоплив, з яких більшість має значну трівкість, ростяжність, ковкість та добре поліруеться.

Найголовніші стоплива міді: дзвонове стопливо-мідь з 20-25% цини, дзеркальне - з 33% цини, гарматне - з 9-10% цини.

Фосфорна бронза /спиж/ є стопливом з 90% міді, 9% цини й 0,5 - 1,0% фосфору; сілікатна бронза має 1-2% сіліція; модерна бронза - 86,6% міді, 66% цини, 3,3% цинку, 3,3 олива; антична бронза - стопливо міді й цини в різних пропорціях; иноді має в собі цінк.

---

x/ Коли приняти електропроводність срібла за 100, то електропроводність міді = 91, а заліза лише 11-16.

Мосянж - є стопливо міді й цінку; червоний мосянж /червоне стопливо, томпак/ містить до 15-18% цінку; вживається головно для вироби машинних частин; від додання цини збільшується його твердість, блиск, тривкість і ростяжність /дельта-метал/

Дурана - метал, що вживається для таких самих потреб, є стопливом міді, цини, антімону заліза і кадму; має властивости заліза й не ржавіє.

Жовтий мосянж /жовте стопливо/ містить 20-50% цінку й малу кількість олива /1-2%/.

Білий мосянж /біле стопливо/ містить 50-80% цінку, ясно-жовтого кольору; крихкий, вживається для лютування.

З розмеленого мосянжу фабрикують бронзові фарби, в залежности від температури нагрівання мосянжового порошку, повстають різні відтінки.

Тальмі - метал є позолочений червоний мосянж;
Similor-poli - мосянж з циною.

Стопливо з 25% нікелю й 75% міді має білий колір й вживається для виготовлення грошей. Подібний же склад мають константан і нікелін, яких вживається в електротехниці для виготовлення опорів; від додання манґану опір збільшується.

Пакфонґ або арґентан є жовто-білим стопливом міді, цінку й нікелю. Посріблені арґентанові вироби відомі в продажу під назвою нового або хинського срібла, альпака, кристофля й т.д.

Алюмінова бронза - золотого кольору стопливо міді з 5-10% алюміну; вона тверда й трівка як звичайна бронза та ростяжна як мосянж.

Манґанова бронза - виносить 70% міді й 30% манґану; вона не маґнетна, але від додання алюміну, бісмуту, антимону, арсену або бору набуває маґнетних властивостей.

Мідь дає дві групи сполучень: купро-сполучення й купрі - сполучення.

КУПРОСПОЛУЧЕННЯ.

КУПРООКСІД - Cu_2O - зустрічається як природня червона мідна руда - куприт.

Випадає з росчину купрісульфату при реакції з виноградним цукром й калійним лугом, яко червоний порошок.

КУПРОГИДРОКСІД - $Cu(OH)$, повстає при розкладі купрохлориду або при реакції /на холоду/ гидроксіламіну з луговим росчином купрісоли.

$Cu(OH)$ жовтий осад, що на повітрі швидко оксідується в блакитний купрігидроксід.

КУПРОХЛОРІД - $CuCl$ готують нагріванням однакових кількостей купріхлориду й мідного трупеску в де-

сятерною кількістю 20% соляної кислоти - доки темно-рудий плин відбарвиться, після чого його вливають до більшого обсягу дестильованої води й білий осад промивають.

Купрохлорід мало росчиняється у воді, добре в соляній кислоті й в амоняці.

Цей росчин вживається при аналізі газів для потлинення CO й кисня. В промисловости купрохлорід вживається при виробі водня з водяного газу /для поглинення CO/; на повітрі оксідується й переходить у купріхлорід.

КУПРОЙОДІД-CuJ утворюється при змішуванні за тепла росчину купрісульфату з каліумйодідом. Поруч з йодом вилучається рудо-білий порошок.

КУПРОЦІАНІД-CuCN випадає білим осадом з росчину купрісульфату від каліумціаніду /при нагріванні/ З початку утворюється купріціанід - $Cu(CN)_2$, але зараз же роспадається на купроціанід і ціан.

КУПРОРОДАНІД -CuCNS випадає з росчинів купрісоли при реакції каліумроданідом в присутности сульфітної кислоти.

КУПРОСУЛЬФІД-Cu_2S зустрічається в природі яко мінерал мідний блиск поруч з мідним колчеданом $CuFeS_2$ або Cu_3FeS_3

При реакціях сірководня з купросолями випадає осад змінного складу в якому переважає купросульфід. З росчину в жовтому амоніумсульфіді кристалізуються також лише купросполучення

КУПРІСПОЛУЧЕННЯ.

КУПРІОКСІД-CuO утворюється поруч купрооксіду при пропіканні на повітрі металичної міді або її сполучень - нітрату, карбонату чи гидроксіду.

Це - чорна річевина, нерозчинна у воді. Вугілля або водень в жару редукують її до металу.

При спалюванні органичних сполучень з купріоксідом його кисень окислює вуголь органичного сполучення з CO2 й водень у воду - звідси вживання CuO при т.з. органичному чи елементарному аналізі.

Купріоксід росчиняється в ростопленому шклі й надає йому зеленої барви.

КУПРІГИДРОКСІД - $Cu(OH)_2$ вилучається яко блакитний осад $(CuO)H_2O$ при осаджуванні росчину купрісоли калійним або натровим лугом; від нагрівання він віддає частку води й рудіє.

Продажна фарба під назвою бременської зелені містить головним чином $Cu(OH)_2$

В амоняці купрігидроксід росчиняється в блакитним забарвленням росчину, даючи амоніумкупрігидроксід $Cu(NH_3)_4(OH)_2$, що вживається яко Швейцерів реак-

тив для росчинення целюлози[x].

В присутности винної кислоти їдкі луги не осаджують гидроксіду з міцної соли, а тільки забарвлюють росчин у синій кольор; з такого росчину ріжними редукторами вилучається купрооксід або його гидрат[xx].

Коли з росчину купрісоли вилучити спочатку амоняком або вапном основну сіль, промити її й реагувати на неї калійним лугом, то утвориться кристаличний гидроксід $Cu(OH)_2$, що вживається яко прекрасна блакитна фарба під назвою гірської блакиті.

КУПРІХЛОРІД - $CuCl_2.2H_2O$ утворюється росчиненням купріоксіду в соляній кислоті, кристалізується в блакитних голочках, що росчиняються у воді й алкоголі.

КУПРІСУЛЬФАТ - $CuSO_4.5H_2O$ готується росчиненням купріоксіду або карбонату в розрідленій сульфатній кислоті або росчиненням міді в концентрованій H_2SO_4 в присутности кисня або окісніторів.

Кристалізується $CuSO_4$ в трикліничній системі й має назву мідного купервасу.

В 100 гр. при 15°С. росчиняється 19,3 гр. купервасу, а при 100° - 73,5 гр.

Від нагрівання на 200° $CuSO_4.5H_2O$ віддає прикристалеву воду й переходить у білий порошок безводного купрісульфату, який жадібно сполучається з водою й тому вживається для відводнення плинів напр. спірту, й для просушки газів.

З сульфатами алкалійних металів купрісульфат дає подвійні соли, напр. натріумкупрісульфат - $Na_2Cu(SO_4)_2.6H_2O$ а з амоніевими солями - комплексні соли т.з. аміакати напр. $[Cu(NH_3)_2]SO_4$ або $[Cu(NH_3)_4]SO_4.H_2O$

Залізо й цінк виділяють з росчину купрісульфату мідь, чим користуються в промисловости при переробці мідних колчеданів /цементова мідь/.

КУПРІНІТРАТ - $Cu(NO_3)_2$ готується росчиненням міді в нітратній кислоті: утворює стовпкуваті кристали $Cu(NO_3)_2\,3H_2O$, що роспливаються на повітрі й росчиняються в спірті.

Папір, напоєний росчином купрінітрату й висушений дуже легко загорається.

КУПРІКАРБОНАТ - $CuCO_3$ відомий у природній фор-

---

x/ Реактив Швейцера готують звичайно росчиненням свіжо промитого, ще вохкого CuO в концентрованому амоняці, звідки його технична назва cuoxam (cuprooxyd + ammoniak). Прим. Ред.

xx/ В аналізі часто вживають т.з. росчин Фелінґа яко реактив на ґрозновий цукор і інші редуктори. В реактиві Фелінґа маємо росчин $CuSO_4$ та винної кислоти в надмірі KOH. В присутности цукру комплексна сіль цукру й калія /приблизний і найпростіший склад якої Cu~O.CH.COOK / роспадається з виділенням Cu_2O.
Cu~O.CH.COOK
Прим. Ред.

мі зеленого мінералу малахиту - $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ - й блакитного азуріту - $2CuCO_3(CuOH)_2$.

Штучно приготовлений основний купрікарбонат пускається в продаж як фарба під назвою брауншвейґової зелені.

Нормального купрікарбонату досі не ізольовано.

Осаджування росчину купрісульфату содою або поташом дає сині коллоїдальні осади непостійного складу, які раптово переходять у кристаличний основний купрікарбонат - $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$.

З алкалійними карбонатами мідний карбонат дає сині подвійні соли, напр. $CuCO_3 \cdot Na_2CO_3 \cdot 3H_2O$ або $CuCO_3 \cdot Na_2CO_3$.

КУПРІСУЛЬФІД - CuS Від осаджування росчину купрісоли сірководнем утворюється чорний осад непостійного складу, що частково росчиняється в амоніумсульфіді

Сульфід складу CuS знаходиться в природі.

КУПРІСІЛІКАТИ зустрічаються в природі, як напр. синьо-зелений хризокол - $CuSiO_3 \cdot 2H_2O$, зелений діоптаз - $CuSiO_3 \cdot H_2O$

Ростоплене шкло /вапневе й оливяне/ в присутности залізного порошку росчиняє купріоксід з утворенням купрісілікату Сильне нагрівання руйнує сілікат і вилучає з нього дрібно роспорошену металеву мідь, що забарвлює шкло в червоний кольор

Як що в шклі є значна кількість міді, то воно набуває темно-червоної барви /античне porporino/.

ШВЕЙНФУРТСЬКА ЗЕЛЕНЬ - $3Cu(AsO_2)_2 \cdot Cu(C_2H_3O_2)_2$. готується змішуванням гарячих концентрованих росчинів арсенітної кислоти й купріацетату.

ШВЕДСЬКА ЗЕЛЕНЬ /зелень Шееле/ повстає при реакціях купрісолей з натріумарсенітом; осад має непостійний склад, напр. $Cu_3(AsO_3)$ або $2CuO \cdot As_2O_3 \cdot Cu(AsO_2)_2 \cdot 2H_2O$*) й росчиняється в алкалійних лугах з синім забарвленням.

КУПРІАЦЕТАТ - $Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot 5H_2O$ готується росчиненням купріоксіду в оцтовій кислоті, утворюючи ромбичні кристали.

ОСНОВНИЙ КУПРІАЦЕТАТ /синій/ - $Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot Cu(OH)_2 \cdot 2H_2$ утворюється коли пару оцтової кислоти /при винному квашенні/ приводять до зіткнення з мідними плитками при доступі повітря.

Утворена зелена маса по складу є сумішком основних купріацетатів.

Обидва ацетати вживаються для вироби фарб.

Срібло, Ag = 107·8.

Срібло зустрічається в природі вільним /самородне/

---

*) В ньому переважає $CuHAsO_3$. Прим. Ред.

і в сполученнях, як сульфід - арґентіт - Ag_2S , срібляний блиск - $Ag_2SCu_2S_2$, з антімоном - пірарґіріт - Ag_3SbS_3 , з арсеном - пристіт - Ag_3AsS_3 , далі в оливянім блиску, в залізнім колчедані, в колчедані міднім під назвою полібазіту - $(AgCu)_{16}(SbAs)_2S_{12}$ і т д

З цих сполучень срібло виробляють витоплюванням напр. у Пшібрамі /Чехія/ зі сріблоносного оливяного блиску.

Багатше на срібло рудне оливо /не менш 0,02 - 0,05%/ стоплюється в печах при доступі повітря /рис 21/ /"трейбування"/; оливо та инші примішки при цьому легко окислюються даючи оксіди, які витікають або поглинаються дном печі.

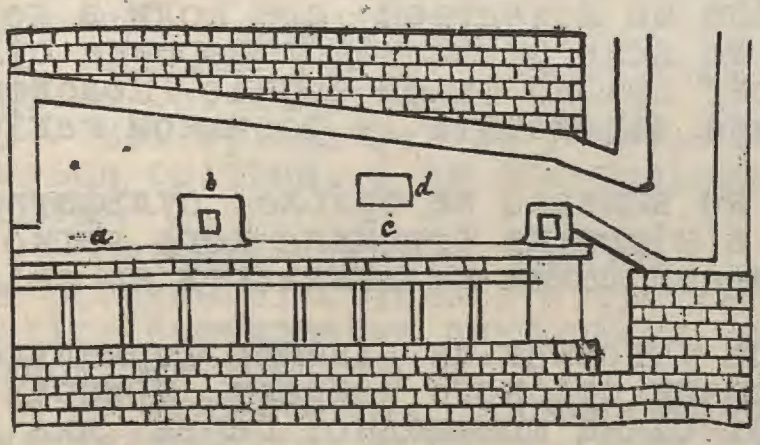


Рис 21.

Бідне на срібло рудне оливо спершу концентрують патінзованням /Pattinson 1833/: ростоплене рудне оливо залишають охолоджуватися поволі, при чому проходить неповна кристалізація, в процесі якої утворюється тверде оливо /без срібла/ й матковий луг /плинне оливо/ багатий на срібло.

Инший спосіб відомий під назвою паркезування /Parkes, 1850/ полягає в слідуючому: рудне оливо стоплюють з цінком і охолоджують.

Срібло значно краще росчиняється в цінку аніж в оливі, й тому цінк віднімає срібло від олива, й при охолодженні застигає спочатку стопливо з сріблом, яке у формі "цінкової піни" випливе над плинним оливом.

Стопливо цінку зі сріблом прогрівають перегрітою парою, при чому цінк оксідується в ZnO , залишаючи срібло.

Багаті на срібло сіркові руди випалюють з натріумхлорідом, а потім обробляють залізом у присутности води; при цьому срібний хлорід редукується залізом до срібла, яке екстрагують /амалґамують/ ртуттю.

З очищеної амальґами решту ртути відділюють дестіляцією.

З сіркових руд срібло екстрагують також натріумціанідом:

$$Ag_2S + 4NaCN = 2Na[Ag(CN)_2] + Na_2S .$$

при чому утворюється натріумарґентумціанід - $Na[Ag(CN)_2]$, з якого срібло вилучається цінком або електролізом.

Продажне срібло має в собі трохи міді, а тому чи-

ститься ще раз. Його розчиняють у азотній кислоті, й з розчину вилучають соляною кислотою срібний хлорід, який або редукується цінком в присутности води або стоплюється з натріумкарбонатом.

По новішому способу срібло очищають електролізом. Срібні плитки завішують як анод в значно розроплену нітратну кислоту, й від току в 1,5 v на катоді вилучається чисте срібло.

Срібло - білий, блискучий метал, густоти 10,5; дуже ковке, ростяжне, твердіше ніж золото, але м'якше від міді; дається викувати в тоненькі листочки; кристалізується в октаедрах, топиться при 960°.

На повітрі срібло не міняється, але коли в повітрі є сірководень, то воно рудіє від утворення сульфіду. Під впливом озону срібло також чорніє. Поволоку срібного сульфіду можна відчистити 1% розчином каліумціаніду.

Соляна кислота не впливає на срібло, сульфатна лише при нагріванні, а нітратна розчиняє його лекко. Ростоплені луги й нітрати також не впливають на срібло.

Коллоїдне срібло утворюється діянням формальдегіду або таніну на розчин срібного нітрату, приправленого амоняком. Це річевина шоколадної барви, яка розчиняється у воді /гидрозол/ з забарвленням рудим, пурпуровим або синім; спірт знову осаджує її.

В продажу є під назвою коларголу або argentum kolloidale.

Срібла вживається для виготовлення ріжних річей, посуду, грошей, у фотографії, на золоті ліґатури; коллоїдне срібло вживається в медицині.

АРҐЕНТУМОКСІД - Ag_2O виділяється осаджуванням розчину срібної солі калійним або натровим лугом яко сіро-рудий осад, що розчиняється в ростопленому шклі і забарвлює його на жовто.

Хоч срібний оксід лише незначно розчиняється у воді, але має сильні основні властивости: з розчинів солів вилучає гидроксіди міді, бісмуту, ртути, цінку, заліза, кобальту, хрому, бериллія й алюміну.

АРҐЕНТУМГИДРОКСІД у вільному стані невідомий: алкалійні луги вилучають зі срібних солів арґентумоксід, у водних розчинах якого треба припускати присутність $AgOH$.

При реакції амоняку на срібний оксід утворюється чорне сполучення - Бертолетове вибухове срібло, або азід срібла NH_2Ag.

АРҐЕНТУМХЛОРІД - $AgCl$ утворюється осаджуванням розчину срібної соли соляною кислотою або розчином хлориду, як білий кубластий осад, майже нерозчинний ані в воді, ані в кислотах; $AgCl$ добре розчиняється в амоняці даючи $Ag(NH_3)Cl$, $Ag(NH_3)_2Cl$ або $Ag(NH_3)_2Cl.AgCl$; в каліумціаніді, утворюючи $KAg(CN)_2$

й у натріумтіосульфаті, даючи $Ag_2S_2O_3 \cdot 2Na_2S_2O_3$.

З амонячного росчину кислоти знову осаджують $AgCl$.

$AgCl$ також росчиняється в концентрованій соляній кислоті, або в концентрованому росчині алкалійних хлорідів, звідки викристалізовується після охолодження.

При повільному нагріванні до 485° $AgCl$ топиться в жовтуватий плин, який після охолодження застигає в подібну на ріг масу /рогове срібло/.

СРІБНИЙ БРОМІД - $AgBr$ аналогичний хлоріду, в слабкому /10%/ амоняці не росчиняється, але цілком росчинний в концентрованому /94%/.

СРІБНИЙ ЙОДІД - AgJ - жовтого кольору й в амоняці не росчиняється.

Всі срібні галіди /$AgCl$, $AgBr$, AgJ/ розкладаються світлом, і ця властивість використана в фотографії.x)

СРІБНИЙ НІТРАТ - $AgNO_3$ /ляпіс/ утворюється при росчиненні срібла в нітратній кислоті; кристалізується безбарвними плиточками, не гигроскопичний, топиться при 208°.

У воді $AgNO_3$ росчиняється добре, й росчин реагує невтрально; в 100 ч. води при 20° росчиняється 215 гр. $AgNO_3$; росчинний також у спірті.

Органічні річевини в присутности світла редукують з росчину $AgNO_3$ металичний порошок срібла чорної барви; цим пояснюється чорніння шкіри, вкритої росчином ляпісу.

Вживається в фотографії, медицині /lapis infernalis causticus/ і т.д.

СРІБНИЙ СУЛЬФАТ - Ag_2SO_4 - біле тіло, що незначно росчиняється у воді: 1 част. Ag_2SO_4 в 69 част. води при 100°.

СРІБНИЙ СУЛЬФІД - Ag_2S трапляється в природі яко мінерал аргентіт; сірководень виділяє його з росчину солів срібла яко чорний осад.

СРІБНИЙ ЦІАНІД - $AgCN$ утворюється при обережному приливанні росчину каліумціаніду до росчину ляпісу; білий осад росчиняється в надмірі реактиву, при чому повстає аргентумкаліумціанід - $K[Ag(CN)_2]$ /див.

---

x/ Світочулі фотографичні плитки або плівки вкриті желятиновою емульсією $AgBr$. Під впливом світла починається розклад броміду, залежно від інтензивности освітлення. Проявлення плиток полягає в релукції тих частин емульсійного шару, де вже почався розклад $AgBr$, при чому під впливом редуктора /пірогаллол, гидрохинон і т.п./ виділяється дрібно спорошковане металичне срібло, кількість якого дається знов же таки інтензивністю освітлення.

Проявлену плитку "фіксують" росчином тіосульфату /гипосульфіт/, який росчиняє зайвий не редукований бро-

комплексні солі/; його вживається на сріблення. У воді росчиняється мало.

СРІБНИЙ РОДАНІД - $AgCNS$ випадає білим осадом при реакції срібних солів з каліумроданідом; у воді майже не росчиняється. Надмір роданіду утворює подвійну сіль $KAg(CNS)_2$

АРГЕНТУМНАТРІУМТІОСУЛЬФАТ - $NaAgS_2O_3$ /мало росчинний у воді/ й відповідна калійна сіль $KAgS_2O_3$ /росчинний у воді/ утворюються при реакціях солів срібла з надміром калійного чи натрового тіосульфатів.

На цій властивости /головно $NaAgS_2O_3$/ заснована фіксація фотографичних плиток після проявлення /див. примітку/.

АЗІД СРІБЛА - AgN_3 утворюється від осаджування росчину нітрату росчином азоїміду /HN_3/; біла вибухова річевина.

ЗОЛОТО, Au = 197.2.

У природі золото найчастіше трапляється в самородному стані, але крім того як сільваніт у формі телуріду $(AuAg)Te_2$, наґіаґіт і т.д.; в незначній кількости супроводить залізний колчедан, олив'яний блиск, антімон; зустрічається також і в кремені.

Найбільші золотоносні поклади лежать в Трансваалі /Африка/, Австралії, Сібіру /Урал, Алтай, Лена, Єнісей/ в Північній Америці /Клондайк/, Каліфорнії, Південній Америці; в Чехії золото здобувають в Пшибрамі, Щавниці, Руднім.

Відомо три способи оброблення золотоносних руд.

По першому способу золотоносна руда мелеться на дрібний порошок, з якого золото вижлуктовується хлорною водою; хлорна вода утворює росчин ауріхлоріду, й з нього золото виділяють або залізним куперваом, щавелевою кислотою або осаджуванням через фільтр, наповнений деревним вугіллям.

Одержане таким чином золото має в собі ще й плятину, палядій, телур і чиститься ще раз.

Другий спосіб зветься амальґамацією. Руду спочатку пропікають, потім мелють на муку, а після добре перемішують з водою, ртуттю й натровою амальґамою. З ртуттю золото дає амальґаму, з якої чистий метал виділяють відгонкою ртути в ретортових печах.

Остача в реторті стоплюється й дає сирове золото, що містить иноді на половину срібла та инші метали в залежности від місця знаходження руд. Від домішок золото очищують хемично.

Амальгамація дає до 65% золота, що знаходиться в руді. Решта залишається при ртуті, вжитій на амаль-

---

мід. Залишаючи на плитці т.з. неґатив

Прим. Ред.

ґамацію; в ній розрізняють пісок, шлак і бруд; пісок відділяють розрідленим $NaOH$, а шлак + бруд жлуктується по третьому способу 0,1% росчином каліумціаніду.

Під впливом KCN в присутности кисню повітря відбуваються слідуючі процеси:

$$2Au + 4KCN + 2H_2O + O_2 = 2AuK(CN)_2 + 2KOH + H_2O_2$$

$$2Au + 4KCN + H_2O_2 = 2AuK(CN)_2 + 2KOH.$$

З утвореного каліумауроціаніду золото виділяється цінком або електролізом /на катоді в олива/.

Золото - жовтий; сильного блиску, досить м'який метал, $h = 19,2$; найкуйніший з усіх металів; з нього можуть бути вироблені дуже тоненькі плиточки /0,001 мм. товщини/, що просвічують зелено /позолітка, листове золото/. Топиться при 1064°. Росчиняється лише в царській воді, але в присутности оксідаторів також і в инших кислинах; сухі хлор і бром на золото не впливають.

На повітрі не зміняється навіть при високих температурах.

Реакцією формальдегиду на луговий дуже розроплений росчин ауохлориду й при нагріванні утворюється коллоїдальне золото, при чому росчин набуває червоної або темносиньої барви /золотий золь/.

Коллоїдальне золото утворюється також при нагріванні розропленого росчину ауріхлориду, невтралізованого кислим каліумкарбонатом в присутности кількох краплин танніну.

З цього росчину золото виділяється солями; навпаки присутність желятини припиняє виділення золота.

Техничне значіння мають стоплива золота з міддю /червоне золото/ й сріблом /жовте золото/.

У сполученнях золото буває одно - й трьох - валентним, утворюючи ауро-й аурісполучення.

АУРОСПОЛУЧЕННЯ.

АУРООКСІД - Au_2O темно-віолетовий порошок, що від нагрівання роскладається на золото й кисень.

АУРОГИДРООКСІД - $AuOH$ - темно-віолетовий порошок, який росчиняється у холодній воді з блакитним забарвленням.

АУРОХЛОРІД - $AuCl$ - білий порошок, що утворюється при нагріванні ауріхлориду; не росчиняється у воді.

Відомі також і сульфіди золота: Au_2S, AuS й $AuSNa$.

АУРІСПОЛУЧЕННЯ.

АУРІОКСІД - Au_2O_3 - рудий порошок.

АУРІГИДРОКСІД - $Au_2O(OH)$ виділяється з росчину ауріхлоріду з алкалійним лугом.

Ауpі-оксід і гидроксід росчиняються в росчинах алкалійних ціанідів, утворюючи комплексні ауріціанідові соли, напр. $Na[Au(CN)_4]$, що вживаються на позолочування.

Зазначені комплексні ціаніди повстають також при реакціях алкалійних ціанідів з дрібно спорошкованим золотом у присутности кисня повітря.

Амоняк утворює з Au_2O_3 або з $Au_2O(OH)$ руде сполучення, т.з. грімуче золото, яке вибухає від удару або нагріву.

АУРІХЛОРІД - $AuCl_3$ утворюється при безпосередньому сполученні золота з хлором /у присутности води/; це жовто-руда сіль, що на повітрі роспливається.

При росчиненні золота в царській воді й кристалізації з росчину випадають жовті голочки ХЛОРОАУРІТНОЇ КИСЛОТИ $HAuCl_4.4H_2O$, що від нагрівання роспадаються, залишаючи сумішок ауро-й ауріхлоріду.

Ауріхлорід забарвлює шкіру в темно-червоний колір даючи коллоїдальне золото. Вживається його для позолочування й у фотографії.

При реакціях амоняку з росчином ауріхлоріду виділяються осади складу $Au_2O_3.3NH_3$ та $Cl(NH_2.Au.NH.AuNH_2Cl$; в присутности амоніумхлоріду - $(NH_2)_2AuO$.

Як що до росчину ауріхлоріду додати суміш цинових хлорідів /$SnCl_2+SnCl_4$/, то утворюється рудо-червоний осад, т.з. Касіїв шарлат, що вживається для забарвлення шкла в червоний колір. Його можна вважати за сумішок цинового гидрооксіду й коллоїдального золота.

II. ГРУПА ЛУГОВАТО-ЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ.

Берилій, маґній, кальцій, стронцій. Барій, радій.

Луговато-земельні метали є двохвалентні й по своїй густоті - 1,6 - 3,8 - належать до легких металів.

Вони твердіші й тяжчі ніж лугові метали; воду роскладають поволі. Оксіди їх білі, землисті, майже не топляться, з водою дають основи, росчиняючись в ній менш ніж лугові. Нормальні карбонати й фосфати їх майже не росчинні.

МАҐНІЙ, Mg = 24.32.

Маґній /маґн/ дуже поширений елемент і супрово-

дить майже завжди кальцій; у природі зустрічається головним чином яко маґнезіумкарбонат - $MgCO_3$ - маґнезіт, з кальціумкарбонатом яко доломіт, з сілікатами напр. олівін - Mg_2SiO_4; не так часто в фосфатами; в Штасфуртських солях - яко маґнезіумхлорід з каліумхлорідом $KCl\,MgCl_2.6H_2O$ /карналіт/, як маґнезіумсульфат - $MgSO_4.H_2O$ - кізеріт, з каліумсульфатом - $MgSO_4.K_2SO_4.6H_2O$ - шеніт, $MgSO_4.K_2SO_4.MgCl.6H_2O$ каїніт, з кальціумхлорідом - тахгидрід і т.д.

Технично маґній одержується електролізом ростопленого маґнезіумкаліумхлориду в присутности кальціумхлориду, в залізних тіглях, що служать катодом при вугляному аноді.

Маґній - сріблясто білий метал, густоти 1,74, дуже ковкий, топиться при 750°, на повітрі сталий; при нагріванні до 800° прудко згорає білим полум'ям на маґнезіумоксід. Маґнієве полум'я висилає велику кількість ультра-віолетових промінів.

Розкладає воду лише в жару, але й то дуже поволі. Але як що сумішок маґнія з 1/20 по вазі йоду дуже обережно нагріти в колбі, доки вивітриться ввесь йод, то утвориться т.з. "активний маґній", що легко розкладає не лише воду, але й багато органичних річевин.

Маґній жадібно сполучається з киснем і в жару легко редукує оксіди до металів; але маґнезіумоксід не редукується вуглем навіть в електричній печі.

З азотом при червоному жарі дає маґнезіумнітрід, Mg_3N_2, що розкладається водою на маґнезіумгидроксід і амоняк.

У продажу маґній пускають яко порошок, дріт, бляшки й стрічки; вживається в фотографії для освітлення, в хемії, а головно для виготовлення ріжних стоплив з алюміном або цінком, які при значній легкости мають сильну твердість і міцність; стопливо маґнія з алюміном зветься маґналем.

МАҐНЕЗІУМОКСІД - MgO - готується випалюванням основного маґнезіумкарбонату, через що й зветься паленою маґнезією /magnesia usta/

Це - білий, легкий, пухкий порошок практично нерозчинний у воді. У вогні він сталий і вживається для виготовлення вогнетрівкого матеріялу. /90% MgO, 5% ферріоксіду, 5% вапна, глини й SiO_2/, що витримує температуру до 2000°С. і вживається для обкладки електричних печей.

Чистий MgO вживається для виготовлення тичинок /електродів/ до лямп Нериста.

МАҐНЕЗІУМГИДРОКСІД - $Mg(OH)_2$ випадає з розчину маґнезійних солів під впливом лугів, яко білуватий осад; у воді розчиняється незначно; при нагріванні розкладається на оксід і воду.

МАҐНЕЗІУМХЛОРІД - $MgCl_2.6H_2O$ дає з каліумхлорідом природній мінерал карналіт - $KCl\,MgCl_2.6H_2O$

Одержують його розчиненням карбонату або оксиду в соляній кислоті; кристалізується він у безбарвних плиточках, що на повітрі розпливаються, а від нагрівання частково розкладаються на хлороводень і магнезіумоксіхлорид - $Mg(OH)Cl$; при вищих температурах розпадається на оксід і хлор.

Як що концентрований розчин магнезіумхлориду змішати з MgO , то за короткий час сумішок загусне в білу тверду масу, що зветься Сорельовим цементом, склад якого дається основ. магнезіумхлоридом - $Mg(OH)Cl$ і гидроксідом.

Зазначений цемент в сумішку з деревною або корковою тирсою вживається під назвою ксілоліту для різних потреб, напр. на покривання лабораторних столів, для підлог і т.д.

В сумішку з ватою або дуже дрібною деревною тирсою Сорелів цемент вживається для вироби гудзиків, біліардних куль і т.ин. Вироби з цементу Сореля псуються від води.

МАГНЕЗІУМСУЛЬФАТ - $MgSO_4.7H_2O$ зустрічається в природніх мінеральних сполученнях: кізеріті - $MgSO_4.H_2O$ і шоніті - $K_2SO_4.MgSO_4.6H_2O$, у Штасфуртських покладах в морській воді й де-яких мінеральних /гірних/ джерелах.

Магнезіумсульфат можна одержати розчиненням карбонату в сульфатній кислоті. Кристалізується в призмах або голочках, що вивітрюються на повітрю.

Від нагрівання сульфат тратить воду, при вищих температурах розкладається.

У продажу відомий під назвою гіркої соли; вживається головним чином у медицині.

МАГНЕЗІУМНІТРАТ - $Mg(NO_3)_2.6H_2O$ кристалізується в безбарвних плиточках.

МАГНЕЗІУМФОСФАТ - $Mg_3(PO_4)_2$ випадає з розчину магнезійних солів при реакції з середнім натріумфосфатом яко білий осад; відомі також кислі фосфати: $MgHPO_4$ і $Mg(H_2PO_4)_2$, що аналогичні вапневим фосфатам.

МАГНЕЗІУМКАРБОНАТ - $MgCO_3$ природній мінерал магнезіт $MgCO_3$ ізоморфний кальциту і доломіту - $MgCa(CO_3)_2$.

Осідає з розчину магнезійних солів при реакції з лужними карбонатами як легкий білий осад. Продається в кусках під назвою білої магнезії, складу $3MgCO_3.Mg(OH)_2.3H_2O$

Вживається яко біла фарба, порошок до чищення, на зубну пасту й у медицині.

При участи CO_2 магнезіумкарбонат помітно розчиняється у воді, з утворенням кислого магнезіумкарбонату - $Mg(HCO_3)_2$, який є в багатьох мінеральних водах і з кислим кальціумкарбонатом викликає тимчасову твердість води.

МАГНЕЗІЙНІ СІЛІКАТИ значно поширені в природі як форстерит - Mg_2SiO_4 , олівін - $(MgFe)_2SiO_4$, водний сілікат - $Mg_3H_2(SiO_3)_4$, морська піна - $Mg_2Si_3O_8 \cdot 2H_2O$, серпентин - $Mg_3Si_2O_7 \cdot 2H_2O$ й азбест, якого вживається на ізоляцію, для фільтрації /в тих випадках коли не можна вживати сібули/, на азбестові дахівки, на прокладки в машинах, бо азбест дуже вогнетрівкий і топиться лише при 1100-1500° /в залежности від хемичного складу/.

Авгіт, амфібол та багато инших сілікатів також мають у своєму складі магній.

КАЛЬЦІЙ, Ca = 40·07.

Сполучення кальція дуже поширені в рослинах, в звіринних організмах у формі сульфату, карбонату і фосфату.

Металичний кальцій одержується електролізом ростопленого кальціумхлориду в присутности CaF_2 , або стоплюванням кальціумхлориду з цінком й натром; продається кульочками або палічками.

Кальцій - жовтаво-білий, дуже блискучий метал; на сухому повітрі не змінюється, а при розжаренні згорає на кальціумоксід.

Дуже повільно розкладає воду з виділенням водня, перетворюючись у кальціумгидроксід. В розроплених кислотах легко росчиняється, також виділяючи водень:

$$Ca + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2$$

$$Ca + 2HCl = CaCl_2 + H_2 .$$

Стопливо кальція з оливом вживається як заміна твердого олива при виготовленні ложискового металу /стопливо, в якого виливають ложиська для машин/.

При нагріванні до 500° в атмосфері азоту кальцій утворює нітрід - Ca_3N_2 , що від води розкладається на гидроксід і амоняк.

$$Ca_3N_2 + 8H_2O = 3Ca(OH)_2 + 2NH_4OH.$$

При спалюванні кальція в парі фосфору одержується фосфід - Ca_3P_2 , що від води дає самозапальний фосфороводень.

З газовим амоняком кальцій сполучається вже при 15° в аміакат складу $Ca(NH_3)_6$ - жовтої барви, що на повітрі загорається, а без повітря швидко переходить у кальціумамід - $Ca(NH_2)_2$

Нагрітий в атмосфері сухого водня кальцій дає гидрід - CaH_2 , що йде в продаж як біла кристалична річевина.

Вода розкладає цей гидрід з виділенням водня:

$$CaH_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + 2H_2 .$$

Вживається його для добування водня. Кальцієві /вапневі/ соли забарвлюють несвітуче полум'я в оранжовий колір.

КАЛЬЦІЙМОКСІД - CaO приготовляється випалюванням вапняків: $CaCO_3 = CaO + CO_2$.

Біла або сіро-біла аморфна маса. Полум'я громучого газу /в крані Даніеля/ розжарює її до високої температури білого жару, даючи Друмондове світло; топиться при 3000°.

Кальціумоксід жадібно сполучається з водою, виділяючи багато тепла, й дає кальціумгидроксід /люсоване вапно/. З повітря CaO вбірає воду й CO_2, переходючи гидроксід і нарешті в карбонат, а тому його переховують в щільно-закритих посудинах.

КАЛЬЦІЙМГИДРОКСІД - $Ca(OH)_2$ /їдке або люсоване вапно/. Це - біла порошкувата маса, що при випалюванні віддає воду й переходить в оксід.

У воді $Ca(OH)_2$ росчиняється дуже мало; в холодній краще ніж в гарячій: при 15° 1 ч. $Ca(OH)_2$ росчиняється в 780 ч. води, а при 100° 1 част. $Ca(OH)_2$ вимагає для росчинення 1280 част. води.

Прозорий водний росчин кальціумгидроксіду зветься вапневою водою, яка реагує алкалійно, поглинає з повітря CO_2 й при цьому мутніє з виділенням карбонату.

Мутний сумішок вапневої води з надміром $Ca(OH)_2$ зветься вапневим молоком. Їдке вапно має основну природу і з кислотами дає кальцієві соли.

Випалюванням вапняку й мармурів у спеціальних печах фабрикують палене вапно.

Сдержане в чисто-кальцієвої гірнини вапно зветься тучним; при поливанні водою воно нагрівається, роспадаючись на біле порошкувате люсоване вапно.

В залежности від чистоти гірнини й способу паління вапно люсується ріжно: тучне - швидко, даючи при цьому пухку, подібну до масла масу, а вапно з гірнин, що мають примішку сілікатів /пісне, сухе вапно/, люсується повільно.

З вапна готують звичайний /мулярський/ цемент, сумішок люсованого вапна, піску й води, що на повітрі твердіє й вживається в будівництві.

Твердіння цементу полягає в перетворенні кальціумгидроксіду в кальціумкарбонат:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O.$$

Висихання цементу прискорюється спалюванням коксу у відкритих залізних кошах в середині будинків; від згорання коксу твориться CO_2, чим прискорюється перехід $Ca(OH)_2$ в $CaCO_3$ й випарення води від тепла.

Палене вапно, багате примішками сілікатів і глини дає з піском і водою цемент, що затвердіває й під водою /гидравличний цемент; див. далі/.

Вапно, що само собою злюсувалося на коротюк, вживається на угноєння.

Натрове вапно є сумішком їдкого вапна з їдким натром. Утворюється люсуванням паленого вапна їдким натром, вживається для поглинення води й CO_2 з газів.

КАЛЬЦІУМКАРБІД - CaC_2 виробляється пропіканням сумішку вапна з надміром вугля в жару електричної печі /10 ч. паленого вапна + 7 ч. коксу/:

$$CaO + 3C = CaC_2 + CO_2.$$

Чистий кальціумкарбід дає безбарвні прозорі кристалики, а звичайний техничний препарат має сірий колір, иноді з блиском.

Вода розкладає його, виділяючи ацетілен:

$$CaC_2 + 2H_2O = C_2H_2 + Ca(OH)_2$$

В жару карбід редукує метали з їх ростоплених солів або оксідів.

Кальціумкарбід вживається для вироби ацетілену, що йде на освітлення, садзі для фарб, ціановодня, спірту, оцтової кислоти й т.д.

Як що через роспечений до 700° кальціумкарбід пропускати азот або повітря, то утворюється кальціумціанамід $Ca = N - C \equiv N$;

$$CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C$$

В присутности кальціумхлориду ціанамід утворюється вже при 300°.

Перший спосіб зветься Франк-Каровим, а другий - Польценієвим.

Від діяння води або перегрітої водяної пари кальціумціанамід виділяє амоняк:

$$CaCN_2 + 3H_2O = CaCO_3 + 2NH_3$$

Тепер його виробляють технично для продажу під назвою азотованого вапна. Вживається як угноєння, бо 12-22% азоту, що знаходяться в ньому, переходять у ґрунті в амоняк і нітрати.

Техничне азотоване вапно є сірий порошок, що роспливається на повітрі; складається головним чином з кальціумціанаміду, дрібно спорошкованого вугля й вапна. Приготовлене по способу Польцені містить ще й хлорід.

Запобігаючи розкладу азотованого вапна, його обробляють незначною кількістю олії, переховують в сухих місцях і продають під назвою "гидрованого"; препарати азотованого вапна мають до 15-17% азоту, пахнуть ацетіленом і уживаються, крім угноєнь, на виробу амоняку.

КАЛЬЦІУМХЛОРІД - $CaCl_2$ приготовляють росчиненням кальціумкарбонату в соляній кислоті й випарюванням росчину до кристалізації, або випарюванням і стоплюван-

ням осаду. Тому розрізняють:

1/ кристалічний $CaCl_2$ - безбарвні призми складу - $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, які на повітрі розпливаються й дуже легко розчиняються у воді, даючи зниження температури.

2/ Висушений кальціумхлорід - біла порозна маса з 2 молекулами води - $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ й

3/ Сухий /стоплений/ $CaCl_2$ - безбарвний, сильно гігроскопічний, розчинний у воді з виділенням тепла.

Висушений і безводний кальціумхлорід вживається для сушення газів і плинів, бо він жадібно поглинає воду.

Але амоняк не можна сушити каліумхлоридом, бо при цьому утворюється комплекс $CaCl_2 \cdot 8NH_3$

Кристалічний кальціумхлорід зі снігом /1 клґр. $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ й 0,7 клґр. води/ дає охолоджуючий сумішок, що знижує температуру до - 55°.

КАЛЬЦІУМФЛЮОРІД - CaF_2 є в природі, як флюор-шпат; утворюється при реакції кальціумхлориду з амоніумфлюоридом, як білий нерозчинний у воді осад.

Флюор-шпат уживають в лабораторіях для виділення флюороводня, а в металургії як "флюс", ц.т. приміщка до руди, що знижує температуру її топлення.

КАЛЬЦІУМГИПОХЛОРІТ /хлорове вапно/ - $CaOCl_2 \cdot 4H_2O$ є головним складником білильного вапна, яке утворюється при реакції газового хлору на вохке люсоване вапно, при чому виникає суміш гипохлориту з хлоридом:

$$2Ca(OH_2) + 2CaCl_2 = 2CaCl.OCl + 2H_2O.$$

Процес не обмежується зазначеною реакцією й хлорове вапно треба вважати сумішком кількох сполучень.

Чистий кальціумгипохлорит випадає з сильно охолодженого концентрованого водного розчину хлорового вапна у формі безбарвних кристалів.

На повітрі під впливом CO_2 розкладається. Вживається для білення, дезінфекції, вироби кисня, хлору й т.д.

КАЛЬЦІУМСУЛЬФІД - CaS утворюється пропікуванням кальціумсульфату з вуглем /редукція/.

Сумішки сільфіду з оксідом і полісульфідами кальція в присутности незначної кількости MnS, CuS чи Bi_2S_3 дають т.з. люмінофор - масу, що після впливу соняшного світла вісвічує поночі /див. прим. на сторн. 121-122/.

Світуча маса може вісвічувати різними барвами в залежности від способу готування, або тої чи иншої примішки, як то SrS, BaS, $LiCO_3$ або $RbCO_3$.

Крім CaS існує ряд т.з. полісульфідів - CaS_2 CaS_3 і т.д., що вживаються в гарбарстві.

х/ Див. прим. Ред. на сторн. 110.

КАЛЬЦІУМСУЛЬФІТИ: - нормальний - $CaSO_3$ і кислий - $Ca(HSO_3)_2$ утворюється при продуванні SO_2 через вапнисте молоко.

Вживаються для дезінфекції й фабрикації деревної целюлози.

КАЛЬЦІУМСУЛЬФАТ - $CaSO_4$ дає природні поклади ґіпсу - $CaSO_4 . 2H_2O$; провора й розщепна відміна ґіпсу відома під назвою маріанського шкла, відміна зернисто-кристалична зветься алябастром; природній безводний сульфат є мінерал ангидріт - $CaSO_4$

При нагріванні до 110-130° ґіпс тратить 1,5 мол. води й переходить у т.з. палений $(CaSO_4 . \frac{1}{2}H_2O)$. Як що палений ґіпс змішати з малою кількістю води, то сумішок за короткий час затвердіє, бо при цьому ґіпс дає з водою гидрат з 2 мол. води; звідси уживання паленого ґіпсу для виливання моделів і форм.

Ґіпс помітно росчиняється у воді /при 18° на 1 літр 0,0155 ґр. ґіпсу/ і тому влучає до природніх вод, що течуть через його поклади.

Коли таку /тверду від ґіпсу/ воду вживати до наповнення парових казанів, то ґіпс сідає на стінах як казановий камінь. /Про очищення води див.сторн. 48/.

Кальціумсульфат вживається при виробі паперу для його ґлянсування, при фабрикації амоніумсульфату й сульфатної кислоти.

Вживають його також й для удобрення, щоб ввести до ґрунту вапневі сполучення й сульфатну кислоту та зв'язати утворений у ґрунті амоніумкарбонат, що звичайно вивітрюється:

$$CaSO_4 + (NH_4)_2CO_3 = CaCO_3 + (NH_4)_2SO_4.$$

КАЛЬЦІУМНІТРАТ - $Ca(NO_3)_2$ утворюється в присутности вапна при гнитті азотових органічних сполучень при участи бактерій й часто сідає білим шаром на стінах хлівів і виходків.

Його одержують росчиненням кальціумкарбонату в нітратній кислоті, а також у великих кількостях при виробі нітратної кислоти з азоту повітря.

У продажу знаходиться під назвою норвежської вапневої салітри; це - сірий порошок, що роспливається від вохкости.

Чистий кальціумнітрат - біла кристалична сіль, яка роспливається на повітрі, росчиняється у воді й спірті.

КАЛЬЦІУМФОСФАТ дуже поширений у природі як мінерал апатіт; змішаний з кальціумфлюорідом яко фосфорит і т.д. Крім того є він у складі рослинних і звіринних организмів.

Кости мають у собі до 56% $Ca_3(PO_4)_2$.

Гуано /вижлуктовані дощем екскременти морських птахів /складаються з вапневого фосфату.

Відомі ще слідуючі вапневі фосфати: І/ нерозчинний у воді ТРІКАЛЬЦІУМФОСФАТ - $Ca_3(PO_4)_2$, 2/ нерозчинний у воді середній ДІКАЛЬЦІУМФОСФАТ - $CaHPO_4$ й 3/ розчинний у воді примарний - МОНОКАЛЬЦІУМФОСФАТ - $Ca(H_2PO_4)_2$.

Нормальний фосфат утворюється осаджуванням розчину вапневої солі середнім натріумфосфатом з доданням амоняку; секундарний /середній/ фосфат осаджується середнім натровим фосфатом, амонофосфат - розчиненням середнього фосфату в фосфатній кислоті й дальшою кристалізацією розчину.

Відомий також тетракальціумфосфат $Ca_4P_2O_9$ або $Ca_3(PO_4)_2.CaO$, що поруч з вапневим сілікатом міститься в Томасовім шлаці.

КАЛЬЦІУМКАРБОНАТ - $CaCO_3$ має дві природніх кристаличних модіфікації, а саме: кальціт /гексагональної системи/ й арагоніт /ромбичної/.

Кальціт утворює чисті прозорі кристали, що визначаються сильним подвійним зломленням /ісландський шпат/, через що їх вживають для вироби Ніколевих призм до поляризаційних пристроїв.

Кристаличка зерниста модіфікація кальциту зветься мармуром, а однородна, або дрібнокристаличка - вапняком.

Звичайно вапняк має незначну кількість инших примішок, як то $MgCO_3$, $SrCO_3$, залізний карбонат, сілікати й инш.

Шкаралупа яєць, коралі, перли, крейда складаються головним чином з кальціумкарбонату.

В шкаралупі артроподів /членистоногих/ маємо третю модіфікацію вапневого карбонату т.в. конхоїт.

Кальціумкарбонат утворюється осаджуванням розчину вапневих солів содою чи поташем у формі кубластого білого осаду, що від нагрівання переходить у зернистий.

В чистій воді $CaCO_3$ розчиняється дуже мало, /на І літр при 25° лише 0,014 гр./ але значно більше у воді насиченій CO_2, при чому утворюється КИСЛИЙ КАЛЬЦІУМКАРБОНАТ /бікарбонат/ - $Ca(HCO_3)_2$. Води джерел, що мають у собі $Ca(HCO_3)_2$ виділяють нормальний карбонат, при чому швидкість виділення залежить від температури.

Вимиванням з грунту і довільним виділенням утворилися природні вапнякові печери /Крим, Крайна, Далмація, Словаччина, Аллеґани/.

Джерельний камінь, що осідає в горячих карловароських джерелах є араґоніт.

Дуже поширені ПРИРОДНІ КАЛЬЦІУМСІЛІКАТИ; найшляхетніший з них т.в. волластоніт - $CaSiO_3$

Вони осаджуються з розчину вапневої солі водним шклом як білий або безбарвний осад різного складу.

Велике значіння мають штучні вироби, що по скла-

ду наближаються до кальціумсілікатів - шкло й цемент.

Шкло.

Під шклом розуміють продукт стоплювання вапнево-алкалійних сілікатів, що в більшости є безбарвним, прозорим, твердим та відпорним до води й кислот.

Вапно замінюють оксідом олива й розрізняють шкло вапневе й оливяне; вапно можна частково замінити іншими оксідами - BaO, SrO, MgO, ZnO, Al_2O_3, ZrO_2, а лугові оксіди - оксідом талія.

SiO_2 частково заступають фосфатною й боратною кислотою /боросілікатне шкло/.

Шкло буває також натрове й калійне.

Натрове шкло складається головним чином з вапнево-натрового сілікату і вживається на звичайні скляні вироби.

Калійне шкло - вапнево-калійний сілікат - трудніше топиться ніж натрове, має більшу відпорність до розчинників і тому вживається головним чином на хемічний посуд.

Вапнево-калійне шкло відоме під назвою чеського шкла, бо вперше почало вироблятися в Чехії.

Калійне шкло має більшу відпорність до кислот і води ніж натрове, але що до лугів і алкалійних карбонатів, то тут перевага залишається за натровим шклом.

Склад різних сортів шкла показує слідуюча таблиця.

Сорти шкла	SiO_2	K_2O	Na_2O	CaO	PbO	Al_2O_3 і Fe_2O_3
Звичайне натрове	75,5	-	I2,9	II,6	-	-
Віконне	74,9	-	I6,7	7,6	-	0,8
Пляшкове	66,0	2,8	2,8	22,9	-	5,5
Люстрове	73,0	-	II,5	I5,5	-	-
Кришталеве	56,I	I2,I	0,6	-	3I,2	-
Чеське /калійне/	79,I	6,7	6,4	7,6	-	0,2

Ієнське шкло /Німеччина/ має в складі боратну кислоту й дуже трівке що до змін температури, а тому його вживається для хемичного посуду.

Вапнево-лугове шкло виробляється стоплюванням чистого спорошкованого кварцевого піску / SiO_2 / з содою або поташом і вапняком.

При фабрикації звичайних сортів шкла вживають також замість вапняку кальціумсульфат і вугілля, що спочатку редукує сульфат до сульфіду, який сполучаєть-

ся з кремяною кислотою й луговими карбонатами.

Охолоджене олією шкло має назву твердого; воно краще витримує раптові зміни температури в порівнанні до звичайного шкла.

Оливяне чи флінтове /штразове/ шкло є оливяно-калійний сілікат, у якому калійний оксід частково заміщено талієвим, воно легко топиться, м'якше ніж звичайне /вапневе/ шкло, сильно зломлює світло й виносить значну густоту; вживається для сочок і призм і до оптичних пристроїв.

Ростоплене шкло росчиняє в собі різні оксіди металів і дає забарвлене шкло; оксід кобальту забарвлює шкло в синій колір, CuO - в зелений, Cu_2O - в червоний, MnO_2 у віолетовий, Cr_2O_3 - в смарагдовий, FeO - в зеленій, Fe_2O_3 - в жовтий, оксіди урану - в зелено-жовтий при зеленкуватій флюоресценції, Ag_2O - в жовтий, золото - в рубіновий.

Авантурінове шкло має в собі дрібні лусочки міді.

Шкло не є сталим хемичним сполученням; згідно з новішими дослідженнями його треба вважати за твердий росчин сілікатів і SiO_2 ; приблизний склад шкла дається формулою $6SiO_2(Na_2O, K_2O).(CaO, PbO)$ x)

ЦЕМЕНТИ.

Цементи-природні або штучні сілікати, що вживаються в будівництві; при розведенні водою вони твердішають /гидратуються/ не лише на повітрі, але й під водою.

Розріжняють природні цементи: пуццолані, санторін, трасс й штучні: романські, портландські й гидравличні.

Пуццолані /Puzzuoli біля Неаполя/, санторін /Греція/, трасс /Надренія/ є вулканичного походження й складається головно з алюмінових сілікатів з меншою часткою вапна; вони твердішають у воді лише після додання вапна.

Романські цементи виробляються з алюмінатних вапняків; поруч сілікатів і алюмінатів вони містять також вапно.

Водою не розлюсовуються, але при дрібному спорошкованні рівномірно змішуються з нею.

Портландські цементи виробляються пропіканням

---

x/ До шкла належить також і т.з. емаля або шлі ця, ц.т. легко топка суміш оливяних сілікатів і борат оливяних солів, часто забарвлена різними металевими ок сідами. Емалі уживані для фабрикації кухонного посуду містять цинові оксіди /замість оливяних/. Кислото-від-

алюміно-вапневих сілікатів або пропалюванням сумішку алюміно-сілікатів з вапняками аж до стоплення при температурі 1400°Ц. Складаються вони головно з $CaO.SiO_2$, $3CaO.Al_2O_3$, $2CaO.SiO_2$.

Гидравличні цементи виробляють змішуванням люсованого вапна з враз охолодженими основними шлаками з гутових печей. xx)

Погляди що до складу й хемичних реакцій при затвердіванні цементів є ріжні; можна гадати, що цементи є сумішками алюмінових основних сілікатів і карбонату, які від діяння води переходять у водні сілікати й алюмінати /гидратація цементів/ .

ФОСФАТНІ УГНОЄННЯ.

Кальціумфосфат є одним з головних складників споживних продуктів рослин. При інтензивному польовому господарстві його вносять у формі техничного суперфосфату до грунту як угноєння.

Росчинний у воді примарний кальціумфосфат - $Ca(H_2PO_4)_2$ безпосередньо засвоюється рослинами, значить належить до угноєнь швидкої чинности.

До них належать так звані прості суперфосфати, вироблені з природніх фосфоритів і сульфатної кислоти, та подвійні суперфосфати, приготовлені з нормальних фосфатів і фосфатної кислоти.

Секундарний кальціумфосфат - $CaHPO_4$, нероспинний у воді, засвоюється рослинами не так швидко, як примарний, бо спочатку під впливом кислот грунту й коріння рослин мусить перейти в примарний фосфат, а потім вже може засвоюватися.

Терціарний кальціумфосфат - $Ca_3(PO_4)_2$ - росчинний лише в міцних кислотах, засвоюється рослинами дуже повільно і в незначних кількостях /агрікультурний фосфат, фосфатне ґуано/.

порні емалі містять багато SiO_2 й не повинні мати в своїому складі тяжких металів. Прим.Ред.

x/ Дуже гарну природню суміш, що надається до фабрикації портландського цементу дають українські мергелі з одеської округи, склад яких пересічно виносить до 75% вапневого карбонату й до 25% глини. Прим.Ред:

xx/ Цемент для підводних будівель вимагає т.з. гидравличних примішок чи "трассів", в ролі яких уживають матеріял багатий на аморфну кремʼяну кислоту. Найкращими природніми гидравличними примішками є вулканичні туфи, між якими не останнє місце належить пʼятигорському трассу /Кавказ/. Цементовий росчин, змішаний з дрібним камінням, рином, грубим піском і т.п. служить самостійним будівельним матеріялом відомим під назвою бетону. Бетонове сполучення, що закладається на щаблястій залізній основі зветься заліво-бетоном. Прим.Р.

Природні фосфати в більшості належать по складу до середнього /терціарного/, що не розчиняється у воді й слабких кислотах, а тому на спеціальних фабриках їх переводять сульфатною кислотою в т.з. суперфосфати.

Сировці для всіх зазначених угноєнь поділяються на мінеральні й органічні.

Мінеральні терціарні фосфати з різними землистими примішками майже вичерпуються апатітами й фосфоритами.

Багаті поклади фосфоритів є на Україні /над Дністром/, в Московщині, у Франції, /Sonmae- фосфат/, Бельгії, Швеції й Норвегії, Іспанії, Австрії, але найбагатші шари їх належать Африці /Алжир, Туніс/ північній Америці /Кароліна, Канада, Флорида, Теннесі/ островам Тихого океану /Ocean-Phosphat/.

Природні фосфорити виносять 55% - 86% вапневого фосфату.

Органічні сирівці мають у своєму складі крім $Ca_3(PO_4)_2$ ще й органічні сполучення.

Сюди належать кости, копроліти, остеоліти й гуанові фосфати.

Кості виносять по складу до 70% мінеральних сполучень, а до 30% туків і білковин. Мінеральні складники є в більшості фосфатами, карбонатами й сульфатами магнія й кальція, з чого на фосфатну кислоту припадає до 20%.

Костяний тук для угноєння не має жадної вартости, а навіть і шкідливий, бо затримує розклад.

На угноєння вживають також вужитковані при рафінерії цукру сподій, що фабрикується перепалюванням костей без повітря; з нього виробляють т.з. сподійний суперфосфат.

Другим сировцем, що иноді вживається для виробки фосфатних угноєнь є т.з. копроліти - закам'янілі екскременти, що складаються з 30-60% кальціумфосфату, а також більшої кількости оксідів алюміну й заліза, через що вони мало придатні до виробки суперфосфатів; остеоліти - закам'янілі кости, фосфатне гуано, утворене вимиванням покладів звичайного гуано тропичними дощами. Найвідоміші з цих гуанофосфатів мейлонський, бакерський і сомбрероський.

При угноєнні їх вживають безпосередньо на поле або після переробки на суперфосфат.

Суперфосфат є сумішком примарного кальціумфосфату $Ca(H_2PO_4)_2$ з гіпсом $CaSO_4.2H_2O$.

Фабрикують суперфосфат як з мінеральних так і з органічних фосфатів нагрізанням з сульфатною кислотою:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 + 4H_2O = Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaSO_4.2H_2O$$

Сировець спочатку мелють у т.з. кулевих млинах,

де в дірчастих стадевих вальцях він дробиться металевими кулями, або в грифінових моздірних млинах.

Мука влучає до посуду, де змішується з сульфатною кислотою 50-60 Бе при 23-30° С.

Фосфат з сульфатною кислотою випускають далі до камер або залізних приймачів, де розклад закінчується в значно підвищеній температурі, при чому реагуючий сумішок затвердіває від вилученого гіпсу.

Після 24 годин теплий продукт /що має температуру до 100°/ вибирається з камер машинами, дробиться, мелеться й просівається через сита.

Вироблений таким способом суперфосфат уявляє собою сірий порошок з різною кількістю фосфатної кислоти.

Суперфосфат завжди має в собі певну частину вільної фосфатної кислоти, магнезійний, алюміновий і залізний фосфати та трохи нерозкладеного кальціумфосфату. Вільна фосфатна кислота й примарний кальціумфосфат - $Ca(H_2PO_4)$ можуть бути вилуктовані водою.

Вартість продажного суперфосфату залежить від % легкорозчинної фосфатної кислоти /вільної H_3PO_4, $Ca(H_2PO_4)$, $CaHPO_4$/.

Високовідсотковий фабрикат виносить 16-22% розчинної P_2O_5; низьковідсотковий - коло 15%.

Низьковідсотковий продукт часто готують змішуванням високовідсоткового з піском і тому він є маловартісним.

Подвійний суперфосфат продукують розкладом чистих фосфатів, головним чином органічних, фосфатною кислотою: він містить до 40% P_2O_5.

Praecipitat ос називають секундарний кальціумфосфат $CaHPO_4$, що утворюється яко побічний продукт при фабрикації клею з костей: виносить до 32% P_2O_5.

Агрікультурний фосфат виробляють змелюванням низьковідсоткових мінеральних фосфатів, найчастіше бельгійських, переробка яких на супєрфосфат не сплачується.

До фосфатних угноєнь належить і т.з. Томасів шлак, що є відпадом при фабрикації сталі по способу Томаса - Джількріста.

Азотово-фосфатні угноєння складаються з азотових сполучень й фосфатів. До них належить ґуано, костяна мука, й приготовлений штучним способом амоняний суперфосфат.

Під назвою ґуано розуміють екскременти морських птахів, нагромаджені за довгий період часу й розкладені впливом повітря води, тепла й бактерій.

Вживається їх для угноєння безпосередньо або після оброблення сульфатною кислотою. Найвідоміші сорти ґуано: чилійське, перуанське й африканське.

Костяну муку фабрикують звичайно розмелюванням на порошок костей, з яких перед цим вилуктовано туки. В складі її - до 20-22% P_2O_5 й 4-5% азоту.

Коли звільнення від туків провадиться водяною па-

рою, то парена костяна мука виносить до 3-4% азоту.

При довшому паренні костей вони цілковито звільняються від клею й дають очищену костяну муку з 26-30% P_2O_5 але з меншою кількістю азоту.

Вартісність костяної муки яко угноєння залежить і від тонкости змелювання.

Стронцій, Sr = 87.63.

Стронцій зустрічається в природі менче ніж кальцій, переважно як мінерал стронціаніт - $SrCO_3$ й целестін - $SrSO_4$. Часто він супроводить кальцій, напр. в араґоніті.

Стронцій одержується редукцією оксіду - SrO алюмінієм в жару, але лекше електролізом ростопленого хлориду $SrCl_2$.

Це срібно - білий метал, що жовтіє на повітрі й горить при розжаренні.

З воднем при 260° дає гидрід SrH_2, а з азотом при 700° - нітрід - Sr_3N_2.

СТРОНЦІУМОКСІД - SrO одержують пропіканням нітрату або випалюванням карбонату, яко сіро-білу масу, що жадібно сполучається з водою на стронціумгидроксід - $Sr(OH)_2$, який почасти росчиняється у воді при 20°: на 100 ч. H_2O - 0,68 част. $Sr(OH)_2$. З росчину випадає кристаличний гидрат складу $Sr(OH)_2.8H_2O$.

Стронціумгидроксід є основою й дає стронцієві соли.

Уживається в цукроварстві при виділенню цукру з меляси.

СТРОНЦІУМХЛОРІД - $SrCl_2.6H_2O$ утворює безбарвні кристали; одержується росчиненням карбонату в соляній кислоті.

СТРОНЦІУМСУЛЬФАТ - $SrSO_4$ готується осаджуванням стронцієвої соли сульфатною кислотою, яко білий осад. У воді росчиняється незначно; при 20°: на 1 літр води - 0,148 гр.

СТРОНЦІУМКАРБОНАТ - $SrCO_3$ утворюється як білий осад при осаджуванні росчину стронцієвої соли росчинними карбонатами. При високому жарі розкладається на оксід й вуглекислоту.

СТРОНЦІУМНІТРАТ - $Sr(NO_3)_2$ утворює безбарвні кристали, що добре росчиняються у воді; готується росчиненням стронціумкарбонату в нітратній кислоті.

Соли стронція забарвлюють полум'я в карміново-червоний кольор, й тому вживаються в піротехниці.

Барій, Ba = 137.37.

Барієві сполучення зустрічаються в природі частіше стронцієвих, найбільше як мінерал баріт - $BaSO_4$.

і вітерит - $BaCO_3$.

Металичний барій одержують редукцією оксіду алюмінієм у порожнечі при 1100° або електролізом розтопленого хлориду.

Білий метал, $d = 3,8$, на повітрі швидко окислюється, воду розкладає лекше ніж кальцій і стронцій.

З воднем при 180° дає гидрид BaH_2, а з азотом при 600° - нітрид Ba_3N_2.

БАРІУМОКСІД - BaO одержують пропіканням нітрату; білі кристали, густоти 5,72, що сполучаються з водою на баріумгидроксід при значному виділенні тепла.

БАРІУМГИДРОКСІД - $Ba(OH)_2$ утворюється 1/ при редукції баріумсульфату від пропікання його з вугіллям і виварюванням утвореного сульфіду з водою й купріоксідом: $BaS + CuO + H_2O = Ba(OH)_2 + CuS$.

2/ Або розкладом сульфіду/чи карбонату барія/ в перегрітій парі при температурі червоного жару.

Нагріваючи баріумсульфід або розчинні солі барія з концентрованим розчином натріумгидроксіду, можна також одержати кристаличний баріумгидроксід.

Баріумгидроксід кристалізується в безбарвних призмах $Ba(OH)_2 . 8H_2O$, що розчиняються в гарячій воді: при 10° - 3,48 ч., а при 50° - 11,8 ч. в 100 ч. води.

Цей водний розчин реагує алкалійно й має назву баритової води, що з повітря поглинає CO_2 і мутніє від утворення осаду баріумкарбонату.

Баріумгидроксід є сильною засадою й дає отруйні барієві соли.

БАРІУМПЕРОКСІД - BaO_2 одержують спалюванням оксіду в атмосфері кисня при 500-600°, під тисненням двох атмосфер. Він утворює сіру масу, що при 600-700° знову розкладається на кисень і баріумоксід.

З водою BaO_2 дає гидроксід складу $Ba(OH)_4 . 8H_2O$.

BaO_2 одержується також реакцією розрідленого пероксіду водня з баріумгидроксідом яко кристаличний осад; концентрований пероксід водня дає на холоді $BaO_2 . 2H_2O$.

Пероксід барія є сильним оксідатором при високій температурі; він підтримує горючість де-яких сумішків, напр. $Al + Fe_2O_3$, або сумішку червоного фосфору й сірки чи антімонсульфіду; цих сумішків вживається для підпалювання.

Під впливом концентрованої сульфатної кислоти з баріумпероксіду виділяється кисень, богатий озоном, при реакції розрідленою сульфатною кислотою утворюється пероксід водня, що його взагалі в цей спосіб здобувають.

Для вироби пероксіду водня з баріумпероксіду вживають часто - замість сульфатної - флюоросілікатну кислоту, бо утворений флюоросілікат краще фільтрується ніж сульфат.

БАРІУМХЛОРІД - $BaCl_2.2H_2O$ одержують росчиненням карбонату в соляній кислоті. Він творить безбарвні плиткуваті кристали, легко росчинні у воді: при 20° 35,7 $BaCl_2$ на 100 ч. води.

БАРІУМСУЛЬФАТ - $BaSO_4$ одержують осаджуванням росчину баріевої соли сульфатною кислотою або алкалійними сульфатами; осад є практично нерозчинний у воді й розроплених кислотах: при 18° в 1 літрі води росчиняється лише 2,4 мгр. $BaSO_4$.

Продажний сульфат відомий під назвою сталих білил /blanc fixe/.

Природній баріт /тяжкий шпат/ служить для виробу баріевих препаратів. Практична нерозчинність природнього сульфату вимагає попередніх маніпуляцій, якими переводять його в росчинний стан, напр. пропіканням в вугіллям, при чому повстає росчинний у воді баріумсульфід: $BaSO_4 + 2C = BaS + 2CO_2$.

БАРІУМНІТРАТ - $Ba(NO_3)_2$ кристалізується в безбарвних або білих октаедрах, і в воді росчиняється мало. Одержується росчиненням баріумкарбонату в нітратній кислоті.

БАРІУМКАРБОНАТ - $BaCO_3$, природній мінерал вітеріт, - утворюється осаджуванням росчину баріевої соли алкалійними карбонатами, як білий, мало росчинний у воді осад.

При температурі білого жару він розкладається на свій оксід і CO_2. Але пропікання баріумкарбонату з вугіллям дає баріумоксід і карбоніумоксід:

$$BaCO_3 + C = BaO + 2CO.$$

Сумішок баріумкарбонату з деревним вугіллям вживається для гартування сталі.

Баріеві сполучення забарвлюють несвітуче полум'я в зелений колір і тому вживаються в піротехниці.

Радій, Ra=226·4.

Уранова руда має в своїому складі дуже незначну кількість первня, що його відкрило р. 1898 подружжа Кюрі при аналізі уранової смолки й, по його здібности до промінювання, дало назву радій.

Спочатку радій було ізольовано у формі хлориду й броміду.

Металевий радій одержують електролізом яко амальґаму, що звільняється від ртути сильним нагріванням в атмосфері водня. Радій подібний до барія, топиться при 700°, на повітрі дуже несталий.

Техніка одержання радія з уранових руд дуже складна; 1 тонна уранових відпадів дає 0,1 мгр. радіумхлориду.

По своїх властивостях соли радія є аналогичні барієвим; напр. радіумсульфат - $RaSO_4$, як і сульфат барія, не росчиняється у воді та розроплених кислотах; карбонат - $RaCO_3$ не росчиняється у воді, але росчинний у кислотах; хлорід - $RaCl_2$ і бромід - $RaBr_2$ порівнюючи мало росчиняються у воді.

Соли радія забарвлюють несвітуче полум'я в карміновий колір /ріжниця від барія/.

Радій досить поширений у природі в землі, воді, повітрі, але в дуже незначній кількости.

Сполучення радія висилають слабко-світуче проміння, що, падаючи на инші тіла, викликає в них світляні з'явища, напр. в $ZnCl_2$, $BaPt(CN)_4.4H_2O$, CaF_2, вапняці, діаманті. Радіоактивне проміння впливає також і на фотографичну плитку, переводить кисень у озон, "йонізує" повітря, розкладає воду на кисень і водень, через що водних препаратів не можна переховувати в залютованих шклянних рурках /звичайно соли радія переховують в металевих коробочках зі слюдяним віконцем/, переводить білий фосфор у червоний, раптово нищить папір, на людській шкірі випікає рани, що трудно загоюються, припиняє розвій мікроорганізмів, шкідливо впливає на ріст рослин і т.д.

Сполучення радія, поруч зі світловим промінюванням, виділяють також і тепло: 1 гр. радія коло 132 кал. в годину.

Активність радія майже в мілїон разів більша ніж металевого урану.

Радіоактивні тіла. Еманації.

Року 1896 французький фізик Беккерель спостеріг, що уранові руди й соли висилають непомітне для ока проміння, яке проходить через папір, тонку металеву бляху, впливає на фотографічні плитки й робить повітря електропроводним.

Пізніше р. 1898 пані Кюрі, й незалежно від неї Шмід, сконстатували подібне до зазначеного з'явище для торія й його сполучень.

Саме з'явище одержало назву радіоактивности, а тіла, що до нього спричиняються, радіоактивних.

При дальшому студіюванні радіоактивности уранових сполучень, подружжу Кюрі пощастило одержати з уранової руди бісмут, який був у 90 разів радіоактивніший ніж уран; звідси вони зробили висновок, що бісмут супроводиться примішкою радіоактивного елементу, який назвали полонієм. При дальших дослідах з уранової руди був виділений окремий первень - радій.

Одночасно з подружжам Кюрі, й незалежно від них, цілий ряд учених дослідив уранові руди й довів присутність у їхньому складі таких радіоактивних первнів як актиній, еманій й радіоолово.

Проміння, що висилається радіоактивними препаратами поділяють на три групи: α- β і γ промінння.

α - проміння висилається майже всіма радіоактивними тілами й у найбільшій кількости.

Найголовніші ознаки α - проміння: I/ в їх присутности повітря стає електропроводним /гази йонізуються/; 2/ воно має дуже малу силу проникливости: алюмінова плиточка 0,02 м/м. завтовшки вже цілковито їх затримує; 3/ на фотографичну плитку впливає незначно; 4/ в магнетному полі мало відхиляється від напрямку свого руху.

Зазначене α - проміння аналогично т.з. каналовому промінню, ц.т. складається з потоку додатно-заряджених атомів гелія, швидкість коло 300.000 клм. в секунду x).

β- проміння має більшу силу проникливости; лише алюмінова плиточка в 0,5 см. завтовшки, оливяна в 0,2 см., затримує його; магнет відхиляє більш ніж α - проміння, але в протилежному напрямку. Воно викликає флюоресценцію $BaPt(CN)_4$, значно впливає на фотографичну плитку, спричиняється до йонізації повітря й має швидкість світла.

β - проміння подібне до катодового; його вважають за від'ємно заряджені електрони.

γ - проміння має найбільшу проникливість: алюмінова плитка в 8 см. завтовшки зменшує інтензивність їхньої радіації лише на половину; магнет його не відхиляє, воно викликає флюоресценцію $BaPt(CN)_4$, на фотографичну плитку впливає дуже мало.

γ- проміння не складається з потоку електрично-заряджених часточок, але виявляє собою природу етерових хвиль.

Видаючи α,- β й γ- проміння радіоактивні тіла цілком зміняються, перетворюючись γ нові первні зовсім инших груп, з цілком иншими хемичними властивостями.

СОДДІ й ФАЯНС формулювали закони по яких відбувається розпад радіоактивних первнів:

I/ ВТРАТА α - ЧАСТОК ДАЄ ЕЛЕМЕНТИ, ЩО В ПЕРІОДИЧНІЙ СИСТЕМІ Є ВМІЩЕНІ НА ДВІ ГРУПИ ЛІВОРУЧ ВІД ПОПЕРЕДНЬОГО;

2/ ВТРАТА β ЧАСТОК ПЕРЕВОДИТЬ ДАНИЙ ПЕРВЕНЬ НА ОДНУ ГРУПУ ВПРАВО ВІД ПОПЕРЕДНЬОГО.

До трьох основних родів проміння належить ще т. з. δ - проміння й H-проміння, що мають менше значіння для зміни радіоактивного первня.

δ- проміння подібне до β часточок, але не викликає ані флюоресценції ані йонізації. Доведено, що во-

---

x/ Каналове проміння відкрив р. 1898 Ґольдштейн, спостерігаючи катодове проміння, що виникає при електричних розрядах у Ґейслерових рурках, в яких евакуавано повітря й замінено дуже розрідженими газами.

но виникає при зустрічі α проміння з певними тілами, ц.т. залежить від т.з. секундарного промінювання.

Подібно ж утворюється й H - проміння, а саме при ударах α - часточок в атоми водня чи гелія; воно має ті самі властивости, що й α - проміння й стало основою Редзефордових праць про розклад атому азоту.

Поблизу радіоактивних сполучень інші тіла набувають радіоактивности, ц.т. видають промінння аналогичних властивостей, хоч би безпосередньо не стикалися з радіоактивними тілами; це з'явище зветься наведеною /індукованою/ радіоактивністю.

Сполучення радія й торія, крім вищенаведеного проміння, виділяють ще радіоактивний газ, що проходить не лише через повітря й матеріяльні мембрани, але навіть через порожнечу й переносить радіоактивність на інші тіла.

Зазначене з'явище відоме під назвою радієвої еманації /випромінювання/.

Редзефорд і Содді знайшли, що при - 154° еманація припиняється; р. 1903 Содді й Рамзай, а потім і інші дослідники, довели, що еманація радія переходить у гелій, з чого робиться висновок, що атоми радіоактивних первнів є складні й роспадаються на інші атоми.

Еманація має матеріяльну природу, бо сполучення радія, які знаходяться в закритій скринці з олива чи алюмінуу, не викликають в инших тілах радіоактивности.

Дослідами й обрахунками встановлено, що певна кількість радія роспадається на половину за час у 1600 років.

Понеже радій є такої самої давности як уранова руда, то можна припустити, що його було в урановій руді значно більше, але разом з цим з'ясовано, що иноді радій витворюється врав із чистих уранових солів.

Крім вищенаведених радіоактивних первнів відомі також: йоній, радіоактивний торій, мезоторій, радіоторій, еманація торія, радіоолово.

Радій поступово переходить в радій А, радій В, радій С й т.д. до G , радіоактиній, актиній і т.д.: торій також перетворюється в торій А, торій В і т.д. до G ; відомий теж уран I, уран II, уран X_1, X_2, уран Z і уран Y . /Див. таблицю урано-радієвого ряду, сторн. 226/.

Досі відомо за 10 радіоактивних первнів, що виникли в процесі роспаду урану або торія, і роспадаються далі самі, даючи знову тіла несталі.

З'ясовано, що продуктом остаточного роспаду радія є олово; це підтверджується тим, що всі мінеральні сполучення мають у собі олово.*)

Це олово є ізотопне з оловом звичайним, має аналогичні хемичні властивости, але меншу атомову вагу.

---

*) Кількість олива залежна від геологичної давности уранових руд.

УРАНО-РАДІЄВИЙ РЯД.*)

Радіо-елемент.	Символ.	t = константа половин. розпаду.	Промінення.	Пробіг α-пром. в сантім.	Хемічний тип.	Атом. вага.
Уран I	U_I — ?	$4.5.10^9$ рок	α	2.70	U	238.
Уран X_1	UX_1	24 доби	β, γ.	—	Th	234.
Уран Z	UZ	6.7 год.	β	—	Pa.	(?)
Уран X_2	UX_2	1.15 мін.	βγ	—	Pa	234
Уран II.	U_{II}	$(2.10^6$ рок)	α	3.1	U	234
Уран Y	UY	25 год.	β	—	Th	(!)
Йоній	Io	10^5 рок.	α	3.19	Th	230
Радій	**Ra**	**1600** рок	**α, β**	**3.39**	**Ra**	**225.97**
Еманація	RaEm	3.85 доби	α	4.112	Em	222
Радій A.	RaA	3.0 мін.	α	4.72	Po	218
Радій B	RaB	26.8 мін.	β, γ	—	Pb	214
Радій C	RaC	19.5 мін.	(α), β, γ	?	Bi	214
Радій C'	RaC'	$(10^{-6}$ сек.)	α	6.97	(Po)	214
Радій C''	RaC''	1.35 мін.	β	—	(Tl)	210
Радій D.	RaD	16 рок.	βγ	—	Pb	210
Радій E	RaE	5.0 діб.	βγ	—	Bi	210
Радій F /полоній/.	RaF /Po/.	136 діб.	α	3.92	Po	210
Радій G /Радієве олово/.	RaG /Pb/ 206.0/	—"—	—"—	—"—	Pb	206.0

*) Взято з книги: К. Фаянс., „Радіоактивність і сучасний розвиток науки про хемічні елементи". / Прим. Ред./.

БЕРИЛІЙ – Be = 9.10.

Берилій рідко зустрічається в природі головно в сполученні з алюміном, як сілікат у самоцвіті берилі $3BeO.Al_2O_3.6SiO_2$, в його відміні - синьо-зеленім аквамарині, в зеленім смараґді забарвленім 0,3% хроміоксіду; та в хризоберилі - $(AlO_2)_2Be$. Чистим сілікатом берилія є мінерал фенакит - Be_2SiO_4; мінерали евклаз і ґадолініт також мають у собі берилій.

Одержується стоплюванням каліумберилліумфлюориду - $KBeF_3$ з натром або електролізом цього сполучення.

Берилій - білий, ростяжний метал що легко росчиняється в соляній і сульфатній кислоті та в лугах з виділенням водня. В HNO_3 майже не росчиняється. Воду не розкладає навіть в жару.

На повітрі при звичайній температурі, не змінюється, а при вищій температурі оксидується лише з поверхні; дрібно спорошкований берилій згорає на оксид.

Густота берилія при 20° = 1.84, твердість 6-7, точка топлення - коло 1300°.

При нагріванні до 1000° берилій дає з азотом нітрід, що розкладається гарячою водою на амоняк і берилліумгидроксід.

По своїх властивостях Be відповідає алюмінію, хоча й належить до первнів II-ї гр.

БЕРИЛЛІУМОКСІД - BeO І ГИДРОКСІД - $Be(OH)_2$ - білі не росчинні у воді сполучення; але в кислотах і лугах вони росчиняються добре.

Берилліумгидроксід при нагріванні росчиняється в амоніумкарбонаті /різниця від алюміниумгидроксіду/.

При 310° $Be(OH)_2$ функціонує, яко каталізатор, на пару алкоголів і органічних кислот у реакції утворення відповідних естерів.

БЕРИЛЛІУМХЛОРІД - $BeCl_2$ утворюється спалюванням вугля й BeO в атмосфері хлору; біла маса, що роспливається на повітрі й від нагрівання вивітрюється $BeCl_2$ дає також тетрагидрат складу - $BeCl_2.4H_2O$.

БЕРИЛЛІУМСУЛЬФАТ - $BeSO_4$ утворюється росчиненням оксіду або гидроксіду в розрідленій сульфатній кислоті. Кристалізується звичайно яко тетрагидрат - $BeSO_4.4H_2O$. Росчин реаґує кисло й має дуже солодкий смак.

З K_2SO_4 дає берилліумсульфат подвійну, трудно росчинну у воді сіль $K_2Be(SO_4)_2.2H_2O$.

БЕРИЛЛІУМКАРБОНАТ - $BeCO_3$ утворюється осадженням росчину берилієвих солів алкалійними карбонатами

або амоніумкарбонатом. Росчиняється в надмірі цих реактивів /головно $(NH_4)_2CO_3$/, і з росчинів при кипінні вилучається білий основний берилліумкарбонат.

Берилліумгидроксід з льодовою оцтовою кислотою дає основний ацетат складу $Be_4O(C_2H_3O_2)_6$, що без розкладу звітрюється при 110-120° й легко росчиняється в органічних росчинниках.

Від нагрівання цього ацетату з ангидрідом оцтової кислоти до 140° утворюється нормальний ацетат складу $Be(C_2H_3O_2)_2$.

Подібно ж утворюється й берилліумформіат нормальний $Be(CHO_2)_2$ і основний $Be_4O(CHO_2)_6$

Тяжкі метали II-ї групи періодичної системи.

цінк, кадмій, ртуть.

Зазначені метали по своїй валентности належать до другої групи періодичної системи, ц.т. аналогичні кальцію, стронцію й барію, але по своїй природі цілком від них відріжняються.

Цінк, Zn = 65·37.

Головні природні сполучення цінку - сульфід, цінкова обманка - ZnS /сфалерит/, карбонат - $ZnCO_3$ /смітсоніт/, оксід - ZnO /цінкіт/ і сілікати /віллеміт і геміморфіт/.

Природні карбонати й сілікати цінку звуться взагалі КАЛАМІНАМИ.

З вищезазначених руд цінк одержують випалюванням з вуглям у спеціяльних печах; редукований цінк переходить у пару, що в приймачі скраплюється.

Цінкова обманка перед переробкою пропікається, щоб позбавити її від сірки.

Сировий цінк має в складі звичайно 1-3% олива, трохи арсену й заліза; його чистять перетоплюванням у редуктивному полум'ї й одержують т.з. рафінований цінк з 1% олива; арсену позбавляються доданням до ростопленого цінку металевого натрія.

В новіщі часи цінк одержують електролітично з цінкової обманки /99,9% цінк/.

Цінк - білий метал з синьоватим блиском; на зломі лусковатий, кристалізується в гексагональній системі. При звичайній температурі крихкий; при 100-150° кується і ростягається, а при 205° стає крихким /ростирається на порошок/; топиться при 420°; кипить при 950°.

На повітрі цінк оксідується, й у присутности води та CO_2 переходить в поверхні в оксід і карбонат; неро-

счинна у воді суга зазначених сполучень припиняє дальшу оксідацію. При випалюванні на повітрі згорає блакитним полум'ям у білий оксід ZnO

Продажний цінк добре росчиняється в розроплених кислотах, але чистий - з кислотами майже не реагує й легко росчиняється в них лише в присутности хлоридів платини , заліза та кобальту.

В горячому росчині каліумгидроксіду, особливо в присутности заліза, цінк росчиняється з виділенням водня:

$$Zn + 2KOH = K_2ZnO_2 + H_2$$

Через це цінковий порошок є добрим редуктором, напр. при переведенні нітратної кислоти, в росчинах салітри, в амоняк.

Сумішок люсованого вапна й цінкового порошку при нагріванні також виділяє водень.

З цінку виробляють різноманітні речі; цінкова бляха вживається для дахів і вироби посуду; залізний дріт і бляху потягають металевим цінком, для охорони від іржавіння. Вживається також для вироби електродів гальваничних елементів та в стопливах: мосянжі, аргентані й т.п.

ЦІНКОКСІД - ZnO білий порошок, що жовтіє в жару, знову біліє при охолодженні й не росчиняється у воді.

Виробляється спалюванням цінку на повітрі; як цінкові білила вживається на фарбу.

Цінк-оксід, змочений росчином кобальтнітрату й пропечений, дає гарний зелений порошок, Рінманову зелень, що вживається в малярстві.

ЦІНК ГИДРОКСІД - $Zn(OH)_2$ вилучається осаджуванням росчину цінкових солів лугами або амоняком; біла маса росчиняється в лугах з утворенням цінкатів.

ЦІНК ХЛОРІД - $ZnCl_2$ утворюється росчиненням цінку в соляній кислоті або при реакції газового хлороводня на цінк; з росчину кристалізується гидрат $ZnCl_2.3H_2O$ білого кольору; на повітрі роспливається.

Сумішок концентрованого росчину хлориду з оксідом цінку затвердіває в дуже короткий час, утворюючи т.з. Сорелів цемент /див. стор. 208/.

Росчин цінкумхлориду вживається для напоювання залізничних шпал, бо це сполучення нищить організми, які викликають деревну гниль.

ЦІНК СУЛЬФАТ - $ZnSO_4.7H_2O$ одержується росчиненням цінку в сульфатній кислоті; з росчину кристалізується в безбарвних призмах; він ізоморфний з магнезіумсульфатом. Продається під назвою білого куперваcу.

Технично фабрикують $ZnSO_4$ випалюванням ZnS цінкової луди в струмку повітря; випалена й оксідована руда вилуктовується водою, й росчин випарюється до крис-

талізації.

ЦІНК СУЛЬФІД - ZnS повстає при осаджуванні росчину цінкових солей амоніумсульфідом, яко білий осад. У природі зустрічається як цінкова луда-сфалеріт і вурціт.

Аморфний сульфід цінку при випалюванні в атмосфері сірководня, в присутности алкалійних хлорідів і маґнезіумхлориду, переходить у кристаличну масу, яка в присутности слідів міді /1:10.000/ світиться в темноті, після попереднього освітлення соняшним промінням, а також викликає світучість Рентґеновського проміння.

Звідси - уживання цінкового сульфіду для вироби Рентґеновських екранів та при аналізі радіоактивних сполучень.

Незначні сліди манґанового сульфіду /1:5000/ в ZnS спричиняються до так зв. тріболюмінесценції.

Аморфний сульфід цінку вживається як барва, а також у сумішку з баріумсульфатом /літопон/.

ЦІНКНІТРАТ $Zn(NO_3)_2$ утворюється від росчинення цінку в нітратній кислоті й кристалізується в безбарвних призмах.

Цінкові солі сполучаються з амоняком, даючи аміякати, напр. $Zn(NH_3)_2Cl_2$ або $ZnNH_3Cl_2$.

КАРБОНАТ ЦІНКУ - $ZnCO_3$ зустрічається в природі як мінерал смітсоніт: осаджується луговими карбонатами з росчинів цінкових солей, як білий осад. При випалюванні розкладається на оксід і CO_2.

V

Кадмій, Cd = 112·4.

Кадмій /кадм/ супроводить цінк у рудах, з яких одержується яко побічний продукт при металургії цінку.

Білий, блискучий метал, добре кується й витягується, топиться при 321°, кипить при 786°; без доступу повітря дестілюється вже при 510°.

При пропіканні на повітрі згорає, видаючи рудий дим оксіду. При 20° кадмій має $d = 8{,}60 - 8{,}65$.

Домішка кадмія значно знижує точку топлення деяких металів, наприклад у стопливі з оливом, антімоном і т.д. /Стопливо Вуда, Розе й т.п./

Легко росчиняється у нітратній кислоті, гірше - в сульфатній і соляній.

Кадмієва амальґама вживається в зубній техниці.

КАДМІУМГІДРОКСІД - $Cd(OH)_2$ вилучається як білий осад з росчину кадмової соли лугами; росчиняється в амоняці й кислотах.

КАДМІУМХЛОРІД - $CdCl_2 \cdot 2H_2O$ кристалізується з водних росчинів у безбарвних призмах.

КАДМІУМСУЛЬФАТ - $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ - безбарвні кристали, що на повітрі звітрюються. Вживається при лікуванні очей.

КАДМІУМОКСІД - CdO - рудий порошок.

КАДМІУМСУЛЬФІД-CdS випадає з розчинів кадмієвих солів від сірководня, як жовтий осад. Вживається в малярстві /кадмієва жовта/.

У природі трапляється як мінерал ґріноміт.

Ртуть, Hg=200.6.

Чиста ртуть /hydrargyrum, ц.т. живе срібло/ зустрічається в природі значними кількостями вільною та в сполученні з сіркою /меркурісульфід - цинобра, цинобаріт/ в Ідрії /Крайна/, Альмадені /Іспанія/, Микитовці /Україна/, в Каліфорнії.

Ртуть[x]) одержують випалюванням цинобри в струмку повітря; сірка згорає на свій оксід, а ртуть дестілюється.

Виділена вищезазначеним способом ртуть звичайно занечищена примішками олива, цини, бісмуту й міді; на повітрі вона вкривається сірою сугою металевих оксідів і на папері, шклі, порцеляні залишає сірі плями.

Очищують ртуть збовтуванням з дуже розрідленою нітратною кислотою, яка розчиняє всі примішки.

Цілком чисту ртуть одержують дестіляцією чистого меркурісульфіду з залізним трупеском:

$$HgS + Fe = Hg + FeS.$$

При звичайній температурі вона є плинним, сріблясто-білим, блискучим металом; при 0^0 t_a = 13.596. Затвердіва при -39°, кристалізуючись в октаедрах; кипить при 357°; в незначній мірі випаровує й при звичайній температурі. Ртутна пара отруйна.

Чиста ртуть не змінюється при звичайній температурі, а при сильному нагріванні перетворюється на меркуріоксід.

Не розчиняється в сульфатній кислоті, але добре в гарячій сульфатній і в царській воді.

Широко вживається в промисловости для вироби термометрів, барометрів, ртутних лямп, для екстрагування золотоносних руд, у медицині, для вироби вибухових сполучень, в лабораторіях для збірання газів, що поглинаються водою й т.д.

З більшістю металів ртуть сполучається в т.з. амальґами, що бувають твердими й плинними. Амальґами металів алкалійних, їдких земель, цини, міді, кадмія, срібла, золота, цінку, олива вживаються в техниці й медицині.

Ртуть дає два ряди сполучень: меркуросполучення-одновалентної ртути й меркурісполучення - двохвалентної

---

x/ Крім назви "ртуть" і "живе срібло" в хемії досі вживається назва "меркур"; яко спадщина альхемичної доби, коли цей метал було присвячено богу Меркурію за змінливість його станів і ріжноманітність сполучень.

Прим. Ред.

Соли ртути дуже отруйні; за протиотруту вживається росчин таніну.

Меркуросполучення.

МЕРКУРОКСІД - Hg_2O вилучається осаджуванням росчину меркуросолів лугами як чорний осад; легко розкладається, від світла або нагрівання до 100°, на меркуріоксід і ртуть.

МЕРКУРОХЛОРІД - Hg_2Cl /каломель/ одержується осаджуванням росчину меркуронітрату натріумхлорідом, або й зі ртути сублімацією з меркуріхлорідом:

$$Hg_2NO_3 + NaCl = Hg_2Cl + NaNO_3;$$

$$HgCl_2 + Hg = 2HgCl.$$

Біла, нерозчинна у воді маса, яку можна сублімувати. Сублімований Hg_2Cl дає білі кристали, що чорніють від амоняку, утворюючи меркуріамінохлорід $HgNH_2Cl$ й дрібно спорошковану металеву ртуть.

На світлі розкладається в ртуть і меркуріхлорід, від лугів розкладається на меркуріоксід і дрібно спорошковану металеву чорну ртуть, від піридіну - на меркуріхлорід і ртуть /при звичайній температурі/; звідси формула меркурохлориду - Hg_2Cl_2. Hg_2Cl_2 вживається в медицині /Hydrargyrum ranriaticum mite, mercurius dulcis або raitigatus./

МЕРКУРОНІТРАТ - $2Hg_2NO_3.H_2O$ повстає при реакції не дуже розрідленої нітратної кислоти з надміром ртути, кристалізуючись у безбарвних ромбічних плиточках, що легко оксідуються на меркурінітрат; реакція не йде в присутности металічної ртути.

МЕРКУРОСУЛЬФАТ - Hg_2SO_4 утворює білий, майже не розчинний порошок; одержується осаджуванням меркуронітрату луговими сульфатами.

МЕРКУРОЙОДІД - Hg_2J зеленкувато-черний порошок, нерозчинний у воді; утворюється осаджуванням меркуронітрату каліумйодідом, але хутко роспадається на меркуріодід і ртуть, особливо в присутности надміру каліумйодіду.

Меркурісполучення.

МЕРКУРІОКСІД - HgO відомий у двох формах червоний кристаличний, що утворюється пропіканням меркурінітрату, й жовтий, який повстає осаджуванням росчину меркурісолі лугами.

При 400° розкладається на ртуть і кисень.

МЕРКУРІХЛОРІД - $HgCl_2$ або сулема /hydrargyrum ranriaticum corrosivum/ одержується випалюванням сумішку меркурісульфату й натріумхлориду:

$$HgSO_4 + 2NaCl = HgCl_2 + Na_2SO_4.$$

Утворений $HgCl_2$ сублімується й при охолодженні

сідає як біле кристаличне тіло, т.з. сублімат. З водного росчину кристалізується в безбарвних призмах.

У 100 гр. води при 20° росчиняється 7,39 гр. $HgCl_2$ й 54 гр.-при 100°; росчиняється також у спірті.

$HgCl_2$ дуже отруйне сполучення; 0,2 - 0,4 гр. викликають смерть. Дуже розроблений /1% / росчин вживається як добрий антісептик.

Водяний росчин $HgCl_2$ дає від амоняку білий осад меркуріамінохлориду - $HgNH_2Cl$, що зветься білим преціпітатом.

Від додання до росчину меркуріхлориду невеликої кількости лугу вилучаються основні соли $Hg(2HgO)Cl_2$, $Hg(3HgO)Cl_2$ та $Hg(4HgO)Cl_2$ - чорної, червоної цеглястої барви; від надміру лугу випадає жовтий меркуріоксід. Подібні осади утворюються й від додання до росчину $HgCl_2$ карбонатів.

МЕРКУРІНІТРАТ - $Hg(NO_3)_2 \cdot 8H_2O$ утворюється росчиненням ртути в гарячій концентрованій нітратній кислоті; дає білі кристали.

МЕРКУРІСУЛЬФАТ - $HgSO_4$ біла росчинна у воді маса. Утворюється при реакції ртути з надміром концентрованої сульфатної кислоти при нагріванні й дальшому випарюванні надміру кислоти:

$$Hg + H_2SO_4 = HgSO_4 + SO_2 + 2H_2O.$$

З малою кількістю води повстає гидрат: $HgSO_4 \cdot H_2O$, що при більшій кількости води гидролізується, даючи основну сіль:

$$3HgSO_4 + 2H_2O = HgSO_4 \cdot 2HgO + 2H_2SO_4$$

МЕРКУРІСУЛЬФІД - HgS відомий чорний аморфний і червоний кристаличний; виникає при осаджуванні меркурісолі сірководнем; при сублімації переходить у червону модіфікацію. Росчиняється в алкалійних сульфідах, даючи напр. $K_2HgS_2 \cdot 5H_2O$

МЕРКУРІЙОДІД - HgJ_2 повстає як жовтий осад при мокрій реакції меркуріхлориду з каліумйодідом і швидко червоніє. У воді росчиняється незначно /1:25000/, краще в метіл - та етілалкоголі.

Сухий червоний меркурійодід від нагрівання понад 223° переходить у пару, яка від охолоджування дає жовті ромбичні кристали, що самі по собі /швидче від тертя/ переходять у червону модіфікацію /енантіотропія; див. стор. 165/.

Меркурійодід росчиняється в росчині каліумйодіду даючи жовтувату подвійну сіль K_2HgJ_4, алкалійний росчин якої, під назвою Неслерового реактиву, вживається як реактив на амоняк.

МЕРКУРІРОДАНІД - $Hg(CNS)_2$ має специфичну властивість: при запаленню тліє, даючи сіро-жовту пухку остачу у формі грубого закрученого шнура, складену з вугля й азоту /фараонові змії/.

МЕРКУРІЦІАНІД- $Hg(CN)_2$ утворюється росчиненням меркуріоксіду і ціановодневій кислоті як безбарвні кристали, що від нагрівання роспадаються на ртуть і ціан.

Характерний тим, що його водний росчин майже не проводить електричности /не діссоційований/ й не дає звичайних реакцій ані на ціановодень /арґентумнітратом/, ані на ртуть /алкалійним лугом/.

ВИБУХОВА РТУТЬ- $Hg(CNO)_2$ [x] утворюється від приливання росчину ртути в концентрованій нітратній кислоті до холодного спірту. Це білі кристали, що в сухому стані дуже сильно вибухають.

Вживається як детонатор до вибухових матеріялів.

Метали III-і ґрупи періодичної системи.

Земельні метали.

До цієї групи належать, крім алюмінія, ґаллій, індій і таллій — метали, що близько межують з групою так зв. рідкостних елементів /див. далі/; всі вони мають низьку атомову вагу й з киснем дають трудно топкі, слабо основні оксіди.

Алюмін, Al=27·1.

Алюмін /глинець/ значно поширений між сполученнями земної кори у формі алюміносілікатів, як слюда, каолін, полевий шпат, боксіт - $Al(OH)_3$, кріоліт - Na_3AlF_6 і т.д.

Металичний алюмін одержують електролізом розтопленого сумішку кріоліту, флюоршпату й алюміній-оксіду в електричній печі /рис. 22/. За катод вживається

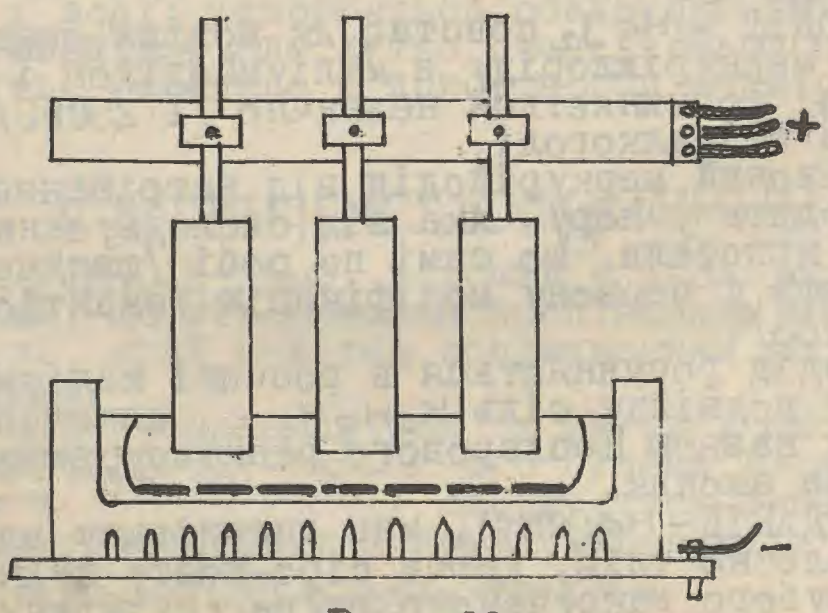


Рис. 22.

---

[x] меркуріфульмінат.

залізна ванна, вистелена перепаленим сумішком дегтю й коксу; анодом служать вугляні бруски привішені до залізного держала.

На катоді виділяється плинний алюмін, що час від часу випускається, а кисень, виділений на аноді, сполучається з вуглем на CO.

Алюмін-синьо-білий блискучий метал, куеться й витягуеться, $\rho = 2,7$, топиться при 660°. Електропровідність його виносить половину електропроводности міді.

Від повітря й води чистий алюмін, навіть при високих температурах, оксідуеться лише з поверхні. Але тонкий алюміновий дріт і тонка бляха згорають при розжаренні на повітрі, а особливо в кисні на оксід.

Тонка суга оксіду алюміну запобігае дальшій його оксідації від повітря й води. Як що з оксідований з поверхні алюмін змити розчином меркуріхлориду, то він розкладае воду й енергійно оксідуеться киснем повітря /активний Al /.

Алюмін добре розчиняеться в соляній кислоті, а в нітратній і сульфатній - лише при кипінню, легко розчиняеться в лугах з виділенням водня, утворюючи алюмінат:

$$6NaOH + 2Al = 2AlO_3Na_3 + 3H_2.$$

Розчин натріумхлориду частково розчиняе алюміній. Кислота оцтова, цитронова й винна при 100° розчиняють алюміній досить значно.

Металичний алюмін, забруднений примішками сіліція, заліза, міді чи натру - значно тратить на своїй відпорности до різних реактивів.

З азотом при 740° алюмін дае нітрід - AlN, який вживаеться для вироби амоняку /див. стор. 67/. З вуглем Al дае в жару карбід - Al_4C_3 с фосфором дае фосфід AlP, присутність якого в ростопленому алюмінії підвищуе його твердість.

При випалюванні алюміну з оксідами инших металів проходить редукція всіх оксідів, крім маґнезіумоксіду, бо маґній маe вище тепло сполучення з киснем ніж алюмін, напр.: $Cr_2O_3 + 2Al = 2Cr + Al_2O_3$

На основі Гольдшмідтових досвідів /алюмінотермія/ можна редукцією алюміном легко одержати такі метали, що раніш не фабрикувалися у вільному стані, напр. хром, молібден, вольфрам.

Сумішок металевого оксіду й спорошкованого алюміну запалюеться маґнієм /маґнезійною смужкою/ або сумішком баріумпероксіду й маґнія, запалених маґнієвою смужкою; сумішок далі горить сам і при цьому температура підноситься иноді й до 3000°.

Суміш спорошкованого алюмінія з ферріоксідом відома під назвою Гольдшмідтового терміту й вживаеться для місцевого одержання високих температур, напр. для алютовування рельсів; алюмін вживаеться для вироби

посуду, металевих дзеркал, сучасток машин, в авіатиці, для фабрикації водня, електропроводного дроту /замість міді/, як складник різних стоплив, а спорошкований-для фарб, що запобігають іржі й т.д.

В алюміновому посуді не можна варити кислої страви, бо алюмін росчиняється з утворенням шкідливих солей.

Велике техничне значіння мають алюмінові стоплива I/ алюмінова бронза: 82% алюміну, 3% міді, I5% цінку, або 93% алюміну, 4% міді, 2% цінку й I% заліза, що вживається для вироби машинових сучасток, 2/ маґналій або твердий алюмін - стопливо Al з I% маґнія, визначається значною твердістю, 3/ ферроалюмін - стопливо алюміну з залізом.

Стопливо цінку з 6% алюміну й 2% манґану зветься ложиськовим металом.

АЛЮМІНІУМОКСІД - Al_2O_3 зустрічається в природі як самоцвіт корунд, рубін /забарвлений на червоно хромоксідом/, сапфір /забарвлений на-синьо тітаном й залізом/. Різні відміни корунду, забарвлені в темний кольор ферріоксідом, йдуть спорошковані на продаж під назвою наждаку, що вживається для шлифування. Штучний наждак має техничну назву електріту.

Алюміній оксід можна одержати випалюванням гидроксіду або сульфату. Це біла маса, нерозчинна у воді; мало випалений Al_2O_3 росчиняється в кислотах легко, а сильно випалений - гірше.

Топиться лише в полум'ї ціановодня при 2000°; з нього виробляють штучні самоцвіти, напр. рубіни.

АЛЮМІНІУМГИДРОКСІД - $Al(OH)_3$ випадає при осаджуванні росчину алюмінової соли, напр. амоняком, яко білий проворий осад, нерозчинний в амоняці й воді і розчинний у лугах.

Алюміній гидроксід має слабкі основні властивости, утворює алюмінові соли, але поруч з цим дає з міцними основами алюмінати, ц т. має також слабку кислу природу /див. амфотерні електроліти/.

В природі алюміній гидроксід зустрічається яко мінерал боксіт $Al_2O_3 . 2H_2O$, занечищений феррігидроксідом /назва від міста Ваих коло Авіньона в Франції/, гидрарґілліт - $Al(OH)_3$ та діаспор: $AlO(OH)$.

АЛЮМІНІУМХЛОРІД - $AlCl_3$ утворюється пропіканням алюмінія в атмосфері хлороводня. Пара $AlCl_3$ конденсується в приймачі.

Безводний $AlCl_3$ є безбарвною кристаличною масою, що димить на повітрі, легко росчиняється у воді, підкисленій соляною кислотою. Сублімується при I83°.

Його можна також одержати росчиненням гидроксіду в соляній кислоті. З концентрованого росчину викристалізовується в безбарвних кристалах $AlCl_3 . 6H_2O$.

Від нагрівання розкладається на соляну кислоту й алюміній оксіхлорід.

АЛЮМІНІУМБРОМІД - $AlBr_3$ одержують сполученням алю-

міну з бромом. Це тверде тіло, що димить на повітрі й жадібно сполучається з водою на гидрат $AlBr_3 . 6H_2O$

АЛЮМІНІУМЙОДІД - AlJ_3 одержують сполученням алюмінію з йодом в сірковуглі (CS_2). Тверде тіло; пара AlJ_3, змішана з повітрям, є вибуховою.

АЛІМІНІУМФЛЮОРІД - AlF_3 одержують нагріванням алюмінію в атмосфері флюору; не росчиняється у воді, кислотах і лугах; від пропікання з кальціумоксідом або з содою розкладається.

АЛЮМІНІУМСУЛЬФАТ - $Al_2(SO_4)_3 . 18H_2O$ утворюється при росчиненню алюміній гідроксіду в сульфатній кислоті або при розкладі каоліну (алюміній силікат) сульфатною кислотою. З росчину кристалізується як безбарвна перлувато-блискуча луска, що при звичайній температурі росчиняється у воді.

Водний росчин алюміній сульфату реагує кисло й росчиняє алюміній гідроксід; повстає основний алюміній сульфат $Al_2(OH)_4SO_4 . 7H_2O$ (природній мінерал алюмініт).

Алюміній сульфат вживається в барвярстві й при виробі паперу.

Суміш гарячого концентрованого росчину алюміній сульфату з концентрованим росчином каліум сульфату дає при охолодженні безбарвні октаедри алюміно-калієвого галуну $KAl(SO_4)_2 . 12H_2O$

Зазначене сполучення є типом групи ізоморфичних сульфатів, що кристалізуються в кубичній системі. Відомі ще подібні галуни - алюміно-натровий $NaAl(SO_4)_2 . 12H_2O$, алюміно-амонійний $NH_4Al(SO_4)_2 . 12H_2O$, рубідієвий $RbAl(SO_4)_2 . 12H_2O$ й цезієвий $CsAl(SO_4)_2 . 12H_2O$.

Алюміно-калійний галун росчиняється в гарячій воді значно краще ніж в холодній: в 100 гр. води при 20° росчиняється 15,1 гр., а при 100° - 357,5 гр., через що він легко рафінується кристалізацією.

При 92° топиться в своїй прикристалевій воді, яку віддає при вищій температурі, переходячи в білу, крихку масу - палений галун.

Росчин галуну реагує кисло й росчиняє певну частину алюміній гідроксіду, при чому утворюється основний галун, що кристалізується в кубах і має назву кубичного або римського галуну.

Римський галун одержують також з мінералу алуніту - $(AlO)_3K(SO_4)_2 . 3H_2O$. (Тольфі в Італії, на Мад'ярщині, Оверн у Франції). Спочатку алуніт легко випалюють й остачу вилуктовують водою та концентрують.

Галуни широко вживаються в промисловости, барвярстві, при виробі паперу, в медицині й т.д.

АЛЮМІНІУМФОСФАТИ природні: вавеліт - $(AlOH)_3 . (PO_4)_2 . 4H_2O$, калаїт - $Al_2(OH)_3 . PO_4 . H_2O$ (або тіркіс).

Нормальний фосфат $AlPO_4 . 4H_2O$ вилучається як білий осад від осаджування росчину алюмінової солі на-

тріумфосфатом; росчиняється в кислотах і лугах.

АЛЮМІНІЄМСІЛІКАТИ зустрічаються в природі поруч з сілікатами инших металів; це в більшости-слюди й шпати.

До шпатів належить, напр., ортоклаз, алюмінокалійний сілікат $KAlSi_3O_8$, альбіт - алюміновонатровий $NaAlSi_3O_8$, ряд алюміново-вапневих сілікатів і т.д.

Слюди складаються в головній масі з водних алюмінових калійних або натрових сілікатів з примішкою маґнезіумоксіду, ферріоксіду, флюору, води й т.д.

В процессі звітріння гірнин, складених з алюміновово-алкалійних сілікатів, від чинности води й CO_2 повітря, алюміно-сілікати вимиваються, переходячи частково в алкалійний карбонат і сілікатну кислоту; нерозчинним залишається сполучений з водою алюмінови* сілікат, т.з. каолін - $H_4Al_2Si_2O_9$ або біла глина.

КАОЛІН утворює кілька відмін глини в залежности від примішок, якими буває занечищений ($CaCO_3$, $Fe(OH)_3$, кремінь, орґаничні річевини/.

Глини, змішані з відповідною кількістю води, дають пластичну масу, що добре формується; від просушування й випалювання така маса затвердіває й не розмивається водою.

Звідси - значіння глини для гончарства й кераміки,- при ріжних її фабрикатах: від звичайної цегли аж до коштовного порцеляну.

Найчистіший зразок глини - білий каолін є вогнетривалий, ц.т. не топиться у вогні звичайної печі; чим значніше занечищена глина - тим краще вона топиться.

В залежности від якости глини й температури випалу одержують ріжні виробки: порозні, що пропускають воду й липнуть до язика, та стоплені, шкуваті з поверхні.

Обпалювання каолінової маси прискорюється в присутности оксідів маґнія, кальція, калія, заліза чи сіліція.

Розріжняють глинянi виробки:

I/ стоплені, до яких належить порцелян, бісквіт, камяні вироби, 2/ порозні поливлянi /глязовані/ до яких належить майоліка, фаянс, глинянi руди й неполивлянi: гончарські вироби, цегла, терракота.

Порцелян винайшли Хинці десь у УІ ст. по Н.Х.; в Німеччині винайшов її р. 1709 Tschirnhausen, а виробляв його учень Böttger.

Для вироби твердого порцеляну вживають сумішку 100 част. каоліну й 30 част. шпату; на берлінський порцелян-55 част. каоліну, 22,5 част. чистого кременя й 22,5 шпату.

Для хемичного посуду кількість каоліну збільшується, щоб посуд краще протистояв алкаліям і кислотам.

Приготовлені з каоліну й висушені вироби спо-

чатку випалюються при 900°; в цьому стані вони ще порозні.

Помірковано випалені глиняні вироби обливають т.з. поливою - розбовтаним у воді сумішком шпату, мармуру, магнезіту, гипсу, й після просушки випалюють при 1430-1490°, від чого на поверхні випалених виробів повстає склувата суга полив'и /глязурі/.

Для барвлення порцеляну на синьо вживається оксід кобальту, на зелено - оксід хрому, на рудо-червоно - урану, на жовто - тітану /в редуктивному полум'ї на віолетово/, на червоно - мідь, на чорно - ірідій.

Зазначені примішки вносять разом з поливою чи після неї.

Бісквітом зветься неполивлений, злегка випалений твердий порцелян; він порозний і пропускає воду. Вживається на ізолятори, тиглі, миски, люльки, статуетки й т.д.

М'який порцелян містить менш глини, а більше SiO_2.

Кам'яні вироби мають сіру, жовту або руду барву; тверді, досить відпорні до хемичних реактивів; вживаються для вироби посуду на їдкі плини та для холодників.

Для фабрикації порозних виробів, полившяних в поверхні /майоліка, фаянс/ вживається суміш глини, кремʼяного піску й шпату.

Випалювання провадять тут спочатку при 1150 - 1330°, а після поливи - при 900° /різниця від порцеляну/, бо в цьому випадку має більше значіння барва й блиск, ніж твердість.

Гончарські вироби, терракота, цегла випалюються з глин, що мають примішку оксіду заліза й тому забарвлені на червоно.

Склувата суга на поверхні зазначених виробів утворюється при випалюванні в присутности кам'яної солі; пара $NaCl$ спричиняється до стоплювання алюмінокілікату з поверхні, бо при цьому виникає топкий алюміно-натровий сілікат.

Вогнетрівалі зразки глин вживаються також і для вироби тиглів: до них додають кремінь /гессенські тиглі/.

Шамотом зветься виріб з відносно чистої, добре випаленої глини, що топиться лише вище 1650°. Вживається на обмуровання внутрішньої поверхні високих /шахтових/ гутових печей, металургічних реторт і т. инше.

Ще більш вогнетрівалим є т.з. боксітовий камінь, одержаний від пропалювання сумішку 60% алюміній-моксіду й 40% глини.

ЦЕОЛІТИ /зеоліти/. Під наведеною назвою розуміють природні водні алюміно-натрові сілікати - як натроліт - $Na_2Al(AlO)\cdot(SiO_3)_3\cdot 2H_2O$ і анальцім - $NaAl(SiO_3)_2\cdot H_2O$, що повстали від чинности води на базальтову лаву або фоноліти.

Штучні цеоліти одержують стоплюванням алюмінових сілікатів з содою й кремінем; стопливо жлуктується

водою й мелеться на грубі зерна.

Зазначений продукт не росчиняється у воді і має склад $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 6H_2O$ або $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 \cdot 5H_2O$.

Вживають його під назвою пермутіту для м'якшення води, звільнення питних вод від заліза й манґану та для виділення золота з дуже розроплених росчинів.

Зазначені процеси базуються на реакціях подвійного виміну між металом забруднення й натром пермутіту.

Ультрамаріном / Гарія Гаzнгі / називають блакітний мінерал, що здавна вживається як гарна мінеральна фарба.

Штучно готується випалюванням у тіґлях сумішку каоліну, соди, сірки й вугля. Це-порошок гарячої синьої барви, що не міняється від лугів і відбарвлюється кислотами, при чому виділяється сірководень і сірка.

Ультрамаріи є сполученням алюмо-натрового сілікату з натровим полісульфідом $Si_3Al_3Na_4S_2O_{12}$.

Виробляють також зелені, фіалові й червоні ультрамаріни; зелений-складу $Si_3Al_3Na_4S_2O_{12}$, утворюється тоді, коли випалювати сумішок при обмеженому приступі повітря. У відсутности повітря утворюється сполучення складу $Si_3Al_3Na_4S_2O_{12}$ - білої барви.

Фіаловий і червоний ультрамарін одержують випалюванням блакитного в хлорі, хлороводні або нітроксіді.

Амфотерні електроліти.

Алюміній гидроксід росчиняється в кислотах, напр.

$$Al(OH)_3 + 3HCl = AlCl_3 + 3H_2O$$

ц.т. з кислотою реаґує як основа, хоча червоної лякмусової бібули не забарвлює на синьо.

Росчинення його в кислоті можна з'ясувати собі допустивши часткове росчинення у вода й дісоціацію по схемі:

$$Al(OH)_3 \rightarrow Al^{\cdots} + 3OH'$$

ц.т., що він віддає в росчин йони OH'. Гидроксільні йони сполучаються з йонами кислоти на воду:

$$Al(OH)_3 + 3H^{\cdot} \rightarrow Al^{\cdots} + 3H_2O$$

Останній процес зменшить концентрацію йонів OH' в наслідок чого росчиниться знов трохи гидроксіду, знов відбудеться діссоціація, йони OH' сполучаться з йонами $H^{\cdot}$ кислоти, й коли кислоти досить, то росчиниться ввесь алюміній гидроксід, і реакція росчинення пройде по загальній схемі:

$$3OH' + 3H^{\cdot} = 3H_2O$$

$Al(OH)_3$ росчиняється також у лугах, з чого можна зробити висновок, що він реаґує кисло:

$$Al(OH)_3 + 3NaOH = Na_3AlO_3 + 3H_2O,$$

ц.т. $Ar(OH)_3$, яко кислота, може утворювати у своїх

ник-
ресчинах йони алюмінатні й водневі:

$$Al(OH)_3 \longrightarrow AlO_3^{'''} + 3H^{'}$$

Водневі йони сполучаються з гидроксільними йонами лугу на воду:

$$3H^{'} + 3HO^{'} = 3H_2O.$$

В цьому випадку росчинення алюміній гидроксіду в лугах можна з'ясувати рівнянням:

$$Al(OH)_3 + 3OH^{'} = AlO_3^{'''} + 3H_2O.$$

Подібне з'явище подвійної й протилежної природи оксідів характерне, крім алюміну, ще й для олива, цинку, цини, антімону й т.д., що мають назву амфотерних електролітів.

Рідкосні елементи.

Крім зазначених при алюміні й до нього подібних, елементів ґаллія, індія й таллія, під рідкосними елементами /елементами рідкосних земель/ розуміють, головним чином, значну групу металів, природні мінерали яких вважалися раніш рідкосними й навіть дорогоцінними, але пізніше сполучення їх стали звичайними "малоцінними" техничними препаратами.

Настінні рідкосні елементи дають безбарвні соли: церій - Ce /соли $Ce^{''''}$/ торій Th , лантан - La , ітрій - Y , ґадолінній - Gd , скандій - Sc , тербій - Tb , іттербій - Yb і лютецій - Lu.

Забарвлені соли утворюють слідуючі елементи: церій - Ce /соли $Ce^{'''}$ - жовті/, неодім - Nd /рожеві/, праседім - Pr /зелені/, самарій - Sm /жовті/ европій - Eu /рожені/, діспрозій - Dy /зеленкувато-жовті/, гольмій - Ho /оранжові/, ербій - Er /ясно-рожеві/, туллій - Tu /ясні-блакитно-зелені/.

Соли неодіму, праседіму, самарія, европія, діспрозія, гольмія, ербія й туллія дають характерні абсорбційні спектри, що служить для аналізу.

Між рідкосними елементами найбільше значіння мають церій /цер/ і торій /тор/.

Церій, Ce = 140·25.

Для здобування рідкосних елементів служить, головним чином, монацітовий пісок, великі поклади якого знаходяться в Бразілії й Північній Америці. Крім значної кількости церія в ньому є досить торієвих сполучень.

Церій виробляється електролізом церіхлориду; сірий, ростяжний; топиться при 623°, $\delta = 7$.

Стопливо церія з залізом, Ауерів метал, дає при кресанні іскри й тому вживається для кишенькових запальничок; від кресива вискакують іскри церія, що згорає на повітрі.

Церій дає два ряди сполучень: безкольорові й сталі церосполучення /трьохвалентного церія - Ce^{III}/. й оранжові-меншої постійности в порівнянні з першими - церісполучення /чотирьохвалентного церія - Ce^{IV}/.

Сполучення трьохвалентного церія окислюються PbO_2+HNO_3 на церісполучення.

ЦЕРОКСІД - Ce_2O_3 - нетрівкий й легко окислюється.

ЦЕРОГИДРОКСІД - $Ce(OH)_3$ вилучений лугом як білий осад з росчину церосолі, на повітрі раптово жовкне й переходить у жовтий церігидроксід $Ce(OH)_4$.

ЦЕРОСУЛЬФАТ - $Ce_2(SO_4)_3$ дає з каліумсульфатом подвійну сіль $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 3K_2SO_4$ трудно рочинну в холодній воді.

ЦЕРІОКСІД - CeO_2 жовтаво-білий порошок, нерочинний у розроплених кислотах; при випарюванні з концентрованою сульфатною кислотою дає церісульфат $Ce(SO_4)_2$ росчинний у воді.

Торій, $Th = 232.15$.

Торій зустрічається в багатьох мінералах рідкостних земель, найчастіш в торіаніті, торіті й оранжіті, а крім того в ґадолініті й монаціті, з яких і здобувається.

Монаціт, як і виділені з нього сполучення торія часто виявляють раціоактивність, що пояснюють примішкою радіоторія.

Металевий торій топиться при 1700°, $d = 11,10$.

У своїх сполученнях торій виявляє чотирьохвалентність, напр. ТОРІУМОКСІД - ThO_2 - білий нерочинний у воді порошок, що утворюється випалюванням торієвих солів, та ТОРІУМГИДРОКСІД - $Th(OH)_4$

ТОРІУМНІТРАТ - $Th(NO_3)_4 \cdot 12H_2O$. легко росчиняється в воді й спірті та вживається для вироби Ауерових ковпачків.

ТОРІУМСУЛЬФАТ - $Th(SO_4)_2$ росчиняється в ледовій воді до 25%, а понад 0° до 43° дає трудно росчинний гидрат $Th(SO_4)_2 \cdot 9H_2O$.

З каліумсульфатом утворює подвійну сіль $K_4Th(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$, нерочинну в концентрованім росчині каліумсульфату.

Торіумоксід поруч з церокісдом вживають для виробу Ауерових сіток для лямп; бавовняна тканина напоюється росчином нітратів торія і церія, після чого випалюється.

Найбільшу світучість полум'я викликає сумішок 99,1% торіумоксіду й 0,9% церокісду.

Оксіди торія й церія вживаються також яко каталізатори.

Ґаллій - Ga = 70·1.

Ґаллій був відкритий Лекоком де Буабодраном р. 1875-го в Піринейській цинковій руді - ZnS; знайдено його також і в инших рудах, але в дуже незначній кількости x).

Ґаллій синаво-білий метал, топиться при 30,8°, d = 5,88. По своїх хемичних властивостях подібний до цинку, напр. сірководень осаджує його з оцтового росчину; в сполученнях є двох і трьохвалентний /ґалло- і ґаллісполучення/.

Утворює ґаллієксід Ga_2O_3 й гидроксід - $Ga(OH)_3$ росчинний в лугах.

ҐАЛЛІХЛОРІД - $GaCl_3$ утворює безбарвні, дуже гиґроскопічні, димучи на повітрі кристалики, що з металевим ґаллієм сполучаються на ґаллохлорід

ҐАЛЛІСУЛЬФАТ - $Ga_2(SO_4)_3$ дає з амоніумсульфатом подвійну сіль типу галуна.

Індій, In = 114·8.

Райхман і Ріхтер відкрили індій у Фрайберґських рудах.

Електролітично одержаний індій є білий, подібний до олива, метал, d = 7,12, топиться при 155°, запалений на повітрі згорає на жовтий оксід In_2O_3

Індій добре росчиняється в нітратній кислоті, дуже повільно в соляній і сульфатній.

У сполученнях буває одно,- двох і трьохвалентний.

Відомі хлориди індія - $InCl$, $InCl_2$, $InCl_3$. З них тріхлорід дає при реакції з лугами - індіумгидроксід, росчинний в надмірі лугу й аналогичний алюміній-гидроксіду.

Соли індія забарвлюють несвітуче полум'я в синьо-фіаловий кольор.

Таллій, Tl = 204·0.

Крукс знайшов таллій у відпадках з оливяних камер /при фабрикації H_2SO_4 /; у природі поширений яко примішка до ріжних колчеданів /звідки - при випалюванні потроху впучає до камер/.

Таллій виділений електролізом з росчину талієвої соли, є білий, блискучий і м'який метал, що витягується, топиться при 301° й має густоту = 11,85.

На вожкому повітрі оксідується і в присутности алюміній-моксіду /каталізатор/ переходить в карбонат. У

---

x/ Існування Ґаллія було провіщено ще р. 1870-го Д. Менделеєвим, що дав йому назву екаалюмінy. Прим. Ред.

нітратній кислоті росчиняється мало. У хемичному відношенні подібний до слива; з сполученнях буває одно - й трьохвалентним /таллоїй таллі - сполучення/.

ТАЛЛОКСІД - Tl_2O чорний порошок, що дає гидроксід $TlOH.H_2O$ /жовтий/.

ТАЛЛОХЛОРІД - $TlCl$ аналогичний $PbCl_2$; з росчину вилучається соляною кислотою, або хлорідами, як білий кристаличний осад, трудно росчинний у холодній воді.

ТАЛЛОБРОМІД - $TlBr$ і жовтий таллойодід TlJ нерозчинні у воді, подібно до броміду та йодіду срібла

ТАЛЛОФЛЮРІД - TlF також подібний до відповідної срібної соли, легко росчиняється у воді.

ТАЛЛОСУЛЬФАТ - Tl_2SO_4 ізоморфний з каліумсульфатом; дає галун $AlTl(SO_4)_2.12H_2O$ трудно росчинний у воді.

ТАЛЛОНІТРАТ - $TlNO_3$ утворює ромбичні призми, росчинні у воді.

ТАЛЛОКАРБОНАТ - Tl_2CO_3 росчиняється у воді з лужною реакцією.

ТАЛЛОСУЛЬФІД - Tl_2S нерозчинний в $(NH_4)_2S$;дає полісульфіди, напр. Tl_2S_5

ТАЛЛІОКСІД - Tl_2O_3 чорний порошок, що дає рудий гідроксід $TlO.OH$

ТАЛЛІХЛОРІД - $TlCl_3$ утворюється реакцією прилучення хлору до талохлориду як білий, нерозчинний у воді порошок; творить росчинні подвійні соли, напр. K_3TlCl_6

ТАЛЛІСУЛЬФАТ - $Tl_2(SO_4)_3.7H_2O$ утворює галуни

ТАЛЛІНІТРАТ - $Tl(NO_3)_3$ - кристали, що розпливаються на повітрі x).

IV Метали IV групи періодичної системи.

Цина й олово.

Цина й олово по своїй атомовій вазі належать до IV-ої групи періодичної системи й мають взаємно аналогичні хемичні властивости. До цієї групи належить також 8 рідкосних елементів тітан і цірконій.

---

x/ Крім зазначених рідкосних металів слід згадати ще про СКАНДІЙ - Sc що супроводить мінерал вольфраміт. Існування його провіщено Менделеєвим /екабор/. У сполученнях скандій трьохвалентний, дає желатиновий гидрат $Sc(OH)_3$, нерозчинний в надмірі лугів; ізольовано також натросканділєвий карбонат - $Sc_2(CO_3)_3.4Na_2CO_3.6H_2O$

ЦИНА - Sn = 1187.

У природі цина зустрічається у формі оксіду як мінерал казітеріт - SnO_2 і сідше з сполученні а. сіркою, як циновий колчедан - в Чехії, Саксонії, північній і південній Америці /Мексіка, Болівія/ Австралії Англії /Уельс/; а також як циновий колчедан складу $SnCu_2FeS_4$.

Єгиптяни в старім віці привозила цинові руди для виробки бронзи з північної Персії, фінікійці в Англії.

Цину виробляють з казітеріту, редукуючи його в жару вугіллям, та чистять перетопленням.

Це - сріблясто, білий блискучий метал, що кристалізується в квадратній і ромбічній системі; γ 7,2.

При вгинанні цинової плиточки чи патички він тріскує /циновий крик/, що походить від взаємного тертя кристалів; цина кується, її можна вальцювати на дуже тонку бляху, т.з. станіоль. Твердіша за олово.

Найчистішою є т.з. цина Банка, що має 99,8% ци-

Від нагрівання до 200° цина переходить у ромбічну модіфікацію, робиться крихкою, й її можна розтовкти на порошок; топиться при 200°. На повітрі, при звичайній температурі, стала, а при вищій - окислюється.

Від сильного охолоджування /на морозі/ цина переходить у т.з. білу цину, набуває волокнистої структури й роспадається на кристалічний порошок. Це явище є причиною руйнації цинових речей, які довший час були під впливом холоду /цинова джума/.

Цина легко росчиняється в соляній кислоті; концентрована нітратна кислота переводить її в β-станатну /β - цінсову кислоту/. Гарячі луги також росчиняють її, переводячи в алкалічний станнат.

Цина вживається для цинування металів, що легко оксідуються на поверхні, напр. залізо, мідь /т.з. біла бляха є поцинована залізна бляха/.

Від ржавління металів охороняється доти, доки не порушена цинова сума.

Від натирання білої бляхи розрідленою царською водою, утворюються в наслідок кристалічної структури цини малюнки, подібні до снігових /neiges metalliques/.

Цину вживають також на лютовальний метал /стоплива з цини й олива, а ніші стоплива напр. на ложисковий метал, що складається з 80 ч. цини, 6 част. антікону, 1 част. міді й 13 част. олива або з 80 част. цини, 12 част. антімону і 8 част. міді /все по вазі/.

Британським монетам називають стопливо з 8 ч. цини і 1 ч. антімону; має в собі трохи міді й цинку.

Продажна цина часто занечищена олівом, якого не повинно бути більше 1% в тих її зразках, що йдуть на

виріб посуду.

Цина буває 2-хвалентна /станносполучення/ й 4-х валентна /станніполучення/.

Станносполучення.

СТАННОКСІД - SnO - рудочорний порошок, що на повітрі окислюється.

СТАННОГИДРОКСІД - $Sn(OH)_2$, яке білий осад осаджується росчином соди с росчину станнохлориду; росчиняється в лугах, утворюючи станніт, напр. $NaHSnO_2$, росчиняється також і в кислотах, даючи станносоли, напр. Sn

СТАННОХЛОРІД - $SnCl_2.2H_2O$ цинова сіль, утворюється при росчиненні цини в соляній кислоті й викристалізовується з росчину в безбарвних голочках. Росчиняється у воді й цей росчин легко окcідується киснем повітря, при чому вилучається основна сіль $Sn(OH)_2.Cl_2$; використовується як редуктор, виділяючи з відповідних росчинів оріблo, золото, ртуть; сульфітну кислоту редукує до сірководня. Вживається в барвярстві.

СТАННОСУЛЬФІД - SnS - яко рудий осад випадає від осаджування станносоли сірководнем. Одержується також стоплюванням цини з сіркою. Це темна, металевого блиску маса, що топиться при 950°.

Станніполучення.

СТАННІОКСІД - SnO_2 є продуктом випалювання цини на повітрі. Це білий порошок, що від тепла рудіє. Не росчиняється ані в кислотах, ані в лугах. При стоплюванні з лугами дає станнати. Растопленому шклу надає біломатовий кольор й через те його вживається для виробу молошного шкла.

СТАННІГИДРОКСІДІВ відомо два: α - станнатна /цинова/ кислота й β - станнатна кислота.

α - станнатна кислота вилучається з росчину станніхлориду осаджуванням його содою чи поташем, яке білий осад складу $Sn(OH)_4$ або H_4SnO_4; від просушування над сульфатною кислотою вона переходить у H_2SnO_3; росчиняється в кислотах з утворенням станніcолей, напр., $SnCl_4$, і лугах, даючи станнати $Na_2SnO_3.3H_2O$.

β-станнатна, /чи метацинова/ кислота H_4SnO_4 /або H_2SnO_3 / утворюється при реакції розрoпленої нітратної кислоти на металеву цину. Це біла маса, що не росчиняється в розрoплених кислотах /різниця від α-кислоти/; росчиняється в лугах.

При нагріванні β-кислоти з концентрованою соляною кислотою вона не вміниться, але росчиняється в присутности соди, даючи звичайні α-станнати, що ви-

никають також при стоплюванні β-кислоти з лугами.

СТАННІХЛОРІД - $SnCl_4$ повстає від нагрівання цини, в атмосфері хлору; це безбарвний, дуже димучий на повітрі плин.

З малою кількістю води сполучається на безбарвний кристаличний хлорід $SnCl_4 \cdot 5H_2O$, т.в. цинове масло.

Станніхлорід дає також пентагидрат $SnCl_4 \cdot 5H_2O$

З хлороводнем зполучається на хлоростаннатну кислоту $H_2SnCl_6 \cdot H_2O$ - /кристали/, що дає соли хлоростаннати. Найвідоміший з них амоніумхлоростаннат - $(NH_4)_2SnCl_6$; утворюється змішуванням концентрованих росчинів станні - й амоніумхлориду /"Пінкова" сіль в барвярстві/.

Станніхлорід й хлоростаннати вживаються в барвярстві для протрави.

СТАННІБРОМІД - $SnBr_4$ виникає прямим сполученням брому з циною; подібний до станніхлориду; топиться при +30°.

СТАННІФЛЮОРІД - SnF_4 можна одержати реакцією безводного флюороводня на станніхлорід. Кристалична маса, що з шипінням з'єднується з водою.

Дає комплексні соли, напр., каліумфлюоростанат - K_2SnF_6, подібні до флюоросілікатів.

СТАННІСУЛЬФІД - SnS_2 випадає при осаджуванні росчинів станнісолей сірководнем яко жовтий осад.

Повстає також від стоплювання цини й сірки, у формі блискучих золотисто-жовтих лусочок, відомих під техничною назвою позлітки.

Олово, Pb = 207·2.

Чисте оливо рідко зустрічається в природі, значно частіше у формі сульфіду - PbS /оливяний блиск чи ґаленіт/, рідше як карбонат - церусіт - $PbCO_3$, фосфат - пироморфіт - $Pb_5(PO_4)_2$, сульфат - анґлезіт - $PbSO_4$ а також як хромат, молібдат та вольфрамат.

Поклади оливяних руд є майже по цілій Европі /в Чехії - Пшібрам і Рудногори/, в північній і південній Америці, Африці та Австралії.

Металичне оливо технично здобувають з оливяного блиску - PbS, різними способами.

Блиск стоплюється з металевим залізом:

$$PbS + Fe = Pb + FeS,$$

або блиск спочатку пропалюється, при чому повстає оксід олива

$$2PbS + 3O_2 = 2PbO + 2SO_2,$$

який в жару редукується вуглем:

$$PbO + C = Pb + CO,$$

о стоплюється з блиском:

$$2PbO + PbS = 3Pb + SO_2.$$

Одержане в такий спосіб оливо завжди забруднене арсеном, антимоном, бісмутом, а часом сріблом /золотом/: з сирового металу спочатку витоплюють срібло, при чому оливо оксідується в т. з. глейт жовтий PbO, з якого чисте оливо здобувають редукцією.

Цілком чисті металічні препарати олива готують електролітичною рафінацією.

У меншій кількости одержують цілком чисте оливо стоплюванням його карбонату з половинною кількістю каліюміаніду:

$$PbCO_3 + KCN = Pb + KCNO + CO_2$$

На свіжому перерізі оливо є синаво-біле, блискуче; кристалізується в кубичній системі, густоти 11,37.

На повітрі вкривається синьо-сірим оксідом, що припиняє його дальшу оксідацію. Дуже м'яке, гнучке, кується, але мало тверде, крається ножем.

Топиться при 330°, при цьому й на повітрі легко оксідується.

Оливо, як і всі його сполучення, є дуже отруйне, викликаючи хронічне отруєння, скаліченя членів головно в робітників, що довший час працюють з оливом чи оливяними барвами; в цій формі оливо легко входить через шкіру до тіла.

Порошок, який вживався в середні віки для непомітного отруєння складався з оливяного ацетату $(CH_3COO)_2Pb3H_2O$ /оливяний цукор/, змішаного з карбонатом - $PbCO_3$.

В чистій воді оливо не росчиняється, але в звичайній воді, в присутности кисня повітря й CO_2, росчиняється, забруднюючи її дуже отруйними солями; оливяний посуд і навіть водоводні рурки не виробляють з олива.

У твердій воді, що не має в собі вільної вуглекислоти оливо майже не росчиняється, бо карбонатний і гипсовий осад на стінках рур ізолюють оливо від води.

В нітратній кислоті Pb росчиняється цілком; соляною кислотою при нагріванні легко переводиться в хлорід.

Оливо росчиняється також у масних і етерових оліях, через що його не можна вживати на коробки для консервів.

Залізо й цінк вилучають металеве оливо з його солів гарними розвітленими кристалами /сатурнове дерево/.

КОЛЛОЇДНЕ ОЛИВО одержують електролітичним роспорошенням оливяного дроту взятого за анод в розсп-

денім NaOH ; має сіро-чорну барву.

Сливо широко використовується в техниці для виробки акумуляторів, рурок, але головно в стопливах з иншими металами.

З таких стоплив відомі: бляхарський метал - мішанина однакових по вазі кількостей олива й цини; топиться при 200°; тверде оливо - стопливо олива з довільною кількістю антімону, друкарський метал для виробки тіпографських літер - мішанина олива з 20-25% антімону /чи цини/.

Стопливо олива з 0,3-0,8 арсену вживається для виробки шроту до ловецьких рушниць.

У сполученнях оливо буває 2-х і 4-х валентним.

ПЛЮМБОСПОЛУЧЕННЯ.

ПЛЮМБОКСІД - PbO утворюється при відділенні рудного олива, одержується також випалюванням оливяного карбонату; жовта маса, трохи росчинна у воді; від пропікання топиться. Вживається для виробки оливяного шкла[x].

ПЛЮМБОГИДРОКСІД - $Pb(OH)_2$ виділяється яко білий осад при реакції лугів на росчин плюмбосоли; надмір лугу росчиняє гидроксід з утворенням плюмбітів, напр.

$$Pb(OH)(ONa) = NaHPbO_2$$

Від оксідації олива киснем вожкого повітря або осаджуванням росчину оливяного ацетату розропленим амоняком випадають гидрати складу $2PbO.H_2O$ і $3PbO.H_2O$

Обидва вони трохи росчинні у воді з луговою реакцією; при нагріванні до 130° тратять воду.

ПЛЮМБОХЛОРІД - $PbCl_2$ - вилучається яко білий кристаличний осад соляною кислотою чи хлорідами з росчину солів олива; в холодній воді майже нерозчинний; в гарячій - росчиняється добре. З гарячого росчину кристалізується в білих шовковистих голочках або призмочках.

Топиться при 500° й від охолодження застигає в подібну до рогу масу /рогове оливо; пор. рогове срібло/.

Плюмбохлорід дає подвійні кристаличні соли, наприкл. K_2PbCl_4 та основні хлориди $Pb(PbO)Cl_2$, $Pb(PbO)_2Cl_2$, $Pb(PbO)_4Cl_2$.

Від стоплювання плюмбохлориду з сальміяком утворюється жовтий оксіхлорід, що в продажу знаходиться під назвою кассельської жовтої /фарби/.

Відомий також білий ПЛЮМБОБРОМІД - $PbBr_2$, жовтий

---

x/ Найнижчий оливяний оксід, відомий в кількох модіфікаціях: аморфний жовтий порошок PbO має назву массікоту; кристалична відміна - жовто-червоного кольору зветься глейтом.

Прим. Ред.

ПЛЮМБОЙОДІД - PbJ_2.

ПЛЮМБОЙОДІД випадає при осаджуванні росчину солі олива алкалійним йодідом яко жовтий кристаличний осад.

З каліумйодідом дає подвійні соли, напр. $KPbJ_3 \cdot H_2O$ що кристалізується з ацетону жовтими голочками; вода розкладає його на жовтий плюмбойодід і каліумйодід.

ПЛЮМБОСУЛЬФАТ - $PbSO_4$, природню форму якого маємо в мінералі англезіті.

Одержується осаджуванням росчину соли олива розрідленою сульфатною кислотою чи сульфатами, яко білий, майже нерозчинний у воді осад; практично нерозчинний у воді, приправленій сульфатною кислотою. Легко розчиняється в амонячному розчині амоніумтартрату, $C_4H_4O_6(NH_4)_2$

$PbSO_4$ розчиняється також в концентрованій сульфатній кислоті (не менше 60% H_2SO_4),

ПЛЮМБОСУЛЬФІД - PbS - природній мінерал галеніт. Утворюється отоплюванням олива в сіркою або як чорний осад від сірководня.

ПЛЮМБОНІТРАТ - $Pb(NO_3)_2$ одержується розчиненням ґлейту в розрідленій нітратній кислоті. Кристалізується в білих або безбарвних октаедрах; при нагріванні розкладається по рівнанню: $Pb(NO_3)_2 = PbO + 2NO_2$ Вживається для барвлення волосся.

Відома також основна сіль $Pb(OH)NO_3$

ПЛЮМБОХРОМАТ - $PbCrO_4$ випадає при осаджуванні росчину соли олива хромовою кислотою чи хроматами; вживається яко мінеральна барва - "хромова жовта".

ОСНОВНИЙ ПЛЮМБОХРОМАТ - $PbCrO_4 \cdot PbO$ утворюється при реакції розрідленних лугів на середній хромат; вживається в малярстві яко червона барва.

ПЛЮМБОКАРБОНАТ - $PbCO_3$ зустрічається в природі яко мінерал церусіт; білим осадом випадає при реакції солів олива з карбонатами.

ОСНОВНИЙ КАРБОНАТ ОЛИВА - $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$, вживається яко біла мінеральна барва - оливяні білила, що є кращі ніж цинкові (ZnO) й т.в. сталі білила ($BaSO_4$) але мають ту вади, що чорніють в присутності сірководня.

ПЛЮМБОАЦЕТАТ, ОЛИВЯНИЙ ЦУКОР - $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$ одержують розчиненням ґлейту в оцтовій кислоті; - білі кристалики, солодкого смаку.

При надмірі ґлейту і при малій концентрації оцтової кислоти утворюються оливяний опет що має в собі основні плюмбоацетати $Pb(C_2H_3O_2)OH$ та $Pb[Pb(OH)_2]_2(C_2H_3O_2)_2$.

ПЛЮМБІСПОЛУЧЕННЯ.

ПЛЮМБІОКСІД - PbO_2 одержується від нагрівання мінії (Pb_3O_4) в розрідженій нітратній кислоті чи при окисленні хлором /гипохлоритами/ гидроксіду /карбонату/ олива у водних росчинах:

$$Pb(OH)_2 + Cl_2 = PbO_2 + 2HCl.$$

Вилучається також на аноді при електролізі плюмбосолів: в кислому чи невтральному оточенні яко безводний PbO_2, а в луговому - яко кристаличний гидрат.

Рудо-чорний порошок, нерозчинний у воді. При випалюванні до 400° віддає кисень і переходить в нижчий оксід; при нагріванні переходить у мінію Pb_3O_4

PbO_2 є оксідатором; від тертя з червоним фосфором або сіркою запалюється, розжарюється в SO_3 і H_2S з підкисленого росчину йодіду вилучає йод.

Вже при 200° оксідує водень; пероксід водня, в росчині, підкисленім нітратною кислотою розкладає квантітативно:

$$PbO_2 + H_2O_2 + 2HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + O_2 + 2H_2O.$$

Вживається на головки сірників /в суміші з бертолетовою сіллю/, для вироби мінії, а в органичній хемії для оксіцації левкосполучень на барви.

Плюмбіоксід є складовою частиною оливяних акумуляторів. При розряджанні акумуляторів PbO_2 аноду редукується й дає з сульфатною кислотою плюмбосульфат; одночасово олово катода перетворюється також в плюмбосульфат. Реанція проходить так:

$$PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 = 2PbSO_4 + 2H_2O$$

При зарядці акумуляторів електричним током на катоді виділяється олово, а на аноді знову плюмбіоксід.

Раніш правдоподібно повстає плюмбісіль складу $Pb(SO_4)_2$, що гидролітично розщеплюється на плюмбіоксід і сульфатну кислоту:

$$Pb(SO_4)_2 + 2H_2O = PbO_2 + 2H_2SO_4.$$

АЛКАЛІЙНІ ПЛЮМБАТИ повстають від пропікання їдких лугів з глейтом; у зазначений спосіб утворюються також орто- або метаплюмбати, напр. K_4PbO_4 або K_2PbO_3. Одержують їх також розчиненням плюмбіоксіду в нагрітому концентрованому калійному лузі.

Від пропікання глейту з вапном утворюється кальціумплюмбат; від пропалювання в атмосфері CO_2 одержується кальціумкарбонат, плюмбоксід і кисень /виріб кисня по способу Касснера/:

$$2CaPbO_3 + 2CO_2 = 2CaCO_3 + 2PbO + O_2$$

МІНІЯ - Pb_3O_4 одержується при сильному й довготривалому нагріванні глейту чи оливяного карбонату, при доступі повітря, до 300-400°, при чому переходово утворюється рудий оксід складу Pb_2O_3. Понад 500° кисень звільняється.

Мінія - червоний порошок, що вживається в техніці, яко червона фарба для заліза: охороняє його від ржавлення, для спожування газових і водних рур і т.д.x)

ПЛЮМБІ ХЛОРИД - $PbCl_4$ утворюється при пропускані хлору через сумішок $PbCl_2$ і димучої соляної кислоти доки сумішок пожовкне. Від NH_4Cl з цього росчину випадає жовтий кристаличний амоніумхлороплюмбат - $Pb(NH_4)_2Cl_6$

В холодній сульфатній кислоті зазначена сіль вилучає плюмбохлорид у формі жовторо оліюватого плину.

ПЛЮМБІ СУЛЬФАТ - $Pb(SO_4)_2$ одержують електролізом концентрованої сульфатної кислоти між оливяними електродами; жовтаві кристалики, що розкладаються водою на плюмбіоксід і сульфатну кислоту.x)

Титан, Ti = 48.1.

Титан дуже поширений у природі, але всюди в незначній кількости, як оксід у мінералах анатазі, рутилі брукіті й у титановому залізі - ільменіті. Є також складником сапфіру.

Вільний титан одержують нагріванням титанхлориду $TiCl_4$ з натром у сталевій бомбі під тисненням; топиться при 1800°, $d = 4,5$.

Вживається для вироби титанової сталі, що витримує раптові і сильні удари, звідси-вживання її головним чином на вагонні колеса.

З вуглем титан дає карбід TiC, а з азотом - нітрід - TiN, що вживається для фабрикації амоняку; амоняк повстає від розкладу зазначеного нітріду водяною парою.

Від стоплювання титандіоксіду з каліумферроціанідом утворюється титанціанонітрід - Ti_5CN_4; він повстає також в гутових /шахтових/ печах при переробці залізних руд, які мають у складі титан.

При редукції металічним алюміном каліумфлюороті-

---

x/ Вищі кисневі сполучення олива - Pb_2O_3 й Pb_3O_4 по своїй хемичній природі не є оксидами, а справжніми солями оливяних кислот; так $Pb_2O_3 = Pb.PbO_3$ є плюмбоплюмбітом /оливяною сіллю плюмбітної кислоти - H_2PbO_3/; $Pb_3O_4 = Pb_2PbO_4$ плюмбоплюмбат /оливяна сіль плюмбатної кислоти - H_2PbO_4 Прим.Ред.

xx/ Крім зазначених сполучень у новіші часи поща-

танату в присутности SiO_2 повстає $TiSi_2$ /тітан сіліцід/.

У сполученнях тітан буває двох - трьох і чотирьохвалентним; найбільше значіння мають останні /Ti^{IV}/

ТІТАНДІОКСІД - TiO_2 безбарвний порошок; при редукції в струмені водня переходить у тітантріоксід- Ti_2O_3

TiO_2 вживається при малюванні на порцеляні, для осягнення жовтих відтінків, та для виробу штучних зубів

При випарюванні сумішку TiO_2 з концентрованою сульфатною кислотою одержується сульфат складу $TiOSO_4$, росчинний у холодній воді, /тітаново-сірчана кислота/.

Цей росчин є дуже чутливим реагентом на пероксід водня, в присутности слідів H_2O_2 розчин $TiOSO_4$ забарвлюється в жовтий колір, при чому утворюється оксід складу TiO_3

Зазначеної реакції вживається також і на тітан; нею можна встановити присутність 0,01% TiO.

При кипінні росчину $TiOSO_4$ випадає білий порошкуватий осад МЕТАТІТАНАТНОЇ КИСЛОТИ - $TiO(OH)_2$

З хлором тітан дає чорний ТІТАНДІХЛОРІД - $TiCl_2$ віолетовий ТРІХЛОРІД - $TiCl_3$ і безбарвний, гострого запаху плин тетрахлорід - $TiCl_4$ який з амоняком сполучається на $TiCl_4 . 6NH_3$, а з концентрованою соляною кислотою утворює хлоротітанатну кислоту H_2TiCl_6

При редукції $TiCl_4$ цінком і соляною кислотою утворюється ДІТІТАНГЕКСАХЛОРІД

$$2TiCl_4 + 2H = Ti_2Cl_6 + 2HCl.$$

Цей росчин редукує з електролітів золото і мідь а тому вживається для встановлення присутности золота в дуже розроблених росчинах.

З флюором тітан дає флюорід - TiF_4 білий порошок, який з водою утворює гидрат $TiF_4 . 2H_2O$, а з флюороводнем флюоротітанатну кислоту H_2TiF_6

Зазначену кислоту можна одержати стоплюванням рутілу з алкалійним карбонатом, екстрагуванням стопліва водою й оцтовою кислотою та росчиненням остачі в флюороводні.

Флюоротітанатна кислота творить з основами флюоротітанати, з яких найвідоміший каліумфлюоротітанат - K_2TiF_6 безбарвні, блискучі лусочки.

ЦІРКОН, Zr = 90.6.

У природі зазначений метал знаходиться в мінералі цірконі як сілікат $ZrSiO_4$ на Цейлоні, в Америці й Норвегії. Чистий безбарвний цірконій вважається са

стило здобути /т. Панет/ сполучення олива з воднем /гидрід олива/ Прим. Ред.

моцвітом; жовто-червоний зветься гіацінтом, а ясніша відміна - ярґоном.

Металичний цірконій одержують при випалюванні суміші натру з цирконкалійумфторідом.

Метал сріблястого кольору й блиску, d=6,4. Топиться при 1530°, розчиняється лише в царській воді та флюороводні.

З воднем в червоному жарі дає цирконгидрид ZrH_2 а з азотом при 1000 - жовтавий нітрид ZrN_2. В сполученнях 4-х валентний.

ЦІРКОНДІОКСІД - ZrO_2 є білий, аморфний, топиться лише при 2600°.

Вживається його для вироби вогнетрівкого посуду, тиглів, що витримують раптові зміни температури. Додається до силікатного шкла, яке від того робиться труднотопким, твердішим і краще витримує хемичні впливи.

Вживається також для вироби емалі, яка краще протистоїть гарячим кислотам і редукторам ніж звичайна емаль, вироблена зі SnO_2

ZrO_2, розжарений полум'ям сумішку водня й кисня, видає сліпуче світло. Вживається в медицині, бо поглинає Рентґенові промені.

Від стоплювання ZrO_2 з їдкими лугами утворюються цирконати, напр. K_2ZrO_3, які гидролізуються водою даючи ЦІРКОНІУМГИДРОКСІД - $Zr(OH)_4$, нерозчинний у їдких лугах білий осад.

ЦІРКОНІУМСУЛЬФАТ - $Zr(SO_4)_2$ дає подвійну сіль $Zr(SO_4)_2 \cdot 2K_2SO_4$, нерозчинну в розчині калійсульфату.

ЦІРКОНІУМХЛОРІД - $ZrCl_4$ біла розчинна у воді маса. Випарювання водного розчину $ZrCl_4$ дає ЦІРКОНІУМОКСІХЛОРІД - $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$.

З бромом цирконій дає бромід $ZrBr_4$, з йодом - йодід - ZrJ_4, а з флюором - флюорід - ZrF_4.

Флюорід в флюороводні дає флюороцирконатну кислоту - H_2ZrF_6, яка утворює солі флюороцирконати, напр. K_2ZrF_6, що незначно розчиняються в холодній воді.

V МЕТАЛИ V-ої ГРУПИ ПЕРІОДИЧНОЇ СИСТЕМИ.

Ванадій, ніобій, тантал, бісмут.

Ванадій, ніобій й тантал належачи до 5-ої групи періодичної системи, дають кислоти аналогічні кислотам фосфору, арсену й антімону.

х/ р. 1923 відкрито в різних мінералах, які містять цирконій, новий первень гафній - Hf

По своїх властивостях гафній є гомологом цирконію; в періодичній системі займає місце в IV групі 10 ряді; атомове число - 72 /межі лютецієм - 71 і танталом

Ванадій, V=51·0.

Дуже поширений у природі, але в незначній кількостях ; супроводить оливо, мідь, нікель, кобальт, уран, залізо; знаходиться в мінералах мотраміті, ванадініті, а головним чином у розцеліті в Каліфорнії.

Ванадій одержують з відповідних руд редукцією алюмінюм. Має сталево-сірий колір, дуже твердий, дряпає кремінь, d=5,69, топиться при 1715; на повітрі не змінюється.

Вживається для фабрикації ванадієвої сталі, що визначається високою твердістю й вживається на інструменти.

В сполученнях ванадій є двох, трьох, чотирьох і п'ятивалентний; найбільше значіння мають сполучення у:

ВАНАДІЄНТОКСІД - V_2O_5 рудо-червоний порошок.

З солів ванадія найбільше значіння має амоніум-метаванадінат - NH_4VO_3 , трудно росчинний у воді.

Хлорід складу VCl_2 творить зелені кристали, VCl_3 червоні, VCl_4 рудо-червоний плини..

Соли п'ятивалентного ванадія редукуються цінком і соляною кислотою до сполучень чотирьохвалентного ванадія. Плин спочатку синіє, потім зеленіє й нарешті робиться віолетовим.

Подібне з'явище повстає і від инших редукторів, напр. сірководня, сульфітної кислоти й т.д.:

$$V_2O_5 + H_2SO_3 = V_2O_4 + H_2SO_4.$$

Ванадові соли солі при де-яких оксіґаційних процесах служать сильними каталізаторами.

Ніобій, Nb=93·5.

У Норвеґії й Ґренляндії ніобій зустрічається в мінералі колумбіті /ніобіті/-$[Nb,Ta)O_2](Fe,Mn)$, а поруч тітану яко мінерал евксеніт.

Це ясно-сірий метал, нерозчинний у кислотах і царській воді; топиться при 1950°.

Від пропікання в струмку водня дає ніобоводень NbH - сіро-чорний, легко запальний порошок.

Утворює оксіди: Nb_2O_5, Nb_2O_3, Nb_2O_4 й ніобіатні соли, напр. натріумметаніобіат - $NaNbO_3.3H_2O$, каліумніобіат - $K_8Nb_6O_{19}.16H_2O$.

Розчини ніобіатів при редукції цінком і соляною кислотою спочатку сініють, а потім рудіють.

З хлором ніобій дає хлорід - $NbCl_5$, жовті голочки, а з флюором - флюорід - NbF_5 безбарвні призми.

Як що ніобіатну кислоту розчинити в розрідленім флюороводні й додати каліумфлюоріду, то утворить

73/ ; чотирьохвалентний.

Прим.Ред

$K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ легко росчинний у воді; при кипінні цього росчину враз випадає неросчинний осад ніобокаіфлюоріду $NbOF_3$.

Коли ж для росчинення взяти концентрованого флюороводня, то утвориться каліумніобофлюорід - K_2NbF_7.

Тантал, Ta = 181.5.

Яко мінерал танталіт $[(Ta,Nb)O_3]_2(Fe,Mn)$ зустрічається тантал у значній кількости в рудах Фінляндії, Америки й Австралії.

Колюмбіти й танталіти, в яких знаходиться ніобій і тантал, поширені в вулканичних гірнинах.

Тантал добре куеться й витягуеться в дріт $\frac{1}{2}$= = 16,6, топиться при 2850°.

При звичайній температурі не міняється, алкалії й кислоти крім HF на нього не впливають; але при нагріванні до 440° оксідуеться й враз згорає.

Вживаеться для вироби дротів електричних лямп, а головним чином для вироби медичних інструментів і хемичного посуду, завдяки своїй фізико-хемичній відпорности й сталости.

Дае сполучення /танталіти/ аналогічні з ніобом, в яких бувае трьох і п'ятивалентним, напр. танталпентоксід - Ta_2O_5.

КАЛІУМТАНТАЛІАТ - $K_8Ta_6O_{19} \cdot 16H_2O$ досить добре росчиняеться у воді.

НАТРІУМТАНТАЛІАТ - $Na_8Ta_6O_{19} \cdot 25H_2O$ трудно росчиняеться у воді й цим відріжняеться від аналогичного ніобіату, що у воді росчиняеться. На цій властивості заснована розділення ніобія від танталу.

ТАНТАЛПЕНТАХЛОРІД - $TaCl_5$ жовта кристалична річевина.

Флюорід TaF_5 дае безбарвні призми.

Повстае росчиненням танталіатної кислоти в флюороводні. З каліумфлюоридом дае подвійну сіль каліумтанталофлюорід K_2TaF_7 - трудно росчинну у воді.

Бісмут, Bi = 208.0.

У природі бісмут трапляеться яко оксід Bi_2O_3, мінерал бісмутін - Bi_2S_6 /Яхимів у Чехії, Саксонія, Америка./

Одержуеться зі своїх руд пропіканням і редукцією вуглем в жару.

Червонувато-білий метал, дуже блискучий, кристалічний, крихкий, $\frac{1}{2}$=9,9. Топиться при 265°. При високій температурі згорае на оксід.

Не росчиняеться в соляній кислоті, але в нітратній і гарячій сульфатній - росчиняеться добре.

Вживаеться його для виготовлення легко топких стопливо, як напр. метал Розе: стопливо 2 част. бісмуту, 1 ч. олива і 1 ч. цини; яке топиться при 94°; метал Ву-

да з 4 част. бісмуту 2 част. олива, 1 част. цини й 1 ч. кадмія; топиться при 70°, а евтектикум /15 ч. Bi , 8 ч. Pb , 4 ч. Sn , 4 ч. Cd /- при 60°.

Зазначені стоплива вживаються на запобіжники в електричній сітці й коло парових казанів.

У сполученнях бісмут є двох,- трьох і п'ятивалентний.

БІСМУТОУБОКСІД - BiO одержується нагріванням Bi_2O_3 в струмені водня.

БІСМУТТРІОКСІД - Bi_2O_3 повстає від пропікання бісмутнітрату. Жовтий порошок, що від нагрівання рудіє, при вищій температурі топиться.

БІСМУТГИДРОКСІД - $Bi(OH)_3$ одержується осаджуванням росчину бісмутової солі лугом або амоняком, яко білий осад, нерозчинний у зазначених реактивах. Від нагрівання до 100° переходить у BiO.OH

БІСМУТНІТРАТ - $Bi(NO_3)_3.5H_2O$ одержується росчиненням бісмуту або його оксіду в теплій 20% нітратній кислоті, утворює безбарвні кристали.

Розчиняється в незначній кількости води; з надміру H_2O випадає білий осад основного нітрату $BiONO_3$ / bismuthum subnitricum, radiglisterium bismuthi /, що вживається в медицині яко дезінфектор, та в косметиці.

БІСМУТХЛОРІД - $BiCl_3$ повстає при розчиненні Bi_2O_3 в соляній кислоті; при випарюванні розчину нцнт і дестиляції одержується м'яке, біле кристаличне тіло, т.е. бісмутове масло, що на повітрі розпливається в густий плин /гидрат $BiCl_3.H_2O$ /, з якого розведенням водою випадає білий осад розчинної в соляній кислоті основної солі BiOCl /бісмутіль-хлорід/.

$BiCl_3$ утворюється також при реакції хлору на бісмут; топиться при 230; кипить при 429°.

Від $BiCl_3$ походять хлоробісмутіди, напр.: K_3BiCl_6.

БІСМУТОКСІД - $BiO_3.H_2O$ утворюється яко гнідочорної барви осад осаджуванням розчинів бісмуту, що містять хлор, каліумгидроксідом або електролізом розчину бісмутнітрату.

Відомий також ПЕНТАОКСІД - Bi_2O_5.

БІСМУТІТНА КИСЛОТА - $HBiO_3$ повстає від пропускання хлору через розпорошений в концентрованім KOH гидроксід; при цьому випадає калійний бісмутіт шарлатного кольору, з якого нітратна кислота виділяє вільну червону кислоту.

БІСМУТТРІСУЛЬФІД - Bi_2S_3 одержують стоплюванням бісмуту з сіркою або осаджуванням бісмутової солі H_2S; темно рудий порошок, нерозчинний у воді.

Від стоплювання Bi_2S_3 з алкалійними сульфідами повстають металевого блиску сульфосолі $NaBiS_2$ і $KBiS_2$ x)

---

x/ В останні часи доведено існування сполучень

VI Метали VI-ої групи періодичної системи.

Хром, молібден, вольфрам, уран.

Означені метали належні до шестої групи періодичної системи, є многовалентні й дають кислоти.

Хром, Cr = 52:0.

Природні сполучення хрому, яко мінерал хроміт, складу $[(Cr,Fe)O_2]_2(Fe,Cr)$, зустрічаються в Греції Босній й Герцеговині, на Уралі, в Малій Азії, Норвегії найбільші поклади хроміту є в Новій Каледонії й Родезії.

Металічний хром одержують редукцією хромікоксіду алюміном у жару по методу Гольдшмідта, або електролізом розчину хромічлориду, при ртутному катоді.

В сучасну добу хроміт редукують в електричній печі, при чому утворюється стопливо залізо й хрому, яке містить до 60% Cr і вживається для вироби хромової сталі, твердішої ніж сталь звичайна.

Хром - ясно-сірий метал, дуже блискучий, твердий /ріже скло/, $d=6,8$, топиться при 1580°. На повітрі при звичайній температурі не міняється. В нітратній кислоті не розчиняється, вкриваючись тонким шаром окіду /див. пасивність металів/. Але при зіткненні з цинковою паличкою, пасивність счезає, й хром розчиняється. Подібне з'явище спостерігається й при електролізі розведеної сульфатної кислоти, коли анодом служить хром. Дає сполучення двох-, трьох-, шестивалентні.

Хромосполучення.

Хромосполучення є неталі й легко окісідуються киснем повітря.

ХРОМОХЛОРІД - $CrCl_2$ одержують пропіканням хромічлориду в струмку водня; білий порошок, розчинний у воді, з блакитним забарвленням; повстає також при редукції дуже кислого розчину хромічлориду цинком без приступу повітря.

Розчин хромохлориду жадібно поглинає кисень повітря, через що переходить в бензині.

ХРОМОСУЛЬФАТ - $CrSO_4$ відомий лише в розчині.

бісмуту з воднем /Ф. Панет/ - бісмутоводня - складу BiH_3, і цей газ одержано у вагових кількостях.

Прим. Ред.

Хромісполучення

ХРОМІОКСІД - Cr_2O_3 утворюється пропіканням гідроксіду. Зелений порошок, нерозчинний у воді, кислотах і лугах; розчиняється в гарячій сульфатній кислоті, утворюючи хромісульфат. При сплавлянні з селітрою й содою переходить в хромат.

Cr_2O_3 топиться при 1990°, але легко розчиняється в розтопленім склі зі смарагдово-зеленим забарвленням. Як що таке скло містить стронцій, то набуває блакитного кольору.

Кристалічний алюміній оксід, з домішкою хрому, творить самоцвіт рубін.

Хромі оксід вживається як мінеральна барва.

ХРОМІГИДРОКСІД - $Cr(OH)_3$ вилучається з розчину хромісолі амоніяком або лугом яко сіро-зелений осад, розчинний у лугах, при чому утворюється луговий хроміт, напр. Na_2HCrO_3.

Крім зазначеного відомі ще неповні гідроксіди складу $CrO.OH$ й $2Cr_2O_3.3H_2O$; останній продається під назвою хромової зелені, яку фабрикують сплавлянням калій мбіхромату з потрійною кількістю боратної кислоти й послідуючим вилуктовуванням стоплива водою.

ХРОМІХЛОРІД - $CrCl_3$ одержують нагріванням хрому в атмосфері хлору. Утворена пара хлориду охолоджується на блискучу, рожево-віолетову луску, що розчиняється у воді лише після довгого кипіння.

Водний хромі хлорід одержується розчиненням $Cr(OH)_3$ в соляній кислоті, при чому з розчину викристалізовується зелений хлорід $CrCl_3.6H_2O$, що від нагрівання роспадається на хлороводень і хромі оксіхлорід.

ХРОМІФЛЮОРІД - CrF_3, як і його подвійні соли, вживається в барвярстві яко протрава.

ХРОМІСУЛЬФАТ - $Cr_2(SO_4)_3.18H_2O$ одержується розчиненням гідроксіду в сульфатній кислоті; з зеленого розчину при повільному випарюванні випадають віолетові кристалики. Коли ж розчин уконцентрувати за тепла то кристали не випадають, а залишається зелена, аморфна маса.

Хромісульфат дає подвійні соли, з яких найвідоміша $KCr(SO_4)_2.12H_2O$, що кристалізується в темно-віолетових октаедрах.

На холоді розчиняється з віолетовим забарвленням, а в теплі - з зеленим.

Сполучення шестивалентного хрому.

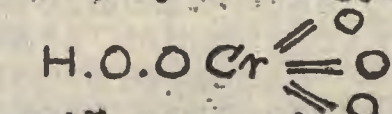
ХРОМТРІОКСІД - CrO_3 /ангидрід хроматної кислоти/ одержується змішуванням концентрованих росчинів каліумбіхромату й сульфатної кислоти, звідки випадає червоними голочками, що розпливаються у вохкому повітрі; припускають, що плин містить пірохроматну кислоту $H_2Cr_2O_7$

CrO_3 енергійний оксідатор при чому переходить у хромоксід. Спірт, редукується ним до альдегіду. Сухий амоняк, пропущений через CrO_3, запалюється з виділенням азоту. Папір редукує росчин CrO_3.

При нагріванні росчину CrO_3 з концентрованою сульфатною кислотою виділяється кисень при чому CrO_3 переходить у хромісульфат.

Від пероксіду водня CrO_3 переходить у перхроматні кислоти ріжного складу, напр. $HCrO_5$, яка росчинна в етері з синім забарвленням.

Припускають, що в перхроматній кислоті хром сьомивалентний й тому її структурний взір:



При реакції пероксіду водня на каліумхромат повстає червоний перхромат складу K_3CrO_8, з якого при оксідації звільняється синя перхроматна кислота-$HCrO_5$.

CrO_3 дає хромати й поліхромати, що відповідають кислотам: хроматній - H_2CrO_4 або $CrO_2(OH)_2$; біхроматній $H_2Cr_2O_7$ або $Cr_2O_5(OH)_2$ й тетрахроматній, відомій лише в солях. Найбільше значіння з них мають алкалійні хромати й біхромати.

ЖОВТИЙ КАЛІУМХРОМАТ - K_2CrO_4 утворюється стоплюванням дрібно-спорошкованого хромісполучення з каліумкарбонатом і нітратом; сумішок жлуктується водою й концентрується до кристалізації: жовті кристали, які легко росчиняються у воді й від сульфатної кислоти переходять у каліумбіхромат.

Відомий також **НАТРІУМХРОМАТ** - $Na_2CrO_4 \cdot 10H_2O$ та амоніумхромат - $(NH_4)_2CrO_4$.

ЧЕРВОНИЙ КАЛІУМБІХРОМАТ або пірохромат - $K_2Cr_2O_7$ кристалізується в триклинних оранжових плиточках, що у воді росчиняються менче від K_2CrO_4. Від лугу або карбонату переходять у каліумхромат.

При нагріванню топиться, а при 900° розкладається на хромоксід, хромат і кисень:

$$2K_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + 2K_2Cr_2O_4 + 3O$$

З підкисленого росчину KJ біхромат вилучає йод:

$$K_2Cr_2O_7 + 6HJ + 4H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O + 3J_2.$$

Суміш желятину й біхромату стає від світла нерозчинною, й цю властивість використовують в художній фотографії.

Суміш біхромату й розведеної сульфатної кислоти вживають в гальваничних елементах; звільнена з біхромату сульфатною кислотою біхроматна кислота оксідує на вугляному електроді водень й припиняє поляризацію електроду.

НАТРІУМБІХРОМАТ - $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ готується стоплюванням хроміспопучення з вапном й содою в печах при доступі повітря.

Утворений кальціумхромат розкладається содою, плин концентрується й оксідується 70% сульфатною кислотою; випадає натріумсульфат, а з маткового лугу викристалізовується легко розчинний натріумбіхромат.

$Na_2Cr_2O_7$ є сильним оксідатором. Так напр. суміш його з гліцерином й малою кількістю води запалюється від незначного тертя, при чому утворюється хроміоксід.

Відомий також АМОНІУМБІХРОМАТ - $(NH_4)_2Cr_2O_7$, що від нагрівання розкладається на хроміоксід, азот і воду:

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + 4H_2O + N_2$$

Як що спорошковане стопливо з 10 ч. каліумхромату й 6 ч. NaCl внести до 20 ч. концентрованої сульфатної кислоти, то утвориться хромілхлорід CrO_2Cl_2.

Це кріваво-червоний плин, який димить на повітрі й кипить при 118°. Запалює сірку, фосфор, амоняк, алкоголь й т.д. Вода розкладає його на соляну й хроматну кислоту.

З солями тяжких металів алкалійні хромати дають нерозчинні хромати, напр. олов'яний $PbCrO_4$ жовтого кольору, відомий у продажу під назвою хромової жовтої; при нагріванні $PbCrO_4$ з лугом повстає Pb_2CrO_5 т.з. хромова червона; срібний хромат Ag_2CrO_4 є рудо червоний, меркурохромат Hg_2CrO_4 - червоний, меркурі-хромат - $HgCrO_4$ - жовтий.

Вживаються як фарби в малярстві.

Усі сполучення хрому дуже отруйні; вдихання роспорошених у повітрі хроміспопучень викликає хоробу носової дутини, напр. у кравців, що мають до діла з матеріялами, протравленими хромісолями.

МОЛІБДЕН, Mo = 96·0.

В природі зустрічається як мінерали молібденіт MoS_2 і вульфеніт - $PbMoO_4$ /Чехи Швеція, Америка

Австралія/.

Вільний молібден одержують стоплюванням молібденіту з вапном і шпатом в електричній печі.

Молібден - сірий металевий порошок, подібний до заліза; топиться при 2390°.

З вуглем дає дуже твердий металево-блискучий карбід - Mo_2C, а з CO безбарвний кристалічний молібден-гексакарбоніл - $Mo(CO)_6$, який легко сублімується.

Mo виявляє від 2-х до шестивалентній й утворює багато сполучень, з яких найважливішими є шестивалентні сполучення.

МОЛІБДЕНТРІОКСІД - MoO_3 одержується діянням нітратної кислоти на молібденіт й випарюванням плину вщент.

Білий кристалічний порошок, нерозчинний у воді, розчинний в амоняці й лугах, при чому утворюються молібдати, з яких нітратною кислотою вилучають молібдатну кислоту $MoO(OH)_4$, мало розчинну у воді.

При повільному стоплюванні безбарвного молібдентріоксіду в атмосфері водня утворюється синьо-віолетовий, металево-блискучий діоксід MoO_2.

Сполучення цього оксіду з молібдатною кислотою утворюються у формі синіх коллоїдальних розчинів шляхом редукції підкислених молібдатів цінком, сульфітною кислотою, а головно від світла.

Як що розчин молібдату в концентрованій сульфатній кислоті випарити вщент, то на вохкому повітрі остача забарвлюється в синій колір.

Електролітична редукція молібдатної кислоти, сильно підкисленої соляною кислотою, дає зелені розчини, що містять сполучення п'ятивалентного молібдену; дальша редукція дає сполучення трьохвалентного молібдену, з розчинів яких від KCl випадають червоні кристали $K_2MoCl_5 \cdot H_2O$ або K_3MoCl_6.

Найзвичайнішим сполученням є амоніуммолібдат $(NH_4)_2MoO_4$, що утворює безбарвні призматичні кристалики, які випадають лише з сильно лугових розчинів.

Нагрівання невтрального або слабо кислого розчину молібдату дає складні полімолібдати. Так, напр., продажний амоніумолібдат, приготовлений кристалізацією з концентрованого амоняного розчину має склад $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$.

АМОНІУМФОСФОРОМОЛІБДАТ - $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 6H_2O$ випадає жовтим осадом при реакції фосфат-йону з амоніуммолібдатом в підкислених нітратною кислотою розчинах.

З хлором молібден дає зелено-чорний, кристалічний МОЛІБДЕНПЕНТАХЛОРІД - $MoCl_5$, з якого редукцією воднем утворюється дуже подібний на червоний фосфор ТРІХЛОРІД - $MoCl_3$. Від нагрівання цей останній розщеплюється на ТЕТРАХЛОРІД - $MoCl_4$ й жовтий полімерний хлорід складу $(MoCl_2)_3$.

Відомий також ОКСІХЛОРІД - MoO_2Cl_2.

ГЕКСАФЛЮРІД - MoF_6 одержують діянням флюору на молібден. Безбарвна кристалічна маса, що топиться

при + 17°:

Відомий також безбарвний ОКСІФЛЮОРІД-$MoOF_4$ й MoO_2F_2

МОЛІБДЕНСУЛЬФІД - MoS_2 утворюється осаджуванням підкисленого росчину молібдату сірководнем яко темний осад.

Від насичування алкалійних росчинів молібдатів сірководнем утворюються тіомолібдати, напр. червоний, з зеленим металичним відблиском амоніум- тіомолібдат $(NH_4)_2MoS_4$.

З амоніумполісульфідом молібдати дають чорні кристали амоніумгексатіомолібдату $NH_4MoS_6H_2O$.

Відомі також ціаномолібдати, напр. жовтий калійний $K_4Mo(CN)_8.2H_2O$ рожевий $K_4[MoO_2(CN)_4].8H_2O$ та $Na_4[MoO_2(CN)_4].14H_2O$.

ВОЛЬФРАМ, W=184.0.

Природні мінерали, з яких зустрічаються сполучення вольфраму: вольфраміт $(Mn,Fe)WO_4$, шеєліт - $CaWO_4$ та в сполученні з оливом $PbWO_4$ /в Чехії, Англії, Португалії, Америці./

Металичний вольфрам виробляють з вольфраміту редукцією алюміном в електричній печі й послідуючим перетоплюванням у т.з. "вакуовій" печі. Метал подібний до заліза, дуже твердий /6,5 - 7,5/ d=18,7; топиться при 3000°; трудно росчиняється в лугах, кислотах і царській воді.

Вживається для виробу вольфрамової сталі й бронзи червоної, синьої й жовтої; з нього "витягують волокна для електричних лямп.

З вуглем або з CO вольфрам при високій температурі утворює карбіди W_2C, WC й W_3C_4.

В сполученнях буває двох,- трьох,- чотирьох,- п'яти,- й шестивалентним.

ВОЛЬФРАМТРІОКСІД - WO_3 - жовта порошкувата маса; нерозчинна у воді; амоняк й луги росчиняють її в утворенням вольфраматів.-

ВОЛЬФРАМАТНА КИСЛОТА - $WO(OH)_4$ - біла порошкувата маса, що над концентрованою сульфатною кислотою переходить у $WO_2(OH)_2$; утворює вольфрамати, наприклад натровий $Na_2WO_4.2H_2O$ й калійний $K_2WO_4.2H_2O$; соли білого кольору, росчинні у воді.

При кипінні росчину алкалійного вольфрамату з WO_3 повстають МЕТАВОЛЬФРАМАТИ, напр. натріумметавольфрамат $Na_2W_4O_{13}.10H_2O$. Відомі також алкалійні ПАРАВОЛЬФРАМАТИ, напр. калійний - $K_{10}W_{12}O_{41}.10H_2O$.

Сірководень переводить вольфрамати в ТІОВОЛЬФРАМАТИ, напр. Na_2WS_4.

З фосфорною кислотою вольфраматна дає комплексну фосфовольфраматну кислоту $H_7[P(W_2O_7)_6]$ й соли фосфо-

вольфрамати, напр: натрову: $Na_7[P(W_2O_7)_6].13H_2O$

З сілікатною вольфраматна кислота дає сілікововольфраматну кислоту $H_8[Si(W_2O_7)_6]$, а боратною - боровольфраматну - $H_9[B(W_2O_7)_6]$, а з йодом - йодовольфраматну - $H_7[J(WO_4)_6]$ і т.д.

При редукції воднем у червоному жару WO_3 переходить в темно-рудий WO_2.

Редукція цінком і соляною кислотою свіжо-осадженої вольфраматної кислоти утворює темно-синє сполучення WO_2 з $W(OH)_4$.

Вольфрамова бронза містить WO_2 в сполученні з вольфраматною кислотою й натрієм.

Готується частковою редукцією натріумвольфрамату воднем при нагріванні або електролізом цієї солі на катоді. Синя бронза має склад $Na_2W_5O_{15}$, червона - $Na_2W_3O_9$, червоно-жовта - $Na_4W_5O_{15}$, а жовта - $Na_5W_6O_{18}$.

З хлором вольфрам дає віолетово-чорний гексахлорід WCl_6, що редукцією воднем переходить у пентахлорід - WCl_5, потім у WCl_4 й нарешті в WCl_2.

При редукції з флюором повстає ГЕКСАФЛЮОРІД - WF_6 важкий безбарвний плин, що скраплюється при + 19,5.

Відомі також оксіхлориди, напр. K_2WOCl_5 і ціановольфрамати. Сульфіди й тіовольфрамати - сполучення нетрівкі.

Уран, U=238.2.

В природі уран зустрічається яко ураніт, смоляна уранова руда й клевеїт, приблизного складу U_3O_8. Уранова смолка валягає в Яхимові /Чехія/, Іспанії й північній Америці; містить радій, який з неї здобувається.

Смоляна руда має приблизний склад $(UO_6)(U,Pb_2)_3$

Виробляють уран редукцією його хлориду натрієм у жару; це білий, ковкий метал, з синім відблиском, $d = 18.7$.

При високій температурі з вуглем дає карбід UC_2 що вживається яко каталізатор при виробі амоняку з азоту й водня.

Уран має від трьох до шестиваленцій; найважливіші сполучення шестивалентного урану:

УРАНТРІОКСІД - UO_3 жовтий порошок, який від високого жару переходить в оксід складу U_3O_8 або $UO_2 2H_2O$; вживається для барвлення шкла, якому надає жовтого кольору з зеленкуватою флюоресценцією, та для вироби уранових фарб, напр. уранової жовті - $K_2U_2O_7 \cdot 9H_2O$

При високій температурі порцелянової печі утворюється оксід U_3O_8, який забарвлює порцелян на темно-рудий кольор.

УРАНІЛГІДРОКСІД або УРАНАТНА КИСЛОТА - $UO_2(OH)_2$ з основами дає уранати, напр натріумуранат Na_2UO_4

діуранати, напр. $Na_2U_2O_7$.

З кислотами дає уранілові соли.

Уранілгидроксід готується відпарюванням алкогольного росчину уранілнітрату й клуктованиям остачі водою. При випарюванні реакція йде бурхливо.

Уранілові соли ясно-жовтого кольору в більшости з флюоресценцією на зелено. Найбільш уживані: уранілнітрат - $UO_2(NO_3)_2.6H_2O$, який утворює зелено-жовті кристали росчинні і воді й спирті.

Відомий також уранілсульфат $(UO_2)SO_4.6H_2O$ й ~~уранілхлорід~~ $(UO_2)Cl_2$.

Від надміру росчинних карбонатів уранілові соли переходять в росчинні уранокарбонати, напр. $UO_2CO_3.2(NH_4)_2CO_3$ або $UO_2CO_3.2K_2CO_3$, на чому базується відділення урану від алюміну, заліза й рідкосних земель.

УРАНІЛАЦЕТАТ - $UO_2(C_2H_3O_2)_2.2H_2O$ вживається як і сульфат та нітрат в фотохемії яко сенсібілізатор та для визначення фосфатної кислоти.

Редукція уранілових солів цінком і розрідленими кислотами дає зелені соли, напр. $U(SO_4)_2.8H_2O$.

УРАНДІОКСІД - UO_2 утворюється пропіканням UO_3 в атмосфері водня; чорний порошок.

З хлором уран дає рудий хлорід UCl_5 й зелений UCl_4, при редукції якого воднем утворюється червоний UCl_3.

З флюором утворює ґексафлюорід - UF_6.

VII ГРУПА.

МАНҐАН, Mn=54·93.

Манґан трапляється в природніх сполученнях як оксід: піролюзіт, полianіт - MnO_2, брауніт - Mn_2O_3, гаусманіт - Mn_3O_4 та манґаніт $MnO.OH$, рідше - як карбонат, сульфід і сілікат. Зазначені мінерали зустрічаються в Німеччині, Іспанії, Бразилії, Індії, Японії, на Кавказі. Одержують його редукцією оксіду металічним алюміном. На заводах редукція переводиться над кисневими рудами вуглем в ґутовій печі; в новіші часи для одержання Mn в руд вживаєтьбя електроліз. Залізо з 20-80% манґаму зветься ферроманґаном.

Манґан - сіро-білий, крихкий і твердий метал; d = 7,4; як що містить незначну кількість сіліція, то робиться таким твердим, що ріже сталь. При звичайній температурі досить сталий; топиться лише при 1250°. Легко росчиняється в кислотах; в жару розкладає воду.

У сполученнях манґан буває двохвалентним /манґаносполучення, напр. MnO /, трьохвалентним /манґанісполучення напр. Mn_2O_3 /, чотирьохвалентним /пероксід MnO_2/

шостивалентним /тріоксід MnO_3/, семивалентним /гептоксід Mn_2O_7/.

Манґаносполучення.

МАНҐАНОКСІД - MnO утворюється при редукції вищих оксідів воднем у жару; зеленкуватий порошок.

МАНҐАНГІДРОКСІД - $Mn(OH)_2$ вилучається з розчину манґаносолей /$MnCl_2$, $MnSO_4$ / лугами і амоняком, яко білий осад, що на повітрі легко оксідується, переходячи в рудий манґанігідроксід.

МАНҐАНОХЛОРІД - $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ повстає при розчиненню манґанокарбонату чи гідроксіду в соляній кислоті; дає рожеві кристали.

МАНҐАНОСУЛЬФАТ - $MnSO_4$ повстає розчиненням MnO в сульфатній кислоті; з водного розчину викристалізовується рожевими плиточками з різною кількістю мол. води: при звичайній температурі має склад $MnSO_4 \cdot 5H_2O$

З алкалійними сульфатами утворює подвійні соли, які гарно кристалізуються.

МАНҐАНОКАРБОНАТ - $MnCO_3$ зустрічається в природі. Готують його осаджуванням манґаносоли содою; білий порошок, нерозчинний у воді; при надміру CO_2 утворюється кислий карбонат - $MnH(CO_3)_2$, мало розчинний у воді; в де-яких мінеральних водах знаходиться в дуже незначній кількости.

МАНҐАНОСУЛЬФІД - MnS повстає осаджуванням розчину манґаносоли H_2S; осад м'ясної барви.

Манґанісполучення.

МАНҐАНІОКСІД - Mn_2O_3 чорний порошок.

Повстає при нагріванні MnO_2 на повітрі в температурному інтервалі 530-940°. Не розчиняється в концентрованій сульфатній кислоті, але як що містить MnO, то розчиняється швидко й дає манґанісульфат.

Безводний Mn_2O_3 зветься брауніт, а його гідрат $Mn_2O_3 \cdot H_2O$ манґанітом.

МАНҐАНІГІДРОКСІД - $MnO(OH)$ темно-рудий, утворюється при гідролізі манґанісолів.

МАНҐАНІХЛОРІД - $MnCl_3$ одержують розчиненням MnO_2 в холодній соляній кислоті.

МАНҐАНІСУЛЬФАТ - $Mn_2(SO_4)_3$ утворюється реакцією MnO_2 з сульфатною кислотою.

Сполучення 4х валентного манґану.

Найважливішим з цих сполучень є манґанпероксід

MnO_2 /піролюзіт/; чорна блискуча маса, в порошку сірочорна.

Готують його нагріванням манґанонітрату до 150-200°; від пропікання до 530-940° MnO_2 віддає частину кисня й переходить у Mn_2O_3 :

$$4MnO_2 \rightleftharpoons 2Mn_2O_3 + O_2$$

при червоному жару повстає манґанімманґаноксид Mn_3O_4 /або $MnO \cdot Mn_2O_3$/.

Манґанпероксід вживається для вироби сполучень манґану, одержання хлору, в елементах Лекляше й сухих елементах.

MnO_2 росчиняється в ростопленому шклі, при чому утворюється манґаносилікат; звільнений кисень оксидує вуголь, сульфіди й сілікати заліза, від чого шкло відбарвлюється. Таке шкло на світлі набуває віолетового кольору; подібне з'явище викликає рідієви промінння.

Від додання салітри, в оксідаційному полум'ї гутової печі шкло забарвлюється від MnO_2 у віолетовий колір, при чому повстають манґанисилікати.

При росчиненні MnO_2 в холодній концентрованій соляній кислоті повстає темно-рудий плин, що поруч манґаніхлориду містить і манґантетрахлорид - $MnCl_4$, який від нарріванння віддає хлор і переходить у $MnCl_2$

Гидроксид складу $Mn(OH)_4$ або $MnO(OH)_2$ утворюється осаджуванням росчину манґаносполучень амоняком і пероксідом водня чи лугами й хлоратами, редукцією алкалійних росчинів манґанатів і перманґанатів, а також гидролізом соли чотирьохвалентного манґану, напр. сульфату $Mn(SO_4)_2$

$Mn(OH)_4$ має слабо-кислу природу, утворює соли чотирьохвалентного манґану, а з міцними основами манґаніти /напр: K_2MnO_3/

Мінерал псіломелан має склад $(MnO_2)_2BaO$. Від пропікання калійумперманґанату утворюється аналогичне сполучення складу $(MnO_2)_2K_2O$.

Пропікання сумішку кальціумхлориду, CaO та $MnCl_2$ на повітрі дає кальціеві манґаніти, напр. $CaO \cdot MnO_2$.

Сполучення шости- й своми-валентного манґану.

Як що стоплювати оксіди манґану з карбонатами в присутности оксідаторів, напр. нітрату, то повстає темно-зелене стопливо, яке росчиняється у воді з зеленим забарвленням і містить алкалійний манґанат, напр. КАЛІЙУММАНҐАНАТ - K_2MnO_4 : Росчин не є сталий, розкладається й барвиться на віолетово, а потім на червоно /мінеральний хамелеон/ розклад прискорюється доданням ки-

слоти, при чому утворюється перманґанат:

$$3Na_2MnO_4 + 2H_2O = 2NaMnO_4 + MnO_2 + 4NaOH.$$

КАЛІУМПЕРМАНҐАНАТ - $KMnO_4$ одержують стоплюванням MnO_2 з каліумгидроксідом й каліумхлорідом; стопливо жлуктується водою й з розчину кристалізується $KMnO_4$ як темно-чорні, з бронзовим блиском кристали. Одержується також електролітичною оксідацією розчину манґанату або MnO_2 і калійного лугу.

Розчиняється у воді з пурпурним забарвленням; розчин має терпкий смак і є отруйний. В 100 гр. води при 20° розчиняється 6,5 гр. перманґанату.

$KMnO_4$ є добрим оксідатором органичних і мінеральних сполучень.

У присутности сульфатної кислоти й здатних до оксідації річевин редукується до манґаносполучення, виділяючи кисень, що вже оксідує:

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

Так напр. $KMnO_4$ ферросоли оксідує на феррісоли, сульфітну кислоту - на сульфатну, оксалятну кислоту на CO_2 й воду.

Тому каліумперманґанат не можна фільтрувати через бібулу, а також залишати в контакті з корком і кавчуком. Вживається яко дезінфектор, для протрави дерева, в аналітичній хемії.

У продажу знаходиться також КАЛЬЦІУМПЕРМАНҐАНАТ - $Ca(MnO_4)_2$.

Темно-віолетовий гиґроскопичний, легко розчинний у воді порошок. Віддає кисень значно лекше ніж $KMnO_4$, запалює спірт, папер і вату.

Вживається для стерілізації води до пиття.

При оксідації органичних річевин розкладається на MnO_2 й кальціумкарбонат, які можна відділити від води фільтрацією.

ПЕРМАНҐАНАТНА КИСЛОТА - $HMnO_4$ одержується оксідацією манґаносульфату PbO_2 в присутности нітратної кислоти або розкладом баріумперманґанату розрідленою сульфатною кислотою.

АНҐИДРІД ПЕРМАНҐАНАТНОЇ КИСЛОТИ - Mn_2O_7 одержується при внесенні сполошкованого каліумперманґанату до 90% сульфатної кислоти на холоді. Це оліяватий, темний, з металевим блиском плин.

Від нагрівання до 5[illegible] переходить у віолетову пару, яка з вибухом розкладається на MnO_2 і кисень.

Запалює спірт, етер і органичні річевини. В ледовій оцтовій кислоті розчиняється без розкладу, а від розрідлення ледовою водою переходить у перманґанатну кислоту.

VIII ГРУПА
Залізо, нікель, кобальт.
Залізо, Fe=55·84.

Хемічно чисте залізо зустрічається дуже зрідка і в незначній кількости. В сполученні з иншими первнями, головним чином з киснем і сіркою, поширено дуже значно й творить иноді велетенські поклади, що звуться взагалі залізними рудами: це - оксіди, гидроксіди, сілікати, карбонати, фосфати й сульфіди заліза.

Міститься також у мінеральних водах і є складником хлорофілу рослин та гемоглобіну крови.

Чисте залізо готують редукцією оксідів заліза воднем при температурі коло 500° або редукцією вуглем у жару. Це сріблясто-білий метал, порівнюючи м'який $D = 7,78$, ростяжний, кристалізується в кубичній системі, топиться при 1800°, магнетичний, проводить тепло й електричність, але гірше ніж мідь і срібло. При розжаренні на повітрі згорає на оксід.

У сухому повітрі й при звичайній температурі не змінюється, а на вожкому - повільно переходить у рудий гидроксід, т.з. іржу.

Ржавління прискорюється присутністю CO_2.

Оксідується також водяною парою при 200° і без приступу повітря, але по реакції:

$$3Fe+4H_2O=Fe_3O_4+4H_2$$

утворюється шар феррі-феррооксіду, який охороняє залізо від дальшої оксідації.

В червоному жару реакція проходить так швидко, що використовується для одержання водня.

Дрібно спорошковане залізо, одержане редукцією феррооксіду або феррооксалату при температурі нижчій від червоного жару, оксідується на повітрі так швидко, що згорає на ферріоксід.

При куванні розжареного заліза розпечені дрібні часточки металу згорають на Fe_3O_4 /залізна цицдра/.

Легко росчиняється в солянній кислоті, розрідленій нітратній і сульфатній; концентрована сульфатна й нітратна кислота, а також сумішок їх обох, на залізо не впливає /див. сторн. 62/.

З огляду на це концентровану нітратну і сульфатну кислоту, як і сумішок їх, можна переховувати в залізному посуді.

Зазначена пасивність заліза пояснюється утворенням такої верстівки Fe_3O_4, що не росчиняється в концентрованих кислотах.

Подібний охоронний шар Fe_3O_4 витворюється й штучно пропікланням заліза у водній парі; приготовлена

у цей спосіб залізна бляха йде для виробн коробок на консерви й не потребує полуди.

Ростоплене залізо росчиняє вуголь, даючи з ним карбід; при певних умовах вуголь або хемічно сполучається з залізом, або вилучається яко графіт.

Від діяння CO на дрібно спорошковане залізо утворюється жовтий плин карбонілу заліза $Fe(CO)_5$.

Найголовніші руди, з яких витоплюють залізо, слідуючі: гематіт, по складу ферріоксід, ріжні гидроксіди, напр. лімоніт - $Fe_4O_3(OH)_6$, магнетіт - Fe_3O_4, сідеріт - $FeCO_3$, піріт - FeS_2.

З цих руд виробляється сирове залізо.

Руду випалюють спочатку при доступі повітря, щоб звільнити від води, CO_2, сірки, арсену й т.п.

Для цього грубо змолоту руду змішують з коксом і, в залежности від складу, з SiO_2, вапном або алюміновим оксідом /це - так звані "флюси"/, щоб при топленні утворилася труска /шлак/, яка запобігає спаленню заліза при температурі його топлення.

Описаним сумішком наповнюється до верху т.з. висока /шахтова/ піч /рис.23/, обмурована в середини вогнетрівалою /шамотовою/ цеглою, й зі споду запалюється. Через *a* проганяється під тисненням гаряче повітря.

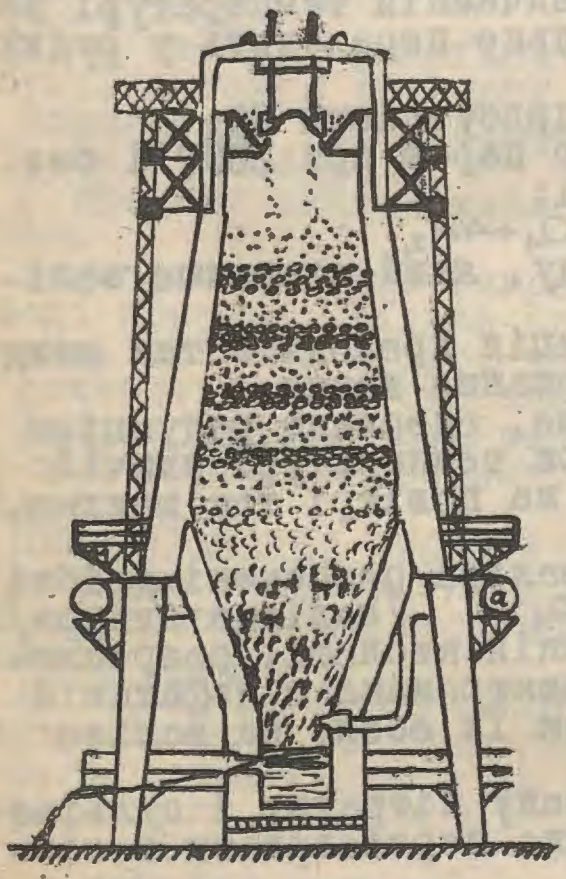


Рис 23.

Утворений при горінню кокса вуглекислий газ CO_2 редукується розжареним коксом до CO, і цей останній вже редукує залізну руду до металу; при цьому CO оксідується на CO_2 по схемі:

$$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2,$$

$$Fe_3O_4 + 4CO = 3Fe + 4CO_2$$

Редукція руди проходить головним чином у верхній частині печі при температурі 500°- 900°.

Разом з цим частина CO в присутности заліза роспадається на CO_2 й вуголь:

$$2CO \rightleftharpoons CO_2 + C$$

Залізо ростоплюючись поглинає вуголь й стікає разом з трускою, утвореною вапном і кремінем, в спідню частину печі, де температура виносить 1400°-1500° - й нарешті на дно печі, звідкіль час від часу випускається.

Димові гази, що виходять з печі, містять CO й використовуються яко газове паливо для нагріву повітря, що вганяється до печі.

Частина заліза сполучається при стоплюванню з кремінем на сіліцід, але вуглем коксу знову редукується до металу.

Сполучення манґану, фосфору й сіліція, що є у всіх рудах, також редукуються вуглем. Сірка, яка ще залишається в рудах після випалювання, зв'язується вапном і переходить до труски.

Висока піч повинна бути чинною без перестанку; иноді вона служить кілька років.

В одній печі виробляється денно до 200 тонн /коло 12.500 пудів/ заліза й стільки само труски.

Перебіг випалювання в печі увесь час спостерігається,- головним чином температура, яка регулюється током повітря. Контролюються також і гази, що виходять з печі.

Звичайно гази містять до 60 обсягових відсотків азоту, 24% CO, 12% CO_2 й малу кількість водня та метану. CO утворюється зворотньою реакцією межі залізом і CO_2.

$$Fe_2O_3 + 3CO \rightleftharpoons 2Fe + 3CO_2 + 10 kal.$$

в горішній частині печі де температура нижча.

Техничне сирове залізо /чугун/ має густоту 7,0 - 7,1, містить 3,5 - 4% вугля, а також у незначній кількости й инші первні: сіліцій /0,1 - 5%/, фосфор /до 3%/ сірку, манґан, хром і т.д.

Воно крихке, не кується, топиться при 1050-1200° на рідкий плин і легко стоплюється, особливо коли містить фосфор. Розрізняють сірий й білий чугун.

Сірий чугун має густоту 7,0 - 7,1, містить 3,5 - 4% механичної домішки вугля у формі ґрафіту, який залишається після росчинення заліза в соляній кислоті.

Сірий чугун крихкий, м'який, на зломі грубо-зернистий, добре стоплюється, виповнює добре форми. Містить крім вугля біля 2,5% сіліція й до 5% манґану.

Білий чугун має густоту 7,58 - 7,73, містить вуголь хемично звязаний на карбід, що залишається аморфним порошком після росчинення заліза в росчину амоніум-купріхлориду.

Білий чугун твердий не обробляється пильником, на зломі дрібно-зернистий, але виливається в форми; містить мало сіліція, але більше манґану.

При виливанні сірого сугуна до сильно охолодже-

ших форм, в процесі раптового простигання виділення графіту припиняється й утворюється т.з. тверде стопливо, що з поверхні є білим, а в середині сірим.

Від додання манґану росчинність вугля в залізі збільшується. Таке багате на вуголь залізо зветься дзеркальним; містить 6-20% манґану, 5-6% вугля, має сріблясто-білий колір й дає здити в блискучою поверхнею, через що й одержало свою назву.

Ще більше вугля й манґану містить ферроманґан.

З сирового заліза виробляється куйне залізо й сталь у той спосіб, що позбавляється частини вугля й усього сіліція, фосфору й сірки, які роблять його крижким і непридатним для багатьох технічних потреб.

В залежности від способу дальшої переробки чугуну на так звану сталь - відріжняють залізо виливане і коване /виливана і кована сталь/.

КУЙНЕ /М'ЯКЕ/ ЗАЛІЗО містить від 0.01 до 0,15% вугля, δ= 7.8, топиться при 1450 - 1500° й не надається до вилизання в форми. М'яке, не крижке, ростяжне добре куеться, себ-то при високому нагріванню /нижче точки топлення/ розм'якшується до той міри, що легко обробляється молотом, вальцується і "зварюється".

СТАЛЬ містить від 0.2 до 1,6% вугля, δ = 7.6 - , топиться при 1300-1400° й при температурі вищій від точки топлення надається до вилизання в форми.

Сталь дуже тверда, пружива, при нагріванні нижче точки топлення добре куеться й зварюється.

Як що розжарену сталь раптово охолодити водою або олією, то вона набуває значної твердости, не позбавляючись при тім пружевости й ростяжности.

Зазначена операція зветься гартуванням.

Надмірна твердість зменшується занурюванням розжареної сталі до гарячої олії або инших плинів, при чому вона набуває ріжних кольорових відтинків.

Сталь гартується також нагріванням з каліумферроціянідом, сумішком деревного вугілля й баріумкарбонату та иншими річевинами, напр. боратною кислотою.

Ковану сталь виробляють т.з. пудлінґованням, а виливану - бессемерованням / H.Bessemer 1856/.

При пудлінґованні сирове залізо /чугун/ випалюють в спеціяльних /пудлінґових/ печах в струмені повітря, при чому сіліцій вигорає цілком, вуголь - частково, а фосфор і сірка переходять у труску.

Ростоплене залізо переміщується, при чому враз з вагу зі й нарешті переходить в куйне залізо або сталь, з яких труска виділяється вальцуванням.

Бессемерування полягає в тому, що через плинний чугун проганяють гаряче повітря під тисненням. Зазначену операцію провадять в спеціяльних залізних печах грушоватої форми, ретортах чи конверторах Бессемера, обмурованих з середини вогнетрівалою цеглою /глина, багата SiO_2/. /Рис. 24/.

При цьому сіліцій і вуголь згорають, потім вигo-

рає манґан і нарешті починає горіти залізо, що спостерігається спектроскопічним аналізом полум'я, яке виходить з конвертора.

Перевертаючи конвертор готовий фабрикат виливають до форм з піску або у вагонетки; бессемеруванням переробляють лише такий чугун, що має незначну кількість фосфору.

Як що ж у сировому залізі є велика кількість фосфорових сполучень, то його не можна переробляти бессемеруванням, бо в жару в присутности SiO_2 фосфорові примішки редукуються до вільного фосфору, напр.:

$$P_2O_5 + 5SiO_2 + 5Fe = 5FeSiO_3 + P_2;$$

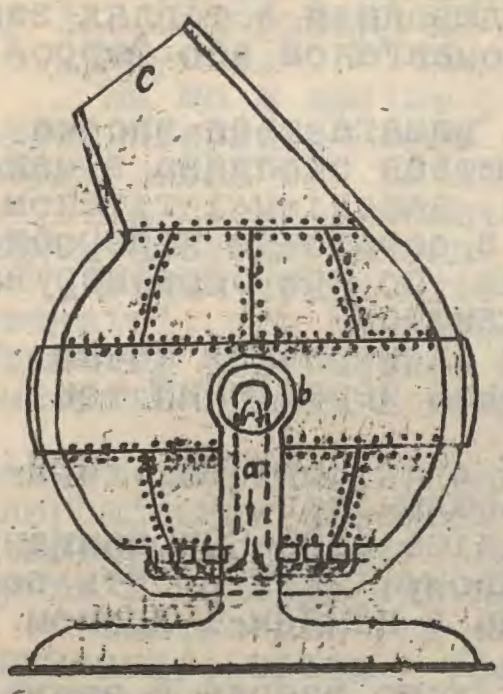


Рис 24

Зазначеному процесові запобігають так званою основною /засадною/ обшивкою реторти. Себто вимуровують середину реторти глиною з примішкою вапна і магнезіум-оксіду або доломіту /спосіб Томаса - Джількрайста 1878 р./. Для Томасового процесу вживають чугун що має небагато сіліцію й більшу кількість манґану.

Палене вапно або доломіт звязують P_2O_5, утворений оксідацією фосфору і дають фосфати що виплівають як трушка на поверхні заліза.

Розмелена у дрібну муку ця трушка йде в продаж під назвою Томас-шлаку. Вживається як угноєння; по хемичному складу в ній переважає кальціумфосфат /див.стор. 213/.

По способу Сіменс-Мартенса чугун стоплюють у відповідній кількости з відпадками куйного заліза або з киснєвими залізними рудами, без доступу повітря в спеціяльних печах, які огріваються генераторними газами. Випалювання примішок відбувається при високій температурі й повільно; цим краще досягається певної якости заліза, ніж способом конверторовим.

Крім описаних процесів в техниці уживають ще кілька спеціяльних методів, якими досягається та чи инша якість фабрикату.

Так напр. темперування чугуна полягає в тому, що чугунові вироби нагріваються з порошкуватим оксідом заліза, від чого чугун на поверхні перетворюється в куйне залізо.

Процес цементування полягає в тім, що куйне залі-

во з поверхні покривається деревним вугляним порошком й пропікається, від чого утворюється на ньому шар сталі. Така сталь зветься цементною.

Для вироби дуже тонких пристроїв вживають тігельову сталь, що виробляється стоплюванням в тіглях звичайної або цементної сталі з ферроманґаном або феррохромом.

Для спеціяльних потреб, де вимагається висока твердість і сталість заліза, готуються стоплива з манґаном, хромом, ніклем, вольфрамом, ванадієм і тітаном. Зазначені метали стоплюються вже з остаточно переробленим залізом і без приступу повітря, бо при бессемеруванні або мартенсуванні могли б випалитися.

Стоплювання переводиться в електричних печах; в новіші часи для цієї мети вживається перемінний ток; звідси й назва електросталі.

НІКЛЬОВА СТАЛЬ містить від 3 до 25% Ni, присутність якого значно збільшує ростяжність.

ФЕРРОМАНҐАН є стопливом заліза з 20-80% манґану.

ФЕРРОХРОМ містить до 70% хрому, який робить залізо дуже твердим. Стопливо заліза з ніклем і хромом йде на виріб панцерних плит.

ВОЛЬФРАМОВА СТАЛЬ з 20% W дуже тверда й вживається на пристрої.

Подібних властивостей надають залізу молібден, ванадій і тітан.

Значну ролю в хемичній промисловости відограє стопливо з 12-18% Si.

В посуді з такого стоплива можна концентрувати розроплену сульфатну й нітратну кислоту; залізо при цьому навіть не протравлюється.

Так званий ФЕРРІТ творить при різних температурах три аллотропичних модифікації α, - β й γ - ферріти.

α - ферріт є маґнетичний, при ростопленні не росчиняє в собі вугля й сталий лише до 780°; β - ферріт не маґнетичний, не росчиняє вугля, повстає при температурі понад 780°; γ - ферріт також не маґнетний, але росчиняє вуголь й творить з ним тверді росчини; утвориться при температурі понад 910°.

При високій температурі з заліза й вугля творить-ся карбід складу Fe_3C, що має техничну назву ЦЕМЕНТІТА; він дає ясно-сірі мікроскопичні листочки, що росчиняються в гарячій соляній кислоті з виділенням водня й вуглеводнів.

Цементіт росчиняється у ферріті при низькій температурі повільно, а при високій - швидко. При охолодженні повстає твердий росчин цементіту в ферріті, що має назву мартензіту.

Мартензіт містить до 22% вугля й під мікроскопом виказує гомоґенність.

При температурі нижчій 1130° з мартензіту враз

випадає цементіт при чому кількість вугля в залізі при нижчій температурі /аж до 700°/ спадає з 2.2% до 0.95%.

Сумішок цементіту й мартенвіту переходить з виділенням тепла в евтектичне гетерогенне стопливо цементіту й α-ферріту це - так званий перліт, що містить до 0,9% вугля.

Як що ж залізо розжарити знову, то понад 670° з перліту твориться знов мартензіт, який від швидкого охолоджування вже не міняється.

На цьому явищі заснувується гартування сталі швидким охолоджуванням.

Білий чугун містить головним чином цементіт в мартензіті; при повільному охолодженні в ньому замість мартензіту утворюється перліт. Сірий чугун є перлітом, що містить графіт і темний цементіт.

Технічний контроль залізних фабрикатів провадиться не лише хемичним, але й металлографічним способом: зі спробного матеріялу виробляють плиточки /шліфи/, протравлюють їх кислотами, фотографують й досліджують під мікроскопом.

Залізо дає ряд сполучень, в яких є двох - /ферросполучення/, трьох - /феррісполучення/, чотирьох й шостивалентним.

Ферросполучення.

ФЕРРООКСІД - FeO утворюється редукцією ферріоксіду воднем при високій температурі; чорний порошок, завжди занечищений металичним залізом. Чистого препарату досі не пощастило одержати. Від нагрівання на повітрі легко переходить у Fe_2O_3

ФЕРРОГИДРОКСІД - $Fe(OH)_2$ випадає при осаджуванні росчину ферросолів лугами яко білий осад, що на повітрі легко оксідується на рудий феррігидроксід. Як основа дає з кислотами ферросоли.

ФЕРРОСУЛЬФАТ /зелений купервас/ - $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ готується росчиненням заліза в розрідленій сульфатній кислоті.

Технично виробляється з FeS_2 вивітрюванням або випалюванням; утворений сульфат жлуктують водою, й росчин випарюють до кристалізації. Кристалізується в ясно-зелених моноклиничних кристалах, що легко росчиняються у воді.

На повітрі тратить кристалізаційну воду, оксідується й вкривається жовтим основним феррісульфатом. Вживається яко редуктор, для дезінфекції, в барвярстві, для вироби чорнила й т.п.

З луговими і амонієвим сульфатами дає подвійні соли, напр. амоніумферросульфат або Морова сіль - $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, одержується змішуванням концентрованих росчинів ферро - й амоніумсульфату; при охолоджуванні викристалізовується в блідо зелених кристаликах,

які на повітрі більш сталі ніж ферросульфат.

З Моровою сіллю ізоморфний каліумферросульфат - $K_2Fe(SO_4)_2.6H_2O$

ФЕРРОСУЛЬФІД - FeS готується сплавлюванням заліза з сіркою або піріту з залізним тиглем. Кристаличний, металевого блиску вживається для одержання H_2S.

ФЕРРОФОСФАТ - $Fe_3(PO_4)_2$ - природній мінерал вівіаніт

Готується осаджуванням розчину ферросолі натріумфосфатом, даючи білий осад, що на повітрі зеленіє й синіє

ФЕРРОКАРБОНАТ - $FeCO_3$, природній мінерал сідерит. Від діяння CO_2 частково розчиняється у воді, при чому повстає $Fe(HCO_3)_2$ - кислий карбонат, що міститься в багатьох мінеральних і криничних водах

На повітрі такі води від оксадації ферросолів мутніють, вилучаючи феррігидроксід.

ФЕРРОХЛОРІД - $FeCl_2.4H_2O$ дає, в залежности від способу одержання, білі лусочки або блідо-зелені кристалики, добре розчинні у воді.

Як і сульфат творить подвійні солі

ФЕРРООКСАЛЯТ - $FeC_2O_4.2H_2O$ вилучається в формі кристаличного, майже нерозчинного у воді порошку (1 ч. в 4500 ч. холодної води) осаджуванням щавлевою кислотою або алкалійними оксалятами.

З каліумоксалятом творить подвійну сіль - $K_2Fe(C_2O_4)_2.2H_2O$, розчинну у воді з жовто-рудим забарвленням: вживається в фотографії як проявник

При оксідації каліумферрооксалят переходить у подвійний каліумферріоксалят $K_3Fe(C_2O_4)_3.3H_2O$, при чому попередній жовто-рудий розчин набуває смарагдово-зеленого кольору

Феррісполучення.

ФЕРРІОКСІД - Fe_2O_3 знаходиться в природі як гематіт або червона залізна руда.

Його можна одержати пропіканням феррігидроксіду або оксідованого зеленого купоросу. Де - червоний кристаличний порошок, що зветься колькотаром а в кусках - *caput mortuum*.

Вживається для шліфування металів, скла й самоцвітів, в малярстві - як фарба під назвою венеціанської або помпейської червоної.

ФЕРРІГИДРОКСІД - $Fe(OH)_3$ трапляється в природі як мінерал лімоніт

Готують його осаджуванням розчину феррісолі лугом при чому рудий осад не розчиняється у воді

Має слабку основну природу й з кислотами дає феррісолі.

Сумішок феррігидроксіду з магнезіумоксідом звязує

оксіди арсену й вживається яко протиотрута /див.стор. 129/.

В сумішку з вапном і зеленим купервасом дає т. з. Дямінгову масу, що вживається для очищення світильного газу від ціану й H_2S.

ФЕРРІХЛОРІД - $FeCl_3$ одержується загріванням заліза в хлорі яко темно-зелені, металевого блиску лусочки що роспливаються на повітрі, легко росчиняються у воді, спірті, етері й бензолі. Сублімується при 100°. У воді росчиняється з жовтим забарвленням. Росчин реагує слабо кисло

$FeCl_3$ готується таком росчиненням ферріоксіду або гидроксіду в соляній кислоті. Згущений випаруванням росчин, при охолоджуванні затвердіває в жовтий кристаличний ТРИГІДРАТ - $FeCl_3.3H_2O$ що добре росчиняється у воді. З холодного росчину викристалізовується гексагидрат - $FeCl_3.6H_2O$.

ФЕРРІСУЛЬФАТ - $Fe_2(SO_4)_3$ - повстає при росчиненні ферріоксіду або гидроксіду в сульфатній кислоті. З росчину викристалізовуються жовті кристали.

З каліумсульфатом утворює феррікалійний галун - $KFe(SO_4)_2.12H_2O$, яко віолетові октаедри, аналогічні алюмінієвому галуну. З амонійними солями дає амоніумферрісульфат - $NH_4Fe(SO_4)_2.12H_2O$.

ФЕРРІФОСФАТ - $FePO_4$ трапляється в природі яко мінерал стренгіт складу - $FePO_4.2H_2O$, крауріт $Fe_2(OH)_3PO_4$ і т.д.

Готується осаджуванням росчину феррісоли алкалійним фосфатом яко жовтавий осад $FePO_4.4H_2O$, нерозчинний в оцтовій кислоті.

ФЕРРІНІТРІТ - $Fe(NO_3)_2$ дає майже безбарвні росчинні у воді кристали з 12 або 18 мол. води.

Мішаним оксідом 2-х і 3-х валентного заліза можна вважати ферроферріоксід Fe_3O_4, який в природі зустрічається яко мінерал магнетіт.

Готується пропіканням заліза в атмосфері CO_2.

Як що росчин сумішку ферро-й феррісолі осадити лугом, то вилучається ФЕРРОФЕРРІГИДРОКСІД - $Fe_3O_3(OH)_2$ чорний осад, що знаходиться в продажу під назвою залізної черні або aethiops martialis.

До сполучень чотирьохвалентного заліза треба віднести FeS_2 що в природі дуже поширений як піріт; вживається для фабрикації сульфатної кислоти й зеленого купервасу.

КАЛІУМФЕРРАТ - K_2FeO_4 /калійна сіль залізної кислоти/ - готують стоплюванням залізного трупеску з салітрою; стопливо жлуктують холодною водою. K_2FeO_4 утворює червоні кристали ізоморфні з каліумсульфатом росчиняється у воді з темно-червоним забарвленням, але враз роспадається: вилучається феррігидроксід і кисень. Більш сталою є неросчинна барієва сіль $BaFeO_4$

Комплексні сполучення заліза.

КАЛІУМФЕРРОЦІАНІД /жовта кровяна сіль/ — $K_4[Fe(CN)_6]\,3H_2O$ раніш вироблялася стоплюванням різних звірячих відпадків /-волосся, рогу, крови - звідки назва/ з поташем і залізом, а тепер фабрикується з феррігідроксіду, який був ужитий для очистки світильного газу й тому містить ціановодень.

Ця маса, що має в собі соли ферроціановодневої кислоти, вариться з вапневим молоком, від чого кальціумферроціанід переходить у росчин.

Від додання каліумхлориду випадає трудно росчинний каліумкальціумферроціанід, який діянням гарячого росчину каліумкарбонату переводиться в жовту кровяну сіль.

Жовта кровяна сіль кристалізується в блідо-жовтих моноклинних кристалах, які розщеплюються на білі листочки. При 100° віддає прикристалеву воду, від пропікання розкладається на каліумціанід, азот і залізо, яке містить вуголь.

Вживається для вироби KCN, $(CN)_2$ і берлінської синьки, та в аналітичній хемії.

КАЛІУМФЕРРІЦІАНІД /червона кровяна сіль/ — $K_3[Fe(CN)_6]$, готується пропусканням хлору через росчин жовтої кровяної соли або оксідацією жовтої кровяної соли каліумперманґанатом у кислому росчині.

Викристалізовується в темно-червоних кристалах.

Росчин червоної кровяної соли має рудо-жовту барву; на повітрі й на світлі з нього випадає синій осад.

Редуктори в лугових росчинах, напр. феррогидроксід, переводять червону сіль в жовту.

Тому лугові росчини її уживаються для оксідації, напр. з пероксіду водня виділяють увесь кисень, перетворюючись у ферросполучення.

БЕРЛІНСЬКА СИНЬКА - $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ /ферріферроціанід/ випадає темно-синім осадом при реакції росчину феррісоли з каліумферроціанідом, коли на 3 його молекули припадає 4 моля $FeCl_3$.

Коли ж реакція проходить між обома молекулами у відношенні 1:1, то утворюється коллоїдальна чи росчинна берлінська синька складу найчастіш: 1/ $KFe^{III}[Fe(CN)_6]$. $K_2Fe^{II}[Fe(CN)_6]$ або 2/ $KFe[Fe(CN)_6]$ чи 3/ $FeOH \cdot H_3[Fe(CN)_6]$. Звичайна берлінська синька не росчиняється у воді, але добре росчинна в розрідленім росчині щавелевої кислоти /сине чернило/.

ТУРНБУЛЕВА /Паризька/ СИНЬКА - $KFe^{II}Fe^{III}_3[Fe(CN)_6]_3$ випадає темно-синім осадом при реакції ферросоли з ка-

ліумферріціанідом /знов же у відношенні: 3 мол. ціаніду на 4 мол. $FeCl_2$/ ; від неросчинної берлінської синьки відріжняється барвою й сталістю що до освітлення.

Як що на I мол. каліумферріціаніду взяти I мол. ферросолі, то утвориться т.з. росчинна Турнбульова синька:

$$K_3[Fe(CN)_6] + FeCl_2 + 2H_2O = [Fe(CN)_6]H_2KFe(OH)_2 + 2KCl$$

Згідно з певними спостереженнями росчинна Турнбулєва синька тотожна з росчинною берлінською.

НАТРІУМНІТРОПРУСІД - $Na_2[Fe(CN)_5NO].2H_2O$ повстає при нагріванні жовтої кровяної соли з нітратною кислотою й дальшій невтралізації содою. Утворює густо-червоні ромбичні призми.

Вживається в аналітичній хемії яко реактив на алкалійні сульфіди, росчини яких забарвлює у віолетовий колір.

Подвійні й комплексні соли.

Ці.

Як що дві соли випадають мішаними кристалами так, що обидві вони містяться у відношенні своїх молекулярних тягарів і не дають инших мішаних кристалів, або утворюють їх трудно, то такі соли звуться подвійними

При росчиненні подвійні соли роскладаються на окремі молекули, з яких кожна розщеплюється на свої йони. Сюди належать напр. галуни.

Алюміново-калійний галун $KAl(SO_4)_2$, роспадається від води спочатку по формулі:

$$2KAl(SO_4)_2 = K_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3,$$

обидва складники роспадаються далі на йони $K^{\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ й $SO_4^{\prime\prime}$, які можна виявити відповідними реактивами: $K^{\cdot}$ - кислим натріумтартратом або натріумкобальтінітрітом, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ - амоняком, а $SO_4^{\prime\prime}$ баріумхлоридом.

Поруч з солями подвійними відомі також инші, що мають аналогичний склад, але електролітична дісоціація яких відбувається цілком инакше.

Як що, напр. до росчину $AgNO_3$ додати KCN, то спочатку утворюється білий осад $AgCN$, що росчиниться в надмірі KCN, даючи каліумаргентумціанід:

$$AgNO_3 + KCN = AgCN + KNO_3$$

$$Ag^{\cdot} + CN^{\prime} = AgCN$$

$$AgCN + KCN = KAgC_2N_2$$

$$AgCN + CN^{\prime} = [AgC_2N_2]^{\prime}$$

Срібло в солях, яко додатній йон $Ag^{\cdot}$ має властиву природу по якій пізнається: напр. $NaCl$ вилучає з росчину $AgNO_3$ білий осад $AgCl$ але з росчину $KAgC_2N_2$ від $NaCl$ не випадає жадного осаду.

Звідси - як що срібло перейде до від ємного йону то воно тратить свої звичайні властивости й не дає тих реакцій коли було катіоном.

З цього приладу видно що $KAgC_2N_2$ дісоціює в росчині на йон $K^{\cdot}$ й складний /або комплексний/ йон $AgC_2N_2^{'}$; цей комплекс означують дужками, й тому взір каліюмаргентумціаніду приймає вигляд:

$$K[AgC_2N_2] \quad \text{або} \quad K^{\cdot} + [AgC_2N_2]^{'}.$$

При реакції росчину $AgNO_3$ з амоняком утворюється срібний аміакат складу:

$$AgNO_3 + 2NH_3 = [Ag(NH_3)_2]NO_3$$

$$Ag^{\cdot} + 2NH_3 = [Ag(NH_3)_2]^{\cdot}$$

Росчин $AgNO_3$ дає з KOH рудий осад але срібний аміакат не дає зазначеної реакції. Значить аміакат діссоціює на йони $NO_3^{'}$ й $[Ag(NH_3)_2]^{\cdot}$.

Від змішування певних обсягів калійного й хромового оксалятів утворюється сіль складу $KCr(C_2O_4)_2$.

Як що до росчину цієї соли додати кислого натріумтартрату, то йон $K^{\cdot}$ вилучиться яко кислий каліумтартрат, але ні йон $Cr^{\cdots}$ не випаде від амоняку ані йон $C_2O_4^{''}$ від кальціумхлориду. хоча в росчину хромі-хлориду амоняк звичайно виділяє зеленкуватий осад хромігидроксіду а кальціумхлорід виділяє з алкалійного оксаляту білий осад кальціумоксаляту.

З наведеного ясно, що йон хрому і йон оксалятної кислоти утворюють в сполученні $KCr(C_2O_4)_2$ комплексний $[Cr(C_2O_4)_2]^{'}$ бо третій складник цієї соли - калій дає лише катіони: тому зазначена сіль зветься КАЛІУМХРОМІОКСАЛЯТОМ.

Прикладом инших комплексних солів можуть бути й вже розглянуті в попередньому уступі $K_4[Fe(CN)_6]$ та $K_3[Fe(CN)_6]$.

З росчину солів залізо осаджується амоняком але росчини жовтої й червоної кровяної соли не дають від амоняку жадного осаду: звідси можна вивести, що каліумферроціанід дісоціює на йони $4K^{\cdot}$ й $[Fe(CN)_6]^{\text{II}}$ ферріціанід - на $3K^{\cdot}$ й $[Fe(CN)_6]^{\text{III}}$.

До вищезазначених подібні також:

$K_3[Co(CN)_6]$ - КАЛІУМКОБАЛЬТІЦІАНІД

$K_2[Zn(CN)_4]$ - КАЛІУМЦІНКЦІАНІД

$K_3[Cu(CN)_4]$ - КАЛІУМКУПРОЦІАНІД

$Na_3[Co(NO_2)_6]$ – НАТРІЙКОБАЛЬТІНІТРІТ

Складні йони, які повстають від з'єднання кількох йонів, напр. $[Ag(CN)_2]^1$ або з'єднанням одного йону з нейонізованою річовиною (NH_3), напр. $Ag(NH_3)_2$ - звуться йонами комплексними, а приналежні до них соли - комплексними.

Де-які соли, що мають спільний йон, також можуть давати комплексні йони. Так напр: $AgCl$ реагує з концентрованим росчином KCl /або з концентрованою соляною кислотою/ по формулі:

$$AgCl + Cl^1 = AgCl^1_2$$

Утворенням комплексних йонів з'ясовується у вищезазначений спосіб збільшення росчинности йоду й брому. У воді йод росчиняється дуже незначно, але від додання каліюмйодіду росчинність йоду значно збільшується, що пояснюють повстанням комплексного йону J_3^1:

$$K^1 + J^1 + J_2 = K^1 + J_3^1$$

Подібно з'ясовується й росчинність брому в росчині каліюмброміду.

Страта властивости попереднього йону від утворення комплексного не завше є цілковитою, бо цей йон завжди до певної міри є дісоційований на свої складники, в яких кожний виявляє себе окремо.

Так, напр. йон $[AgC_2N_2]^1$ майже зовсім не дісоціює, а дісоціація йону J_3^1 по схемі:

$$J_3^1 \rightleftharpoons J_2 + J^1$$

є остільки значною, що росчин йоду в KJ виявляє себе дійсно як росчин вільного йоду.

Чим слабший звязок окремих складників комплекса, тим лекше виявити природу кожної окремої частини, а тому комплекси й подвійні соли неможливо точно розмежувати.

Так напр. з срібного аміякату $[Ag[NH_3]_2NO_3$ луги не виділяють жадного осаду, але хлориди осаджують $AgCl$.

З росчину кадміумціяніду калія - $K_2[Cd(CN)_4]$ луги також не виділяють осаду, але сірководень дає осад кадміумсульфіду - CdS.

Часом складники комплексу відкривають мішаним реактивом для обох складників. Так напр. в каліюмхроміоксаляті можна довести присутність хрому й щавелевої кислоти одночасовим доливанням розчинів і амоняку і кальціюмхлориду, від чого випаде зеленкуватий осад хромігидроксіду, а на стінках пробірки утворяться кристалики кальціюмоксаляту

Росклад комплексу

$$[Cr(C_2O_4)_2]^1 \longrightarrow Cr^{\cdots} + 2C_2O_4^{''}$$

збільшується також і від того, що здобуток росчин-

річевий, у наслідок реакції:

$$Cr^{\cdots} + 3OH^{\prime} \longrightarrow Cr(OH)_3,$$

$$C_2O_4^{\prime\prime} + Ca^{\cdot\cdot} \longrightarrow CaC_2O_4$$

значно спадає.

Утворення комплексних йонів використовується иноді для росчинення осаду, або для припинення утворення осаду:

Як що, напр., необхідно через росчин річевий, які містять $Cu^{\cdot\cdot}$, пропустити сірководень, але разом з цим не допустити утворення міді, то до росчину додається KCN доти, доки зеленкуватий росчин відбарвиться; при цьому утвориться каліумкупроціанід - $K_3[Cu(CN)_4]$ який від сірководня не дає осаду.

Нікель, Ni=58·68.

Металичний нікель знаходять в метеоріта(, а в сполученні з арсеном й сіркою він трапляється в природі яко арсенід - NiAs , мінерал хлоантіт $(Ni,Co,Fe)As_2$, ульманіт - NiSbS й супроводить залізо та мідь.

На Новій Каледонії нікель знаходиться в значній кількости яко водний нікель - маґнезійний сілікат ґарнеріт $H_2(Ni,Mg)_3SiO_4$.

Готують металічний нікель редукцією нікельоксіду - NiO - воднем у жару, або електролізом ніклевих солів.

Ґутничий спосіб одержання нікелю з руд є досить складний.

Арсенові руди ніклю спочатку випалюють, для звільнення від сірки. Потім стопляють з содою й салітрою, щоб зв'язати арсен. Одержаний NiO росчиняють у сульфатній кислоті й сірководнем вилучають з росчину мідь, олибо й бісмут, а після хлоровим вапном - залізо й кобальт. Нарешті нікель виділяється як гидроксід і редукується в жару вуґлем.

Одержаний у такий спосіб нікель містить до 2% вуґля; у продаж йде в кубиках.

З ґарнеріту нікель одержують у високих печах, як залізо.

Нікель - майже сріблясто-білий метал, дуже блискучий, куеться, ростягається, виявляє маґнезичні властивости, $d = 8{,}9$, на повітрі сталий. Топиться при 1500°, при 2100° в йому росчиняється вуґоль, утворюючи карбід складу Ni_3C, який від охолодження розкладається значно більше ніж карбід заліза.

Дрібно спорошкований нікель при 100° сполучається з CO на НІКЕЛЬТЕТРАКАРБОНІЛ - $Ni(CO)_4$ - безбарвний, дуже заломлюючий світло плин, що кипить при 43°; $d = 1{,}32$.

$Ni(CO)_4$ розчиняється в алкоголі, етері, бензолі й CS_2, не розчиняється у воді; розведені кислоти й алкалії на нього не впливають.

Від хуткого нагрівання розкладається на нікель, CO_2 й вуглець:

$$Ni(CO)_4 = Ni + 2CO_2 + 2C$$

Нікель незначно розчиняється в соляній і сульфатній кислоті, але добре - в нітратній.

Сполучення його отруйні, а тому з нікльовим посудом потрібно обережне обходження, бо від довгого варення в ньому солоної й кислої страви, нікель може розчинитися.

Завдяки сталости й блиску нікель вживають на вироби різних річей, грошей, Едісонових акумуляторів та для нікльовання, головним чином заліза.

Стоплива ніклю з залізом, т.з. нікльової сталі, вживається на панцерні плити.

Нікель, одержаний редукцією воднем при низькій температурі й дрібно спорошкований, поглинає значну кількість водня й надає йому властивість легко переноситися й приучатися до ненасичених вуглеводнів. Реакція ця, що її винайшов Сабатьє, зветься гидрогенізацією.

Таким чином легко перевести бензол в гексагидробензол, нафталін у тетрагидро - й декагидронафталін. Велике значіння має ця реакція й при стужуванні олів.

Нікель дає сполучення двох - і трьохвалентні.

НІКЕЛЬОКСІД - NiO повстає при спалюванні гидроксіду, нітрату або карбонату, зелено-сірий порошок, нерозчинний у воді.

НІКЕЛЬГИДРОКСІД - $(NiOH)_2$ вилучається лугами з розчину солів двохвалентного нікеля як ясно-зелений осад, розчинний в амоняці з зеленим забарвленням.

НІКЕЛЬСУЛЬФАТ - $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ готують розчиненням нікелю або NiO в розведеній сульфатній кислоті.

Кристалізується в ромбічних, смарагдово-зелених кристалах; ізоморфічний з магнезіумсульфатом. У воді розчиняється добре; від прпікання переходить у жовту безводну сіль.

Поруч з зазначеним сульфатом, що має 7 мол. води, відомий також сульфат з 6 молекулами: $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ зеленкувато-синього або зеленого кольору. З калієм - або амоніумсульфатом він дає подвійні, гарно кристалізовані соли: напр. $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, перша вживається для нікльования залізних предметів.

НІКЕЛЬСУЛЬФІД - NiS повстає як чорний осад при осаджуванні солів 2-х валентного ніклю алкалійними сульфідами.

НІКЕЛЬТРІОКСІД - Ni_2O_3 утворюється при помірному пропіканні нітрату; чорний порошок.

НІКЕЛЬТРІГИДРОКСІД - $Ni(OH)_3$ чорний осад, що ви-

падає з розчину солі 2-х валентного нікелю при реакції лугів в присутності повітря /кисень/.

Кобальт, Co = 58.97.

Металічний кобальт трапляється в метеорітному залізі; природні сполучення з арсеном і сіркою відомі як мінерал кобальтін - $(Co,Fe)AsS$, поруч з нікелем і залізом як сафлоріт - $(Co,Fe,Ni)As_2$, кобальтовий колчедан - $(Fe,Co)(As,S)_2$

Металічний кобальт здобувають з кобальтооксіду пропіканням в атмосфері водня або електролізом кобальтосолів.

Co, одержаний редукцією воднем при 400°, утворює піроформний порошок, що стоплюється лише в білому жару.

На гутах кобальт виробляється з арсенідів, які випалюються, при чому крім кобальта одержують оксіди, що містять мідь, бісмут, залізо і нікель

При дальшому обробленню одержують чистий кобальтооксід, що редукується воднем до металу.

Кобальт - ясно-сірий метал з червонуватим відблиском, $d = 8.72$, магнетичний, куеться й ростягається.

На повітрі не міняється, в кислотах росчиняється поволі /найкраще в нітратній/.

З вуглем дає в жару карбід Co_3C, який при охолодженні роспадається цілком

При нагріванні спорошкованого кобальту з CO до 150-200° і тисненням повстає тетракарбоніл $Co(CO)_4$, який утворює оранжові кристали з точкою топлення 51°; росчиняються в спірті, етері, бензолі й CS_2, але не росчиняються у воді та досить сталі що до розроплених кислот. Від нагрівання $Co(CO)_4$ роспадається на CO й чорний трікарбоніл $Co(CO)_3$.

Стопливо кобальту з 25% хрому топиться при 1650°, стале що до реактивів і легко переробляється на бляху й дріт. Вживається для виготовлення хемичного посуду й тягарців.

Стопливо кобальту, хрому й вольфраму з незначною домішкою вугля й сіліція вживається замісць сталі /стелліт/; після нагріву до 600° й послідуючого охолодження набуває попередньої твердости.

Кобальт дає кобальто-Co^{II} й кобальті-Co^{III} сполучення.

КОБАЛЬТООКСІД - CoO повстає при випалюванні гидроксіду або карбонату без приступу повітря, яко чорний, нерозчинний у воді порошок. Вживається для барвлення в синій колюр шкла й порцеляну /кобальтове шкло/.

КОБАЛЬТОГИДРОКСІД - $Co(OH)_2$ повстає осаджуванням розчину кобальтосолі лугом в теплі яко рожевий осад, розчинний в амоняці в рудо-жовтим забарвленням.

КОБАЛЬТОНІТРАТ - $Co(NO_3)_2$ дає червоні, роз-

чинні у воді, кристали.

Від пропікання з цинкоксідом утворює Рінманову зелень, а від пропікання з солями алюмінія Тенарову синьку $Al_2O_3 . CoO$

КОБАЛЬТОСУЛЬФАТ - $CoSO_4 . 7H_2O$ кристалізується в червоних плиточках, ізоморфних з зеленим купоросом. З каліум - та амоніумсульфатом дає подвійні, гарно кристалізовані солі.

КОБАЛЬТОХЛОРІД - $CoCl_2$ - безводний, утворює сині лусочки, які у воді розчиняються з зеленим забарвленням, а в безводнім алкоголі й концентрованій соляній кислоті - з синім.

З розчину в соляній кислоті кобальтохлорід викристалізовується як $CoCl_2 . 6H_2O$ - темночервоними кристалами, які від нагрівання топляться на синій плин, що при загусанні знову червоніє. Концентрований розчин кобальтохлориду від нагріву синіє, від охолодження знову червоніє. Вживається для т.з. таємного письма. /Симпатійне чорнило/.

КОБАЛЬТОКАРБОНАТ - $CoCO_3$ повстає при реакції вапневого карбонату на розчин кобальтохлориду, в теплі утворює ясно-червоні кристали.

Осади, вилучені з розчину кобальтосолі содою чи поташем є основні карбонати синьої або віолетової барви.

КОБАЛЬТОСІЛІКАТ є складником синього кобальтового шкла; сине забарвлення утворюється від розчинення CoO в шклі, при чому повстає сілікат кобальту.

Від стоплювання частково випалених кобальтових руд з кременем і поташем утворюється каліумкобальтосілікат; в продажі знаходиться як синій порошок під назвою шмальти, що не міняється від лугів.

На дні тігля в якому стоплюється шмальта, сідає шар металичного блиску, що складається головним чином з ніклевого арсеніду, але містить незначну кількість кобальту бісмуту й сірки; вживається для виробу ніклю. Шмальта йде на барвлення порцеляну й виробу синьої емалі для посуду.

Раніш її вживали при виробі паперу й цукру, а також при пранні білізни /для підфарблювання/; тепер замість шмальти уживають ультрамарін або дегтьові барви.

При стоплюванні CoO, SnO_2 й SiO_2 утворюється сумішок блакитного ортосілікату Co_2SiO_4 й темного зелено-синього ортостанату Co_2SnO_4, що вживається як синя барва під назвою coerulium /bleu celeste/.

КОБАЛЬТОСУЛЬФІД - CoS, повстає яко чорний осад від осаджування кобальтосолі алкалійними сульфідами.

КОБАЛЬТІОКСІД - Co_2O_3, готується повільним пропіканням кобальтонітрату яко чорний порошок.

КОБАЛЬТІГІДРОКСІД - $Co(OH)_3$ випадає як чорний

осад при реакції лугів з кобальтосолями в присутності оксідаторів /хлорати, хлор, бром/.

КОБАЛЬТІСУЛЬФАТ - $Co(SO_4)_2 . 18H_2O$, повстає при електролізі дуже кислого росчину кобальтосульфату. Вода розкладає його на кобальтосульфат з виділенням кисня.

КАЛІУМКОБАЛЬТІНІТРІТ - $2K_3[Co(NO_2)_6] . 6H_2O$, т.з. фішерова сіль, випадає яко жовтий осад при реакції кобальтосоли з каліумнітрітом (KNO_2) в присутности оцтової кислоти.

Сіль Фішера росчиняється лише в 1120 част. води, аналогичні з солі рубідія й цезія-в 20.000 част. води.

Мала росчинність зазначених солів використовується для кваліятивного і квантітативного аналізів калія, рубідія й цезія; для цього вживається за реактив натріумкобальтінітріт - $Na_3[Co(NO_2)_6]$, який готують росчиненням 30 гр. кобальтонітрату й 50 гр. натріумнітріту в 150 см³ води з доданням 10 см³ ледової оцтової кислоти.

Значно більше нерозчинні соли калійно-срібні: $K_2Ag[Co(NO_2)_6]$ та $KAg_2[Co(NO_2)_6]$, а тому як до натріумкобальтінітріту додати трохи аргентумнітрату, то чуйність реактиву значно збільшується.

Зазначений реактивом можна відкрити ще 1 част. калія в 10:000 част. води.

Дільком нерозчинний меркурокобальтінітріт — $Hg_3[Co(NO_2)_6]$.

КАЛІУМКОБАЛЬТІЦІАНІД - $K_3[Co(CN)_6]$. Як що до росчину кобальтосоли додати надміру каліумціаніду, то утвориться кобальтоціанід - $K_4[Co(CN)_6]$, неотала сіль, що вже киснем повітря /а краще - галеїдами, особливо бромом/ оксідується на кобальті - сполучення.

Ясно-жовті моноклинні кристали ізоморфні з каліумферріціанідом.

КОБАЛЬТАМІНОВІ СПОЛУЧЕННЯ. /кобальтіяки/.

Від насичення росчину кобальтохлориду амоняком утворюється рудий ілин, що червоніє від кисня повітря, а від насичення соляною кислотою випадають червоні кристалічні осади розекобальтіхлоридів, складу - напр. $[(H_2O)_4Co(NH_3)_2]Cl_3$ — діаміно-тетракво-кобальтіхлорід; $[(H_2O)_3Co(NH_3)_3]Cl_3$ — тріаміно-тріаквокобальтіхлорід і т.д.

Від нагрівання амоняного росчину кобальтохлориду з соляною кислотою, викристалізовуються червоні пурпуреокобальтіхлориди, різного складу, напр.:
$[Cl(H_2O)_3Co(NH_3)_2]Cl_2$ - діаміно-хлор-тріаквo-кобальтіхлорид
$[ClCo(NH_3)_5]Cl_2$ — пентаміно-хлор-кобальтіхлорід і т.

д.

Як що в до аммоняного росчину кобальтохлориду додати сальміяку й брому, утвориться рудожовтий, кристаличний лютеокобальтіхлорид $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ /гексаміно кобальтіхлорид/

Також відомі: шарлатні бромопурпуреокобальтісоли напр: $[BrCo(NH_3)_5]Cl_2$, шарлатні нітратопурпуреокобальтісоли, напр: $[NO_3Co(NH_3)_5]Cl_2$, рудожовті коантокобальтісоли, напр. $[NO_2Co(NH_3)_5]Cl_2$, зелені діхлорпразеокобальтісоли; напр: $[Cl_2Co(NH_3)_4]Cl$ жовті флявокобальтісоли, напр. $[(NO_2)_3Co(NH_3)_4]Cl$, оранжовий тріамінкобальтінітріт $[(NO_2)_3Co(NH_3)_3]$ тріамінкобальтнітрат $[(NO_3)_3Co(NH_3)_3]$ і т.д.

Ряд цих комплексних солів кобальту є дуже значним.

Платинові метали.

Платина, Pt = 195·2.

Платина знаходиться в природі яко метал, звичайно поруч з палядієм, ірідієм, рутенієм, родієм і осмієм, й всі разом мають назву платинових руд, в яких часто є багаті примішки золота, мєді міді, олова й заліза.

Платинові руди знаходяться в піоках Уралу, Борнео, Бразілії й Каліфорнії і з них здобуваються емпіричним.

Платинові руди обробляють лише мокрим шляхом; нагріванням в розрідненою царською водою росчиняють більшість малоцінних примішок й золото.

Остача нагрівається в скляних ретортах з концентрованою царською водою, в якій росчиняється платина, палядій й ірідій, даючи відповідні хлорідк.

З цього росчину амоніумхлорідом вилучається амоніумхлороплятинат $(NH_4)_2PtCl_6$ і аналогична сіль ірідія.

Прокінання означеної соли дає платинову чернь з ірідієм.

Ірідій виділяють від платини в той спосіб, що росчин платини в царській воді вариться з їдким натром, від якого $IrCl_4$, що знаходиться в росчині, переходить у $IrCl_3$; від додання амоніумхлориду вилучається лише платина.

Чиста платина є білий метал сірувато відтінку, дуже блискучий, добре куеться й ростягається. Кристалізується в кубичній системі, $a = 21.45$, топиться при 1770, в червоному жару розмякшується. На повітрі й у жару не окісідується.

Платина росчиняється цілком лише в царській воді при 400° росчиняється частково в гарячій концентрованій сульфатній кислоті, але ростоплені луги впливають на

плятину досить значно, головно сумішок KOH і KNO_3, також і ростоплені ціаніди й алкалійні сульфіди.

Вуголь і силіцій при високих температурах сполучаються з плятиною /на карбід і силіцид/; фосфор, арсен, антімон; оливо, срібло, кадмій, бісмут і цинк дають з плятиною в жару легко-топкі стоплива.

Завдяки сталости і відпорности металичної плятини її вживають на хемичний посуд і приладдя, дорогоцінну "біжутерію" та в ролі каталізаторів при контактових процесах.

Крім компактного металу - відомі препарати порозної плятини, плятинової черні і колоїдальної плятини.

Порозна плятина одержується пропіканням амоніумхлороплятинату або плятинової черні, вона порозна, м'яка, сірого кольору. Вживається як каталізатор.

Крім порозної плятини вживається також плятинований азбест, який одержується насичуванням азбесту 1-2% росчином плятіхлориду й випалюванням.

Плятинова чернь готується осаджуванням росчину хлороплятинатної кислоти цинком або лугом й формальдегидом.

Порозна плятина, а ще більш плятинова чернь, поглинає стократний обсяг кисня й 310-кратний - водня. Як що через порозну плятину з киснем пропускати водень, то він сполучається з киснем.

Поглинання водня йде з таким виділенням тепла, що плятина розжарюється й водень загорається. На цій властивости сконструював Деберейнер р. 1823 т.з. водневу запальничку.

Коллоїдальна плятина готується редукцією дуже розрідленого росчину плятіхлориду /1:2000/ дуже розрідленим росчином хлоргидрату гидразіну в присутности 0,5% гумі-арабіку; або й електролітично - катодним роспорошенням тонкого плятинового дроту.

Коллоїдальний росчин має рудо-чорну барву; соли виділяють з нього порошкувату плятину; вживається яко каталізатор.

Плятина є двох- і чотирьохвалентна, утворюючи плято- й плятісполучення.

ПЛЯТОХЛОРІД - $PtCl_2$ утворюється нагріванням плятіхлориду й хлороплятинатної кислоти до 230°; - брудно зелений порошок, нерозчинний у воді, але розчинний в соляній кислоті з утворенням хлороплятінітної кислоти складу H_2PtCl_4

ПЛЯТОГИДРОКСІД - $Pt(OH)_2$ рудий порошок, що від нагріву переходить у чорний ПЛЯТООКСІД - PtO

ПЛЯТОСУЛЬФІД - PtS повстає випалюванням амоніумхлороплятинату з сіркою; сірий або рудий порошок.

ХЛОРОПЛЯТИНАТНА КИСЛОТА - $H_2PtCl_6.6H_2O$. утворюється росчиненням плятини в царській воді й випарюванням росчину з соляною кислотою до кристалізації; рудо-

червона речевина, що росчиняється в етері, алкоголі й воді.

Від нагрівання хлороплятинатної кислоти в атмосфері хлору до 360° вона віддає хлороводень й залишає чорно-зелений плятіхлорід

Хлороплятинатна кислота дає соли хлороплятинати, напр., K_2PtCl_6, $(NH_4)_2PtCl_6$, які незначно росчиняються в холодній воді; натріумхлороплятинат - Na_2PtCl_6 у воді росчиняється добре. Від пропікання хлороплятинати роспадаються на плятину й алкалійний хлорід, а амонійна сіль залишає лише плятину.

ПЛЯТІГИДРОКСІД - $Pt(OH)_4$ неросчинний у воді червоно-рудий порошок, що від нагрівання переходить у ПЛЯТІОКСІД - PtO_2; ПЛЯТІСУЛЬФІД - PtS_2 повстає осадженням плятісоли сірководнем; яко темно-рудий осад, росчинний в алкалійних сульфідах, головним чином у жовтих, з утворенням тіо-плятинату, при підкисленні росчинів ТІО-ПЛЯТИНАТІВ випадає знову PtS_2.

Плятина утворює комплексні ціанові сполучення, напр. каліумплятиноціанід - $K_2[Pt(CN)_4].4H_2O$, який повстає від росчинення плятохлориду в росчині каліумціаніду; жовті кристали.

Аналогичний жовтий баріумплятиноціанід вживається при радіоактивних вимірах; відомий також зелений магнезіумплятиноціанід.

З амоняком плятина дає ряд сполучень, напр., тетраміноплятохлорід - $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$, тетраміноплятогидроксід - $[Pt(NH_3)_4](OH)_2$, хлоротріаміноплятохлорід - $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$, гексаміноплятіхлорід - $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$ і т.д.

Іридій, Ir = 193.1.

Іридій супроводить плятину, або в сполученні з осмієм творить самостійний мінерал осмірідій, який залишається в осаді після росчинення плятинової руди в царській воді.

При обробленні плятини, царська вода росчину містить у собі частину іридія. З росчину вилучається амоніумхлорідом комплексна сіль іридія $(NH_4)_2IrCl_6$, яка від нагріву роспадається й залишає порозний іридій.

Осмірідій стоплюють спочатку з цінком і стопливо росчиняють у соляній кислоті. Цим способом одержується порошкуватий осмірідій, який змішують з NaCl й нагрівають в атмосфері хлору на 300-400°, при чому він переходить у хлорід; з росчину хлоридів сальміяк виділяє $(NH_4)_2IrCl_6$.

Іридій, білий, крихкий метал, $\frac{1}{2}$=22,4, топиться при 2300°. Перепалений іридій не росчиняється в царській воді, але сполучається з хлором.

Його додають до плятини (2-20%) для збільшення її

твердости й механичної сталості. Зазначене стопливо вживається для вироби хемичного посуду, а чистий іридій - для виготовлення опорових дротів. Спорошкований чорний іридій йде на малювання порцеляну.

Іридій дає з киснем оксід - Ir_2O_3, й гидроксиди, $Ir(OH)_3$ й $Ir(OH)_4$, а з хлором - $IrCl_2$, $IrCl_3$ й $IrCl_4$, а також подвійні соли напр. Na_2IrCl_6.

Утворює також і амонячні соли, напр хлорід хлоропентамінірідія - $[Ir(NH_3)_5Cl]Cl_2$.

Родій, Rh = 102.9.

Родій в незначній кількости супровадить плятину й золото. Одержується з маткового росчину після одержання плятини; кристалізація з сальміяком дає $(NH_4)_3RhCl_6$, що переробляється на родій, який має сріблясто-білий колір, кується, ростягається; d=12,6, топиться при 2000° й протистоїть усім кислотам.

Від стоплюванням з кислим сульфатом утворює росчинний у воді подвійний сульфат. Родій дає оксіди: RhO, Rh_2O_3 й RhO_2.

З хлором утворює хлорід - $RhCl_3$, а також подвійні соли, напр $Na_3RhCl_6 \cdot 12H_2O$.

Рутеній, Ru = 101.7.

Рутеній супровадить плятину, а з осмієм трапляється на Борнео й Орегоні як мінерал лауріт $=(RuOs)S_2$.

Готують його стоплюванням з салітрою остачі від фабрикації плятини, при чому повстає калійрутеніат. Стопливо жлуктують водою й нітратною кислотою виділяють оксід Ru_2O_3.

Ru_2O_3 росчиняють у солянй кислоті, й калійхлорідом виділяють рудо-червоний подвійний хлорід K_2RuCl_6 який переробляють на рутеній.

Метал має сірий колір, крихкий, топиться при 1900°, d=12.26: в царській воді росчиняється тяжко. З киснем утворює оксіди RuO, Ru_2O_3, RuO_2 й RuO_4.

При реакції KOH з RuO_4 утворюється чорна сіль $KRuO_4$, росчинна у воді з зеленим забарвленням й K_2RuO_4; росчинний у воді з темно-червоним забарвленням: на повітрі росчин зеленіє поволі, швидше - в присутности оксідаторів.

З хлором рутеній дає хлориди - $RuCl_2$, $RuCl_3$, останній одержують з росчину $Ru(OH)_3$ в солянй кислоті яко жовте кристаличне тіло.

З алкалійними хлоридами Ru дає комплексні соли, напр K_2RuCl_5.

Відомі також комплексні соли кислоти H_2RuCl_6 напр рожевий калійхлорорутенат - K_2RuCl_6, який

відповідає $RuCl_4$.

Від стоплювання рутенія з їдким калієм і салітрою утворюється каліумрутенат - $K_2RuO_4.H_2O$.

Осмій, Os = 190·9.

Осмій одержують з остачі платинових руд після виділення платини та з мінералу осмірідія, нагріваючи продукт з NaCl в атмосфері вохкого хлору, при чому повстає OsO_4, який вивітрюється, а решта металів залишається яко хлориди.

Дальшою редукцією осмієвого оксіду в атмосфері водня при нагріванню утворюється порошкуватий чорний метал.

Металичний осмій має сіро-білу барву, блискучий, $\rho = 22.5$, крихкий, дуже твердий, топиться при 2500°, не росчиняється в царській воді.

В сполученнях є двох; трьох- чотирьох- шости- й восьмивалентний.

З оксідів осмія відомі OsO, Os_2O_3, OsO_2 й OsO_4; найвищий з них має найбільше значіння й готується нагріванням осмія в кисні або у вохкому хлорі.

OsO_4 утворює жовтуваті моноклинні кристали які ростоплюються під водою при 100°. При звичайній температурі вивітрюється; пара його має сильний запах і подражнює слизницю.

Росчиняється у воді але не реагує кисло й з алкаліями не дає солів; проте в росчині каліумгидроксіду при додачі алкоголю редукується, при чому випадає трудно росчинний, віолетово-червоний каліумосміат - $K_2OsO_4.2H_2O$. З водного росчину OsO_4 редуктори вилучають чорний осмій.

З хлором дає хлориди $OsCl_2$, $OsCl_3$ і $OsCl_4$.

Паляділ - Pd = 106·7.

Паляділ трапляється в сировій платині й бразильськім золоті.

Відділення паляділя від золота й вилучення його з остачі руд після одержання платини засновується на тім, що паляділ росчиняється в нітратній кислоті; з росчину його виділяють яко каліумхлоропаляділат - $K_2[PdCl_6]$ або меркуріціанідом яко ціанід.

Має оріблясто-білий колір, куеться, ростягається, топиться при 1587°, $\rho = 11.9$.

При звичайній температурі сталий, але при нагріванні на повітрі оксідується й набуває ріжнобарвного вигляду.

Добре росчиняється в нітратній кислоті й царській воді, а в сульфатній кислоті - мало.

Крім металичного паладія відомий - порозний паладієва чернь і коллоїдальний паладій.

Порозний паладій готують пропіканням хлоропаладіату амонія - $(NH_4)_2PdCl_6$, чернь - редукцією $PdCl_4$. Коллоїдальний паладій готують редукцією паладосолів формальдегидом або CO.

Бляха й дріт з паладія, нагріті до 100° абсорбують після охолодження 600 обс. водня, без зовнішньої зміни, набуваючи при цьому редукційних властивостей.

Паладійна бляха, вжита за катод при електролізі розрідненої сульфатної кислоти хутко насякає воднем. Як що її внести в полум'я, то водень загорається.

Паладієва чернь при 15° поглинає 850 обсягів води; при 50° частина водня виходить, але цілком виганяється лише при температурі червоного жару.

Насичений воднем спорошкований паладій загорається на повітрі.

Роспорошена у воді паладієва чернь приймає 1200° обсягів водня, а коллоїдальний росчин паладія поглинає до 3000 обсягів.

На основі зазначеної властивости паладія можна багато органичних сполучень гидрогенізувати, ц.т. насичувати воднем /див нікель/.

Паладій дає паладо-/2-х валентні/ й паладісполучення /чотирьохвалентні/.

ПАЛЯДООКСІД - PdO, творюється при довшому нагріванню паладонітрату; чорний порошок, мало росчинний в кислотах.

ПАЛЯДОГИДРОКСІД - $Pd(OH)_2$ виділяється з росчину паладосолів лугами, як росчинний у кислотах темно-рудий осад.

ПАЛЯДОХЛОРІД - $PdCl_2.2H_2O$ повстає при випарюванні росчину хлоропаладіатної кислоти; творить червоно руді кристали, які роспливаються на повітрі.

Безводний хлорід одержують сполученням хлору з паладієм, має темно-червону барву.

Подвійні солі

Паладохлорід дає з алкалійними хлоридами, напр. /хлоропаладіти/ K_2PdCl_4, які виводяться від хлоропаладіатної кислоти H_2PdCl_4.

Росчин паладохлориду з додачою натріумацетату є дуже чутливим реактивом на редуктори. Намочена в ньому бібула забарвлюється на червоно в повітрі, яке містить світильний газ, CO, етілен або воден. Звідси вживання його для відкриття в повітрі CO.

Паладойодід - PdJ_2 вилучається з росчину паладосолів каліумйодідом яко чорний осад, нерозчинний у воді й росчинний в KJ.

Нерозчинність PdJ_2 у воді використовується для знаходження його поруч з бромідом і хлоридом, які є росчинні.

ПАЛЯДОЦІАНІД - $Pd(CN)_2$ виділяється з росчину паладосолів меркуріціанідом яко жовтуватий осад, нерос-

чинний у воді, трудно росчинний в соляній кислоті і добре - в амоняці.

З амоняком $PdCl_2$ дає т.з. палядозаміни, напр. палядозаміхлорід - $Pd(NH_3)_2Cl_2$ — жовтий, нерозчинний у воді порошок, який вилучається з амоняного розчину соляною кислотою. Від прокалювання залишається порезний паладій.

ПАЛЯДОНІТРАТ - $Pd(NO_3)_2$ утворює рудо-жовті плиточки, що на повітрі розпливаються.

При розчиненні паладія в царській воді утворюється хлоропалядіатна кислота H_2PdCl_6, яка при кипінні розкладається на палядохлорід і хлороводень.

Хлоропалядіатна кислота утворює соли аналогічні хлороплятинатам, напр. каліумхлоропалядіат K_2PdCl_6 і амоніумхлоропалядіат $(NH_4)_2PdCl_6$, який кристалізується в червоних октаедрах; від нагрівання водою до кипіння хлоропалядіати віддають хлор і переходять на хлоріди.

При реакції з лугами каліумхлоропалядіат виділяє палядігидроксід $Pd(OH)_4$ рудожовтої барви, що від нагрівання переходить в палядіоксід - PdO_2.

Періодична система елементів.

Як що первні розмістити по їхніх атомових тягарах й розглянути фізічні та хемичні властивости, то можна спостерегти певну залежність, згідно з якою первні можна розділити на де-кілька груп з аналогичними властивостями членів окремої групи.

Давно принятий поділ елементів на металоїди й метали не може бути точним, бо багато з первнів, що мають зовнішній вигляд металів, виявляють природу металоїдів.

Стремління згрупувати первні по певних характерних ознаках має довгу історію.

Так ще р. 1829 Деберейнер спостеріг, що ріжниця атомових тягарів хемично споріднених первнів є майже однаковою; напр для натрія, калія й літія вона виносить 16, для кальція, стронція й барія - 48 і т.д.

Подібні групи - по три первні - Деберейнер назвав тріадами.

Аналогичні спостереження привели до висновку, що між атомовими тягарами первнів та їхніми властивостями існує певна залежність. Студіюванням цієї залежности віддавалося багато вчених, як Проут, Берцеліус, Мариньяк, Штас, Ньюлендс, Лотар Майер та Менделєєв; з них два останні досягли найкращих результатів. Л.Майер розділив споріднені первні на 6 груп і показав, що в атомовій вазі сусідніх первнів існує певна ріжниця

Менделєєв, порівнявши атомові тягарі й властивости первнів створив р. 1869 справжню систему яку

назвав періодичною, бо спостеріг, що властивости первнів є періодичною функцією величини їхніх атомових тягарів.

В періодичній системі первні розміщено по зростаючих атомових тягарах в ряди, які відділені один від одного в тих місцях, де знаходяться найблищі по своїй природі первні.

Таким чином утворилися поземі ряди, /що з них складаються певні періоди/, члени яких поступово різняться один від одного по своїх хемичних властивостях, та простопадні колони чи групи, що містять споріднені первні.

Зазначені періоди й групи утворюють разом періодичну систему елементів /див. табл. на 296 сторінці/

Система Менделеєва в скороченій формі складається з II рядів поземих та з 8 груп простопадних /колон/.

Ряди творять два малих і чотири великих періоди. Групи відповідають природнім групам первнів.

Члени поземих рядів, що йдуть один за одним, поступово позбуваються металевої природи й переходять в металоїди/галоґени/.

Спостерігаючи валентність первнів поземих рядів бачимо що кожний ряд /не рахуючи нулевого/ починається одновалентним первнем, за ним йде первень двохвалентний й найбільшого ступня валентність досягає в IУ групі; далі знов починає спадати й в УII групі знову знаходяться одновалентні первні.

Зазначену закономірність добре помітно в водневих і галоґенних сполучень первнів другого третього й сьомого ряду.

Що ж до кисня то валентність зазначених первнів є трохи иншою: йдучи в поземих рядах зліва праворуч ми бачимо, що здібність атомів до зв'язування кисня зростає цілком точно аж до УIII групи, звідки знову спадає. Найкраще це з'ясовується на оксідах II-го великого періоду.

Водневі й кисневі валентности всюди не є тотожні, і це з'ясовується тим, що валентність залежить від природи первнів які сполучаються, а не є властивістю первнів самих по собі.

Спостереження простопадних колон виказує, що первні однієї й тієї самої групи мають більш-менш аналогичні властивости, складаючи природні групи:

0 ГРУПА. Гелій, неон, арґон, криптон, ксенон хемично неактивні.

I ГРУПА. Одновалентні алкалійні метали: літій натрій, калій, рубідій, цезій; до них належить мідь срібло й золото своїми оксідами типу R_2O

II група. Первні їдких земель: кальцій, стронцій, барій до яких належить ще берилій, радій цінк

кадмій і ртуть своїми оксідами типу RO

III ГРУПА.- містить 3-х валентні первні: бор алюмін, рідкостні землі /скандій, ітрій, іттербій, лянтан/ і первні галій, індій і таллій, оксіди яких є слабко-основні й мають загальний взір R_2O_3

IV ГРУПА містить 4-х валентні первні: вуголь, сіліцій, цину, оливо; сюди належать також ціркон, церій торій, тітан і германій.

V ГРУПА складається з азоту, фосфору, арсену антімону, бісмуту, до яких прилучають ванадій, ніобій і тітан.

VI ГРУПА містить аналогичні первні: кисень, сірку, селен і телур та групу хром, молібден волфрам і уран.

VII ГРУПА складається з галоґенів: флюор, хлор, бром, йод і нарешті манґан.

У VIII ГРУПІ знаходяться залізо, нікель і кобальт, метали платинової групи /платина, ірідій, осмій, рутеній, родій, палядій/; сюди можна також вставити тріаду: мідь, срібло й золото з першої групи.

В кожній групі первні паристих рядів різняться від первнів у рядах непаристих і в такий спосіб повстають підгрупи первнів, напр. в I групі:

Li, K, Rb, Cs - основні,
Na, Cu, Ag, Au - менш основні

В II групі:

Be, Ca, Sr, Ba, Ra - основні,
Mg, Zn, Cd, Hg - менш основні.

Періодична система з'ясовує багато з'явищ, які раніш здавалися взаємно протилежними, та привела до встановлення величини атомових тягарів таких первнів, у яких перед тим були відомі лише числа свояцтва або їхні еквіваленти, як напр. у берілія й урана.

На основі періодичної системи Менделеєв провістив існування нових первнів та описав їхні властивости; дійсно, пізніше на підставі цих провіщень відкрито ґалій /провіщений Менделеєвим екаалюмін/, скандій /екабор/, ґерманій /екасіліцій/, радій, полоній, актиній і т д

В сучасну добу періодична система Менделеєва розміщенням первнів не цілком відповідає своїй меті, понеже багато первнів рідкосних земель не мають у ній відповідного місця.

Так напр. диспровій, туллій, гольмій, ербій, ґадолініній тербій, европій, самарій, неодім, празеодім, лютецій належать по своїх властивостях до III-ої й IV-ої групи, але по атомових тягарах мусіли б стояти на инших місцях.

Телур, аналогичний по властивостях селену, має вищий тягар ніж йод, що стоїть за ним.

Арґон стоїть перед калієм, хоча по своїй атомовій вазі мусів би стояти після калія

Також і кобальт вміщений перед ніклем, хоча

Періодична система елементів Менделєєва, опрацьована Браунером (скорочена).

Ряд.	Група 0.	Група I.	Група II.	Група III.	Група IV.	Група V.	Група VI.	Група VII.	Група VIII.	
					RH_4	RH_3	RH_2	RH	—	Можі валентності.
	R	R_2O	RO	R_2O_3	RO_2	R_2O_5	RO_3	R_2O_7	RO_4	
1		1H								I малий V період.
2.	He 4	Li 7	Be 9	B 11	C 12	N 14	O 16	F 19		
3.	Ne 20	Na 23	Mg 24	Al 27	Si 28	P 31	S 32	Cl 35·5		II малий період.
4.	Ar 40	K 39	Ca 40	Sc 44	Ti 48	V 51	Cr 52	Mn 55	Fe 56 Ni 59 Co 59	I Великий V період.
5.	—	64 Cu	65 Zn	70 Ga	72 Ge	75 As	79 Se	80 Br	Co 64	
6.	Kr 83	Rb 85	Sr 88	Y 89	Zr 91	Nb 94	Mo 96	— 100	Ru 102 Rh 103 Pd 107	II Великий V період.
7.	—	108 Ag	112 Cd	115 In	119 Sn	120 Sb	128 Te	127 J	Ag 108	
8.	X 130	Cs 133	Ba 137	La 139	Ce і т.д. 140–178	Ta 182	W 184	— 190	Os 191 Ir 193 Pt 195	III Великий V період.
9.	—	197 Au	201 Hg	204 Tl	207 Pb	208 Bi	212 —	214 —	Au 197	
10.	— 218	— 220	Ra 226	— 230	Th 232	— 235	U 238	—		IV Великий V період.
11.	—	—	—	—	—	—	—	—		

Порядкова система елементів.

O. VIII	I a	I b	II a	II b	III a	III b	IV a	IV b	V a	V b	VI a	VI b	VII a	VII b
	H 1.													
He 2	Li 3		Be 4		B 5		C 6		N 7		O 8		F 9	
Ne 10	Na 11		Mg 12		Al 13		Si 14		P 15		S 16		Cl 17	
Ar 18	K 19		Ca 20		Sc 21		Ti 22		V 23		Cr 24		Mn 25	
Fe Co Ni 26 27 28	Cu 29		Zn 30		Ga 31		Ge 32		As 33		Se 34		Br 35	
Kr 36	Rb 37		Sr 38		Y 39		Zr 40		Nb 41		Mo 42		— 43	
Ru Rh Pd 44 45 46	Ag 47		Cd 48		In 49		Sn 50		Sb 51		Te 52		J 53	
X 54	Cs 55		Ba 56		La Ce Pr Nd 57 58 59 60				— Sm 62		Eu 63			
Cd Tb Dy Ho Er Tu I 64 65 66 67 68 69					Ad*) 70		Cp**) 71		Tu II 72		Ta 73		W 74	— 75
Os Ir Pt 76 77 78	Au 79		Hg 80		Tl 81		Pb 82		Bi 83		Po 84		— 85	
Em. 86	— 87		Ra 88		Ac 89		Th 90		Br***) 91		U 92			

*) Альдебараній (Австрій)

**) Кассіопій (Кельтей).

***) Бревій (Уран X_2).

має вищу атомову вагу

Р. 1911 р. Содді спостеріг що мезоторій з атомовою вагою 228.4, радій з атомовою вагою - 226.0 і торій Х - 224.4,- при всіх хемичних реакціях виявляють себе як один і той самий первень так, що їх неможливо розріжнити.

Швидко за цим Содді спостеріг ще одну подібну тріаду тотожніх первнів: торій - 232.4; йонній - 230.5 й радіоторій - 228.4. Подібне явище одержало назву ізотопії а окремі аналогичні первні - ізотопів.

Було з'ясовано, що причиною ізотопії первнів є однаковий заряд ядра ріжних первнів.

Групи ізотопних первнів названо плеядами чи тинами первнів і досі їх відомо 92.

Усі ті аналогичні первні, до їх неможливо було розріжнити навіть спектральним аналізом, треба було в періодичній системі поставити наводно місце.

Вищевизначені відкриття перегодуються з підставою періодичної системи, по якій властивости первнів повинні бути функцією лише величини атомових тягарів Ц.Т., що атомовий тягар визначає хемичні властивости первнів.

Дальшими досвідами було доведено, що багато радіоактивних первнів хоч і мають однаковий атомовий тягар але ріжні хемичні властивости.

Так мезоторій І, мезоторій ІІ й радіоторій мають атомовий тягар 228.4, але в періодичній системі належать до груп: ІІ, ІІІ і ІУ, що також порушує основний принцип періодичної системи.

Треба підкреслити, що кінцевих продуктів розкладу трьох рядів радіоактивних первнів належать в періодичній системі до групи ІУ-ої й ізотопні з оливом.

В результаті дослідів ці. ого ряду вчених встановлено правило, яким визначається місце радіоактивного первня в залежности від природи промінювання /див. сторн. 224/.

На підставі зазначеного закону стало можливим не тільки ввести окремі члени радіоактивної групи до періодичної системи, але також передповісти невідомі первні з иншими властивостями, що дійсно справдилося вже пізніше.

Крім атомової ваги підставою періодичної системи служить вже додатний заряд атомового ядра і при переході з одного місця системи до слідуючого /праворуч/ заряд зростає на певну елементарну кількість електричности визначає своєю величиною для кожного первня так зване "порядкове число /чи нумер місця в період. системі/.

х/ Див. розділ "Сучасні погляди на склад та істоту матерії".

Отже - ймовірно, що хемична природа матерії є функцією не одної, а двох змінних.

Що до ізотопних первнів, то в напрямку рядів періодичної системи для них має значіння перш за все електричний заряд і значно менче - атомова вага; валентність їх змінюється в зависимости від ряду.

В межах колон /груп/ набірає значіння вже атомова вага.

Останніми часами зроблено багато спроб графічних рисунків періодичної системи в просторі й на площі.

Одна з найновіших моделів належить Гавкінсу і Галю і має вигляд шрубової лінії. Окремі первні означені точками, які лежать на шрубниці в певних віддаленнях, залежних від порядкових чисел.

Шрубниця йде по поверхні вальця, керуючого кривою якою є або КАРДІОЇДА або 2 кола з внутрішнім ДОТИКАННЯМ. Окремі завитки СЬКРУЧЕНІ чи то коло зовнішньої поверхні вальця /головні групи/ чи навколо внутрішньої /другорядні групи/. Висота первня над основою залежить від його атомового числа.

Усі спроби до клясифікації первнів по атомових тягарах в порядку, відмінному від періодичній системі, досі не привели до задовольняючих результатів.

При світлі сучасної науки причину недокладностей періодичної системи вбачають в тім, що атомових тягарів не можна вважати за основну константу, за яку тепер приймають инші величини; про це див. в розділі "Сучасні погляди на оклад та істоту матерії".

Вальдова теорія хемичного розкладу річевин.

Хемичне перетворення полягає не лише в СПОЛУЧЕННІ річевин, але також в їх РОЗКЛАДІ на вихідні тіла, з яких вони до цього складалися. Обидва процеси є підвалиною хемичних досліджень, як теоретичних так і практичних.

Дотеперішня наша хемична теорія розглядає головним чином СПОЛУЧУВАННЯ. Згідно з нею, ми уявляємо, що нам відомі вже всі первні та студіюємо по яких законах вони СПОЛУЧУЮТЬСЯ. Зі сполучень і первнів можна в процесах сполучування одержати знов инші річевини, без огляду на сполучуванність у вужчому хемичному розумінні, як напр. лише при розчиненню солів, кислот і основ, або й невтральних річевин у инших.

Але як річевини розкладаються, про це в ній теорії спеціально не говориться, поневі й без цього досить часто трапляються розклади сполучень на прості складники.

Аналітична хемія вчить нас методам, якими можна в даних /але ще невідомих річевинах/ пізнати складники та встановити їхню кількість /кваліятативний і кваліятативний аналіз/, при чому широко вживаються реактиви, ц.т. річевини, склад яких вже відомий.

Та ніхто не спиняється над тим, що в давно минулі часи, коли хемія тільки - тільки повстала, наші попередники не знали складу жадної річевини або мали про склад їх цілком невідповідні сучасним знанням поняття; річевини, з якими вони провадили свої досліди не були ані чистими сполученнями ані першими, а навпаки, це були різноманітні рослини /тверді, плинні, газові/,- й досліди з ними переводилися в цілком инших умовах, ніж вимагаються сучасною сінтетичною теорією хемії.

Все таки треба окремо висвітити як можливо було б при таких гальмуючих обставинах дійти наперед до пізнання первнів та їх сполучень.

Правда в історії хемії ми знаємо в який спосіб все сталося, але добре не розуміємо. Уявимо собі наприклад, що ми попали в якесь чуже оточення, де не мали б під руками жадних відомих реактивів, де не знали б оточуючих нас річевин і мусіли б проробити з початку самі всю досвідну хемичну працю.

В таких умовах кожний з нас був би цілком безрадним, хоча в порівнянні з нашими предками мав би ту вигоду, що знав би закони сполучування первнів /не маючи можливости використати їх практично за відсутністю самих первнів/ та всі методи практичні, як то: зважування, фільтрацію, дестиляцію, осаджування і т.п./.

Ця наша безрадність показує, що сучасна сінтетична теорія в головних питаннях не є повною: не вчить нас вичерпуюче про те, чого було б треба,щоб в хемії дійти від початків її до сучасного стану, а тому ми й не можемо собі уявити, що треба було б робити для повторення знову цілої дослідної хемичної праці.

Не менш можемо ми зрозуміти, на підставі яких ПРИРОДНІХ ЗАКОНІВ можна дійти до таких висновків /не дивлячись на те, що ми маємо вже певні знання/, щоб при новім повторенні цієї дослідної праці дійти - навіть й по стомлінних намаганнях - знову до сучасних конечних висліджів.

Досліджуючись причин зазначеної неповности сучасної сінтетичної теорії хемії, знаходимо не перше, що в ній досі не приймається на увагу модерне поняття фази.

Також в річевині гомогенна в усіх своїх часточ-

как, але наочно відріжна від другої або третьої річовини, що знаходяться в найближчому сточенні й які, мабудь, з нею одночасово повстали.

При реакції на певний мінерал /напр. вапняк, доломіт, магнезіт/ якою будь кислотою, мінерал росчиняється з виділенням газу. І тут ми маємо три фази: мінерал, плин і газ.

Розріжнювання фаз творить початок хемичного досвіду, який обовязково відкривається кожному спостерігачеві навіть такому, що не має жадних хемичних відомостей.

Різні фази можна розділити й робити над кожною з них дальші досвіди, при яких повставатимуть або цілком инші фази, або попередні зміняться своєю кількість та якість.

Спостерігач не знайомий ще з сучасною теоретичною хемією, дійсно буде звертати велику увагу на якістну зміну фаз, хоч, можливо не сумів з'ясувати їх звичайним способом як зміни складу.

Наші хемичні попередники навмисно звертали велику увагу на різні фази та їхні якостні зміни, хоч і не давали їм цієї модерної назви. Звідси поняття ФАЗИ є в хемії престарим і основним, хоч сама назва є новою.

Однак з бігом часу поняття фази цілком отратилося в модерної хемії й мусіло бути відкритим удруге. Поняття певної фази обіймає собою скупчення окремих різних річовин, взаємно дуже подібних.

Газову фазу ми можемо тепер мати в той спосіб, що одержимо кисень, водень, CO_2 і т.д.; ми могли б також одержати й який будь сумішок зазначених газів й знову мали б газову фазу.

Назвавши окремі приклади газової фази її ВАРІАЦІЯМИ, легко бачимо, що таких варіацій є необмежена кількість; дійсно ми можемо довільно зміняти відношення напр. водня до кисня, від 1 до 0 і від 0 до 1. В цьому випадку, різних відношень може бути безмежно багато й стільки само буде варіацій або сумішків.

Як би до зазначеної варіації додати ще й азот, то відношення сумішку до азоту ми можемo знов зміняти у відношені 0:1 й 1:0, а звідси загальна кількість варіацій буде: $\infty . \infty^2$

З кожним новим складником кількість варіацій зростає в безмежність разів, але разом з цим зміняються також де-які властивости фази, напр. барва, запах, здатність до горіння, дихання і т.д.

Спостерігач не знайомий з сучасною хемією зверне належне увагу на якістні зміни фаз і на них буде засновувати дальші, можливо й передчасні, висновки; зазначені зміни він прийматиме на увагу й для кожної инші фази, а найдовіль також для різних фаз - плинних і твердих.

Якістна змінливість фаз не є безмежна, як то

здавалося б на підставі сінтетичної теорії; основна хиба цієї теорії полягає в тому, що вона взагалі не звертає зовсім уваги на фази та не вчить нас про межі здатности їх до якостних змін, або /як каже сінтетична теорія/ про здатність до змін складу.

Правда ця теорія не твердить безпосередньо про те, що кожний первень і кожне сполучення може бути в кожній фазі в довільній кількости, бо про довільність змін фаз не говорить взагалі, але й не твердить протилежного.

Про все сказане ми не знаємо нічого докладно, а через те й не можемо собі уявити в який спосіб працею з фазами, цілком невідомого складу, можна було б нарешті дійти до чистих первнів і сполучень. Усі пояснення цієї теорії не йдуть від початку досвідів, бо починаються від середини, ц.т. того менту, коли ми вже пізнали первні.

В фізичній хемії ми вчимося представляти фази змінного складу ґеометричними фіґурами, напр. відтинками простої /при двох компонентах/ або трикутником /при трьох/. Кожна точка фіґури відбиває нам ту чи иншу варіацію фази; ціла уява грунтується на підставі відомо вже нам складу фази, при чому вершки фіґури означають чисті річевини /первні чи сполучення/, з яких ми готуємо фази.

Подібним способом міг би уявити собі якістну ріжноманітність фаз і такий дослідник, який ще не знав складу фаз.

В залежности від ступіня якостної зміни він міг би взяти за образ фази просту площу, або трьохвимірну фіґуру, а коли б знав модерну многовимірну ґеометрію, то не побоявся б і фази з більшим ступнем якостних змін.

Але хеміки й без зазначених фіґур, безпосереднім пересвідченням переконалися в тому, що фаза може мати хоч би й чотири, п'ять й більше ступнів якістної зміни, але з бігом часу дізналися, що жадна фаза в певному якістному напрямку не міняється до безмежности, а лише завше доходить до певної межі.

Від цієї межі фаза дається змінити вже тільки в зворотньому напрямку й ніколи в попередньому; так напр. реаґуючи на повітря фосфором, зменшуємо його кількістно, при чому воно перестає підтримувати горіння й дихання; врешті залишиться нам газ, кількість і якість якого не можна вже змінити фосфором.

Такі конечні висліди в високій мірі прив'язали увагу хеміків, і, нарешті, вони провадили свою працю так, щоб одержувати інваріантні /не змінні/ річевини.

Зазначені інваріанти було названо чистішими, що до попередніх, річевинами, та зверталося головну увагу на ті з них, які вже жадними відомими операціями не могли далі бути "очищеними", ц.т. не могли зміня-

тися в певному /якістному/ напрямку

Чистою річевиною є така, що повстає в певній фазовій системі й при якостних змінах фаз міняється лише кількостно, а не якостно

Звідси "цілком чисту варіацію мусямо, на геометричному рисунку якістної ріжноманітности фази, вмістити де небудь на вершку рисунке, а сусідні варіації, на один ступінь менш чисті, на обзоді, ще більш занечищені - де небудь на площі /чи взагалі на поверхні рисунка, а ще менш чисті - в середині фіґури і т.д.

Довкола чистої варіації знаходяться инші, чим далі тим менш подібні, хоч і певна їхня подібність зістається.

Початкова досвідна праця в хемії взагалі засновується на розпізнаванні фаз а далі на пізнанні крайніх варіацій; аж до вершкових /т. т. найчистіших/.

При дальшому дослідженні хемія прийшла на роздоріжжа, бо працюючи з такими чистими річевинами, хемики спостерегли, що часто кілком байдуже якій фазі належить чиста річевина; напр. одну й ту саму розроплену сульфатну кислоту можна одержати чи доданням до чистої H_2SO_4 плинної, оди, або водяної пари, або льоду; взагалі подібних прикладів можна привести тисячи.

Щоб знову не стратити перегляд цих важливих досвідів та взагалі утворити як найпростішу уяву, сполучили подібні варіації ріжних фаз у одне поняття

Наприклад лід воду й пару названо просто "водою", котра в хемичному розумінню, не є ані плинною, ані газовою ані твердою а лише фазово-абстрактна.

Аналогично ртуть, сірка й инші можуть бути в довільному стані або в довільних кристаличних формах.

Таким чином зникли в хемичної теорії фази та загублено була можливість зрозуміти основи аналітичної хемичної праці, хоч в инших напрямках - навпаки уможливлений був поступ хемії.

Чисті річевини /без огляду на фази/ були розділені на первні й сполучення й на них була вибудована нова синтетична теорія.

Однак очевидне, що придержуючись лише основних понять "первень і сполучення", не можливо дійти до теорії хемичного розкладу річевин в більшости невідомого складу.

Тут обовязково треба йти инпим шляхом.

Та в обмеженому обсягу цієї книги неможливо викласти докладно хемію фаз. Хто бажає познайомитися з нею ближче, - хай студіює працю, яка про неї була видана*). В цій самій статті висвітлені найголовніші думки й де-які найважливіші виводи.

---

*) Chemie fází. Napsal prof. Fr. Wald. Vydala Česká Akademie Věd a Umění. /1918/.

Вальд дійшов до переконання, що хемічний аналіз речовин, в більшости невідомого складу, грунтується на взаємодіянні різних фаз.

Фази є фактично тіла, що по двоє стикаються в площі, по три - в лініях, по чотирьох - лише в точках.

З цього Вальд робить висновок, що в дійсности найпростіші реакції можуть відбуватися тільки на дотичних площах 2-х фаз: коли б в дотичних площах не відбувалася жадної реакції, то все таки вона відбулася б в просторі дотику або й в точці дотику й відбулася б тут в швидкість ∞ або в ∞^2 разів скорше, бо лінія й точка в ∞ й ∞^2 разів менші ніж площа.

Звідси Вальд вважає всі реакції між фазами реакціями двох - фазовими.

Загальний типом хемічної реакції є взаємочинність двох фаз, що дає два висліднх продукти, які є лише варіаціями обох даних фаз.

Таким способом ми дійдемо до загального хемічного рівняння, в якому обидві попередні фази є якістно змінні; але якість і тягар висліднх продуктів є змінним в меншій мірі ніж якість вихідних речовин та їх довільне тягарезе відношення.

В цьому виявляється певна межа змінности фаз; в найпростішому випадку якість та відносна кількість одніої утвореної фази не залежить на відношенні вихідних продуктів, і утворену фазу можна назвати хемічно насиченою.

Як що ми маємо, наприклад, три фази, то маємо і три подвійні фази й можемо перевести три реакції; при чотирьох фазах маємо $(4_2) = 6$ [1] фазових двійок і можемо перевести найвище шість двохфазових реакцій.

Але порядок у якому фазові двійки вводяться в реакції є дуже змінним. /Наприклад 3! - разів або 6! - разів при 3-х, зглядно чотирьох фазах/.

Однак ми маємо право припускати, що висліднх продукти є по правилу однакові, хоч би й порядок реакції змінявся довільно.

З цього можна одержати повний перегляд можливих крайніх висліднх продуктів, та можна також одержати уяву про якістну різноманітність фаз взагалі.

Геометрично можна вообразити їх відтинками простої, рівносіжниками або трьохвимірними призмами /або чотирьохвимірними і т.д./.

Дійшовши таким чином /на вершках фаз/ до чистих речовин, побачимо що в більшости вони дають реакції простіші ніж звичайні фаріації фаз, наприклад, дають реакції в двома або з трьома членами, а саме,

---

[1] $(4_2) = \frac{4 \cdot 3}{1 \cdot 2} = 6$.

що з вихідного 4-х членного рівняння випадають де-які члени.

З якої будь чистої фази після реакції може не залишитися нічого /як що не взято надміру її/, або утвориться нова фаза, якої зовсім не брали. Очевидно, що таких спрощень рівнань реакцій є стільки, скільки їх потрібно для синтетичної теорії хемії.

Звідси з'ясовується скільки треба спрощень, щоб можливо було определити первень; разом з цим виявляється, що до чистих річевин стосується також Дальтонів закон простих відношень, а при доповненні передпосилок ми дійдемо також і до закона кратних відношень.

З остаточних висліджів Вальдових праць є важливим не й те, що з даних $n+1$ фаз можна одержати велику кількість первнів і сполучень, але найбільше $\left(\frac{n+1}{2}\right)+1$ первнів.

Звідси,- вистарчить почати хемичний дослід з малою кількістю річевин і зовсім не є потрібно починати з первнів.

Однак фази також не є складені з усіх можливих первнів та сполучень, які з даних $n+1$ фаз можна розкласти на $n+1$ первнів; але кожну з фаз розкладено на перші приблизні частково інші.

Ця нова теорія не є ще випрацьована в усіх своїх подробицях, але вона відкриває цілком новий шлях для наукового теоретичного й практичного досліджування.

З часом напевно дійде до того, що предметом хемичного дослідження будуть окремі фази, як цілі поняття.

Різні фази дістануть нові назви, з'ясується які первні з них можна одержати, а які - ні, далі - які сполучення є або не є варіяціями тих фаз, також буде відомо скільки потрібно різних хемичних операцій, щоб від даних звичайних варіяцій фаз дійти до цілком чистих висліджих продуктів.

Подібних питань є ще дуже багато, й відповіді на них сховані в інтервалі між первопочатком праць хемиків, що не знають не нічого про хемичну природу даних їм річевин, та між нашим знанням первнів, що з них тепер починає кожний підручник хемії, як з чогось отялого, відомого.

Сучасні погляди на склад та істоту матерії.

Резефордова Теорія. Модель Бора.

З'явища йонізації, радіоактивности, та з'окрема де-які прояви електричної енергії, /катодне й канальове проміння/ значно змінили наші поняття про матерію.

По Резефордовій теорії атом не є вже найменшим і найпростішим складником матерії, але сам в собі містить цілу систему сучасток, що в порівнянні навіть з незначними розмірами атома є дуже малі; атом складається з додатно зарядженого ядра та з від'ємно-заряджених електронів; ядро може мати заряди різної величини, а електрон лише один елементарний від'ємний заряд x).

Для заховання в атомі рівноваги необхідно, щоб кожному ядру відповідало стільки електронів, якільки ядро має додатніх одиниць електричности.

Уявляють, що електрони увесь час, без перерви кружляють у різних площах навколо ядер з дуже високою швидкістю руху. Між електронами й ядром атома існує вільний простір; відомо, що радіеве α - проміння проходить через атом.

Чому електрони, що кружляють навколо ядра не тратять на своїй швидкості, досі не з'ясовано. Коли б в атомі діяли лише сили електромагнетизму по законах електродінамики, то вже за дуже незначну частину секунди рух електронів мусів би припинитись, бо електрони були б притягнені до ядра й взаємно розрядилися.

Доводиться таким чином припустити, що в ядрах атомів або всюди їх існує якась енергія, що виріняє страту в швидкости руху і не допускає до взаємного розрядження ядра й електронів.

На підставі Редзефордової теорії сконструював р. 1913 данський вчений Нільс Бор модель атома.

Згідно з Бором електрони кружать по еліпсах або колах навкруги додатно зарядженого ядра так само, як планети довкола сонця.

Але причиною цього є не гравітація, як в планетарній системі, а осередня сила, що виявляється в притяганні додатньої і від'ємної електричности.

---

x/ Одним елементарним від'ємним зарядом зветься маса вільної від'ємної електричности з зарядом $= 1{,}59 \times 10^{-19}$ кулонів, що є границею подільности електричности й має назву елементарного електричного кванта.

Прим. Ред.

Найпростішим уявленням подібної малої планетарної системи є атом водня, що має ядро з одним зарядом, якому відповідає один електрон /рис.25/.

Були обраховані й розміри цих часточок. Ядро має луч порядку 10^{-12} см., а електрон складає коло $1/2000$ усього атому.

Іншу таку систему утворює атом гелія /рис.26/ він містить ядро, яке складається з двох додатніх зарядів; довкола ядра кружать в одній площі два електрони.

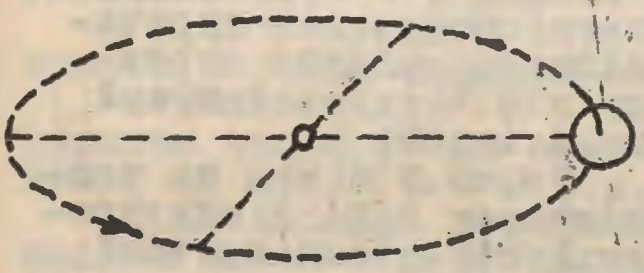


Рис. 25.

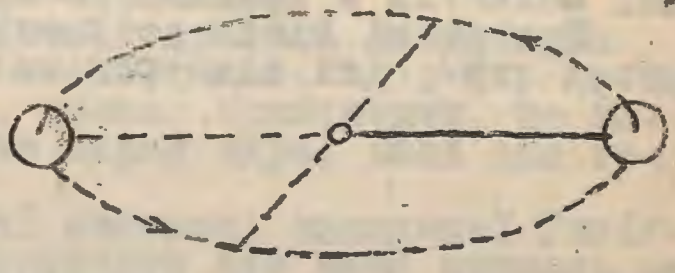


Рис. 26.

У невтрального атому літія довкола ядра кружать два стало сповні електрони у внутрішньому колі й один сповна слабше в колі зовнішньому /рис.27/.

Зі збільшенням зарядів ядра, а звідси й зі збільшенням електронів, відношення робляться дуже складними, через що моделі атомів, запропоновані різними авторами, не завжди подібні між собою.

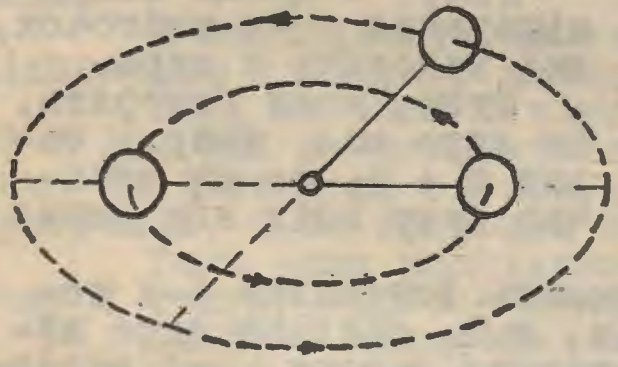


Рис. 27.

Так напр. Бор припускає, що від неона до хрома у внутрішньому кругі знаходиться 8 електронів, а Дебай приписує хрому лише 3 електрони. Про те вчені погоджуються на тому, що електрони, які кружляють по внутрішніх орбітах, зв'язані з ядром і взаємно між собою значно сильніше від електронів зовнішніх орбіт. На електронах зовнішніх орбіт як раз ґрунтується хемічна чинність атома.

Як що електрони металічного атома переходять до сфери атома иншого, напр. хлору або кисня, то заряджують його від'ємно, залишаючи металевий атом з додатнім зарядом, через що чинність обох електричностей зв'язує дані атоми.

Найпростіший випадок хемічного сполучення, а саме утворення молекули водня з атомів, можемо уявити собі по лебаю так:

Як що 2 водневі атоми наближаться один до одного, то кожний з обох електронів притягається не тільки ядром свого атома, але й ядром сусіднього атома; обидва додатні ядра при цьому відтягаються /відштовхуються/.

Одночасно обидва електрони притягаються, що кружляють по однонапрямних орбітах; обидві орбіти електронів зближаються швидче ніж ядра й нарешті зливаються в одну спільну орбіту, чим досягається утворення воднево молекули й хемічне сполучення H—H /рис.28/.

При атомі літія до хемичного сполучення спричиняється лише один електрон зовнішньої орбіти; через це літій одновалентний як і водень.

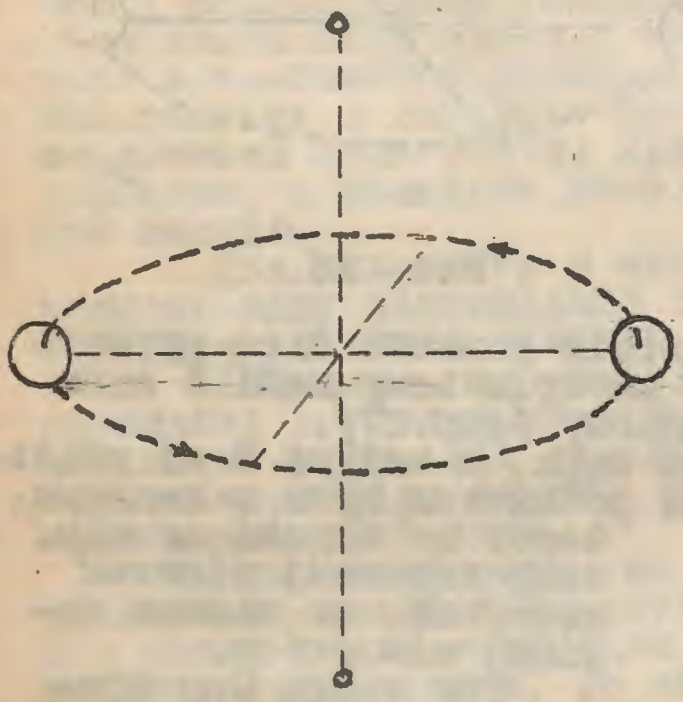


Рис. 28.

Берилій має на зовнішньому коні 2 електрони, а тому-двохвалентний, бор - 3 електрони - трьохвалентний, вуглець - 4 - чотирьохвалентний.

Додатний заряд ядра не означає, що ядро має виключно додатну електричність. Існують з'явища, що доводять існування від'ємної електричности в додатніх ядрах.

Напр. з'явище випромінювання β - часточок, які виходять з ядра.

Отже, коли говорять, що ядро має, напр., заряд = + 4, то це означає суму всіх від'ємних і додатних зарядів.

Так в ядрі гелія припускають існування 4-х додатних і 2-х від'ємних зарядів, т.т. гелієве ядро виявляє цілком /+ 4 - 2 =/ 2 додатних заряди, які вирівнюються двома електронами.

Дослідження ядер окремих первнів є одним з найтрудніших завдань фізичної хемії. Єдиним ключем до цих студій були досі радіоактивні з'явища й спектральний аналіз, про що буде сказано в дальших розділах.

Порядкові числа й порядкова система елементів.

В той час, як на електронах грунтуються зовнішні

властивости атома /напр. валентність первня й його спектр/,- ядра мають ще більше значіння, а саме: визначають масу атома та місце, яке він займає в системі елементів.

В наукових дослідах сучасної доби з'являється стремління усунути /залагодити/ різні недокладности періодичної системи, залежні від розміщення ізотопів, радіоактивних рядів, і таких первнів як кобальт і нікель, йод і телур, арґон і калій, для яких атомова вага не відповідає місце в системі. Тому замість "атомового тягару" провадиться т.з. "порядкове число" /атомове число, номер місця системи/.

Зазначивши в періодичній системі Менделєєва кожний первень порядковим числом, ц.т. H = 1, He 2, Li = 3 і т.д. до U = 92, можемо припустити, що порядкове число точно означає заряд ядра, який для гелія = 2, літія = 3 - т.д.

З таблиці порядкової системи, складеної Геніґшмідом видно в якій послідовности йде один первень за другим /див. таб. на 227 стор./.

Перш за все звертає увагу, що заряд первня з меншим атомовим тягарем відповідає майже половинному атомовому числу.

Але для первнів тяжких, де атомова модель є досить складною, атомові числа відхиляються від подвійного порядкового числа вже більше.

Зазначене відхилення виявляє певну залежність від порядкового числа; значіння його цілком з'ясується тоді, коли буде складено атомові моделі решти первнів.

В періодичній системі первень займає місце, що відповідає кількости зарядів в ядрі атома x).

Тоді кобальт і нікель матимуть порядкові числа 27 і 28, так як вони містяться в періодичній системі, хоча їхні атомові тягарі дають підставу для зворотньої нумерації, ц.т. в місцем нікеля перед кобальтом.

Така сама послідовність виправдується і для йоду й телуру, арґона й калія.

Далі, з наведеної таблиці видно скільки й яких саме первнів досі ще не відкрито.

Між церієм і танталом міститься група рідкісних земель, остільки подібних своїми властивостями, що в системі Менделєєва не було певности в їхньому розміщенні, а через це не можливо було визначити вільні місця для нових, невідомих ще первнів.

З порядкового числа церія - 58 й танталу - 73 випливає висновок, що між ними мусить бути ще 14 місць

---

x) Згідно з гипотезою ф.д. Брука /1913/ додатний заряд ядра, зазначений в елементарних квантах = порядковому числу елемента.

Прим. Ред.

для перших, з яких відомо лише 12 й залишається 2 невідомих, з властивостями рідкісних земель. Можливо, що один з них є туллій II.

Крім того в системі не має ще двох гомологів манґалу, одного - йоду й цезія.

Порядкові числа перевірені фізиком Мозелєм, який вимірює рентґеновські спектри різних первнів і довів, що довжина хвиль первнів знаходиться в залежності від порядкових чисел, але не від величини атомових тягарів.

Зв'язок між порядковими числами й радіоактивністю.

Радіоактивне промінювання походить з ядер, й енергія, потрібна для емісії різних родів проміння, в кождому разі не є малою.

Відомо, що 1 ґрам радія виділяє за годину 132 калорії. При цьому ядра радієвих атомів роспадаються й переходять в атоми інші, з меншою кількістю енергії.

Додатні й від'ємні часточки, що вилучаються у формі так званого α - й β - проміння, відіймають від ядра атому додатні або від'ємні заряди.

Змінені таким способом ядра стають основою нових хемичних індівідуумів й так повстають ряди радіоактивних первнів /стори. 225/.

Редєфордові пощастило довести /1909/ що α - частки радія мають подвійний додатний заряд, ц.т. уявляють гелієві ядра.

Звідси,- від роспаду радієвого атому повстає гелій і новий первень, ядро якого більше на + 2 заряді /емянація радія або первень Нітон - Nt /.

Ми вже завважили, що порядкові числа визначають не лише місце первня в періодичній системі, але також і додатний заряд ядра. Тоді утворена в процесі промінювання радієва емянація, що має на + 2 заряди менше ніж радій, мусить стояти в системі на 2 місця перед радієм.

І дійсно, атомова вага й хемичні властивости емянації відповідають її порядковому числу. Атомовий тягар II /226 - 4 = 222/ на 4 одиниці менше радієвого, а по своїх властивостях вона стоїть на дві групи ліворуч від радія. Це й є закон, висловлений загально для всіх радіоактивних первнів, утворених промінюванням α - часточок /див. стори. 224/.

Які ж наслідки дає випромінювання β - часточок?

β - часточки є носіями від'ємного заряду, ц.

т. с електронами.

Від страти електрона ядро отратить один від'ємний заряд, чи - инакше - набуде один заряд додатний, ц.т. первень, утворений від променювання β - часточки матиме порядкове число на одиницю більше, а це значить, що в періодичній системі він посунеться до слідуючої групи праворуч.

З огляду на незначну масу електрона, що рівняється /біля 1/2000 маси атому водня/ β - променювання майже не змінює маси первня.

Звідси ясно яку велику вагу має росташування первнів по їх порядкових числах. В той час як атомовий тягар радіоактивного первня не змінюється від променювання, хоч новоутворені первні є різними, - їхне порядкове число означує їх місце цілком точне.

Означений закон наведено вже на стор. 224; пояснюємо його доповненням, що крім переміщення до вищої групи після β - променювання в первні не повстає вже дальших змін.

Таким способом з одного первня може утворитися два нових, що мають однаковий атомовий тягар і називаються ізотопами.

Теорія будови атомів з'ясовує також причини неможливости хемічно розділити групи первнів з тотожньою чи прибливно-однаковою атомовою вагою /плеяди/.-

Хемічні властивости і основа спектрів звязані з сферою атомів, з ділянкою орбіт електронів.

При однакових ядрах двох первнів, число валентних електронів їх атомів буде також однаковим.

Тому їхній спектр, валентність й инші хемічні й фізичні властивости будуть дуже подібні, або й цілком тотожні.

Подібних первнів не можливо розділити звичайними хемічними й фізичними методами, бо вони вподі не відріжняються й Рентґеновим спектром.

Лише останніми часами досягнули певних успіхів т.з. фракціонованою діфузією або каналовими променями /Річардс, Астон, Томсон/.

Метод грунтується на неоднаковому відхиленню каналового проміння електричним і магнетним полем для різних первнів.

Описаним способом Е. Астон і Томсон відділили метанеон від неону, й відкрили, що навіть хлор складається з плеяди ізотопів.

Дослідження радіоактивних первнів з'ясувало не тільки ґенезіс і будову атомів, але привело до розкладу /поділу/ атома азоту /див. далі "Сталість первнів"/ вказавши цим шлях до розкладу всіх инших первнів

Дослідження будови атомів і кристалів.

Спектри, що досі були дуже цінним помічним засобом для аналізу речовин та їхніх сполучень, стали тепер вихідним пунктом для дослідження будови атомів взагалі.

З'явища, зв'язані з відомим спектром залежать від сфери атома, ц.т. від електронів.

Означене твердження грунтується на тій підставі, що речі одної групи/однакової валентности, а значить й однакової кількости зовнішніх електронів/ мають аналогічну будову спектрів хоч їхні ядра й атомові числа різні; для таких речовин існує аналогія в розміщенні зовнішніх електронів, від яких і залежить видимий спектр.

В звичайних спектрах газів було знайдено певні групи ліній т.зв. серії, що їх довжина хвиль відповідає точним математичним рівнянням /Рідберґ, Бальмер/; як самі серії так інтенсивність окремих ліній зв'язані певною залежністю.

Зазначені закономірности дають змогу вирахувати як енергію й напруження, потрібні для проміняння світла з певною довжиною хвилі так і орбіти, по яких електрони кружляють довкола ядер. Зрідка, утворення спектрів вважаємо результатом переміщення електрону з одної орбіти на другу /иншу/.

Енергія, що виділяється при зміні електроном орбіти дає світляне з'явище /емісійний спектр/.

Але, коли при зміні орбіти електрона енергія - навпаки - поглинається, то повстає й поглинання світла /абсорбційний спектр/; в цьому випадку електрон знову повертає до попередньої орбіти.

Крім спектрів звичайних для дальших досвідів мало величезну вагу дослідження Рентґенових спектрів.

При досвідах з Рентґеновим спектром спробний первень вміщується, як антікатод x) приладу.

Катодове проміння, влучаючи на антікатод, викликає тут характерне для даного первня проміняння, що дає лінійний спектр з промінями певної довжини хвиль.

Чим вища атомова вага /порядкове число/ первня, тим коротша довжина хвилі, ц.т. кількість коливань проміння збільшується в міру зростання порядкового числа.

Рентґенові спектри навіть речовин одної групи

---

x/ Антікатодом називається платинова плиточка, яка поставлена проти катода так, щоб на ній концентрувалося катодове проміння.

вже не подібні між собою, як спектри звичайні; тому вони і не можуть походити від сфери зовнішніх електронів. Походження їх треба відносити до атомового ядра, чи до його найближчого оточення. Звідси надзвичайне велике значіння рентґенових спектрів при дослідженнях атомових моделів.

Рентґенове проміння і спектр розкрило нам будову кристалів, з'ясувавши, що кристали є велитенські молекули, збудовані з атомів або з йонів.

Рис. 29 дає структуру кристала NaCl. Ми бачимо атоми хлору й натрія, розміщені поперемінно на ґранях кубиків. /Білі кружки - атоми Na, чорні - Cl

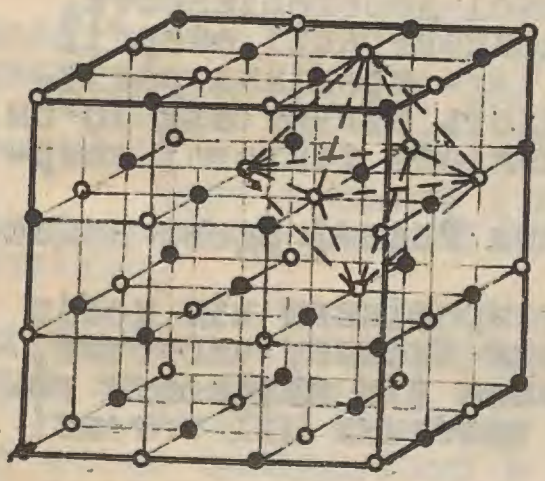


Рис. 29.

Кальціумкарбонат складається з атому кальція й йону $CO_3^{''}$. Група CO_3 в свою чергу складається з центрально положеного вугля, навколо якого зосереджено 3 атоми кисня. Понеже атом кальція менший ніж йон CO_3, то замість кубичної постає коса форма, відома з клинуватих кристалів ісляндського шпату.

Збудований таким чином кристал утворює певну оптичну сітку з дуже малими отворами. Лауе вжив її для виміру довжини хвиль Рентґенових спектрів, бо всяка інша сітка, виготовлена штучно відомими нам механичними засобами є занадто велика для надзвичайно малої довжини означених хвиль.

Завдяки цьому Рентґенове проміння дуже прислужилося науці. З'ясовано напр., що окремі атоми в кристалі виявляють ознаки йонів хоч би кристал був твердим /Дебай і Шерер/.

Далі було досліджено будову діяманту, що блискуче підтвердило теорію про тетраедричну структуру сполучень вугля, як вона уявляється в масному ряді органичної хемії.

Для ґрафіту було встановлено шостикутну будову, при чому 2 шостикутника, що лежать один над одним, сполучені на верхах. Звідси, ґрафіт до якоїсь міри є прототипом циклічних сполучень.

Аморфний вуголь в основі своїй аналоґичний ґрафітові; це - властиво ґрафіт мікрокристаличної структури.

Стаціонарні перерви.

Атоми первнів /не рахуючи радіоактивних/ є практично незмінні, й спроби їхнього розкладу або утворен-

ня з инших матерій відомими досі звичайними фізично-хемичними методами, терпіли невдачу.

Не пощастило крім того й у радіоактивних первнів вплинути на розклад їх та промінювання жадними відомими нам засобами, як напр. дуже високою чи низькою температурою або електричною енергією.

Однак вираховано, що коли б ми бажали перевести первні, які самі по собі не роспадаються, напр. срібло, в инші, то мусіли б вжити 100.000 разів вищої температури й електричного напруження, ніж це можливо в сучасну добу.

Але як би й це було можливо, то видатки переведення, напр. міді в золото, в багато разів перевищували б вартість штучно утвореної дорогоцінности.

Але можливість великої концентрації енергії не виключена, про що свідчить α - проміння радіоактивних первнів, яке має швидкість більшу ніж 10^9 см. за секунду й виділяє велику кількість теплової енергії.

За допомогою α - проміння Редзефордові пощастило розбити ядро азоту.

Точними досвідами з α - промінням він довів що азот під ударами α - проміння висилає часточки, швидкість яких була значно більшою від швидкости гелієвих атомів; встановлено, що часточки ці тотожні атомам водня.

Р. 1911 Редзефорд переводив досвіди з α -промінням /гелієве ядро/ й спостеріґав, як вони проходять через матерію. З досліджених з'явищ він зробив висновок, що в порівнанні з цілим атомом ядро повинні мати дуже незначний обсяг. α - часточка є сотільки малою, що пролітає через атом без якого ушкодження, ц.т. проходить між ядром і електронами. Але, як що α - часточка віткнеться з ядром, ц.т. коли гелієве ядро / α - часточка/ зустріне і вдариться в ядро иншого атома, напр. водня /так було при досвідах Редзефорда/, то передасть йому певну швидкість.

Гелієве ядро має в чотири рази більшу масу ніж ядро водня, а тому й швидкість водневого ядра буде в 4 рази більша й тому летіти воно мусить в 4 рази швидче ніж α - часточки. Водневі часточки, або як вони звуться H - часточки, повинні були б мати почвірну проникливість в порівнанню до α - проміння.

Зазначені теоретичні міркування були підтверджені р. 1914, а водневі часточки спостережено після в таких річевинах, які взагалі не містять водня.

Досліджуючи це цікаве явище Редзефорд спостеріг, що й радієва еманація висилає водневі часточки з великою проникливістю, або, як кажуть, з великим добігом.

Не залишалося иншого пояснення, як те що вони походять повітря, а саме з азоту. Дійсно, при дальших

працях в оточенні чистого азоту було досягнено значно кращих результатів.

Коли ж пізніше цілком подібні досвіди з вуглем і киснем дали від'ємний результат, то цим стверджено, що атоми їх не містять водневих часточок.

З атомових тягарів вугля, кисня й азоту, та з вище наведених теорій будови атомів, легко зрозуміти наступні висновки.

Кисень з атомовим тягарем 16 та вуглець з атомовим тягарем 12 складаються лише із ядер з масою = 4 /кисень з 4-х, а вуглець з 3-х/, що дає 4x4=16 і 3x4=12; точні величини атомових тягарів кисня і вугля.

Азот, що має атомовий тягар 14, не може мати в складі лише гелієвих ядер, а складається з 3-х гелієвих ядер /3 x 4 = 12/ і з двох ядер водневих з масою = 1 /звідси 12 + 2 = 14/, бо ми не знаємо первня з масою = 2.

Ядро з масою 1 має лише водень, а тому з азоту можна вибити водневі часточки, а з кисня й вугля неможливо.

Так, нарешті стверджується давня гипотеза англійського лікаря Проута, що атоми різних первнів можуть бути складені з атомів водня.

Розкладом атому азоту було не тільки доведено, що атоми складаються з дуже малих часточок але й вперше було практично переведено розклад атома й первня.

Хоч зазначений розклад досі є одиноким з'явищем проте цілком можливо, що описаним способом пощастить розкласти як не всі, то більшість первнів, користуючись чинністю α-, β- і γ- часточок, або й Рентгенового проміння.

Фізик Ленц доводить, що й ядро атома гелія складається з 4-х водневих ядер.

З огляду на сучасні вищеописані досвіди повстає питання, чи можна ще притримуватися старих понять про атом і первень, коли вже порушена їхня неподільність й незмінність.

Сучасними хемичними реакціями можемо виробити зі складніших річевин - простіші /індівіди/, від яких фізичними й хемичними методами можемо прийти до так званих основних річевин /річевини нижчого порядку в порівнанні з першими річевинами порядку вищого/.

А для того, щобуможливити практичну й систематичну класіфікацію річевин, необхідно залишити поняття "первень", не дивлячись на те, що первні можуть бути розкладені ще на простіші, ц.т. на річевини ще нижчого порядку.

Через це ми поки що змушені при наших класіфікаціях притримуватися назви первнів, бо жадними реагентами, й досі нам приступними термичними та електричними силами, ми не можемо їх розкласти.

Навіть при найсильніших вибухах, напр. громучого газу або азіду срібла, не було спостережено найме-

ного порушення первнів.

Також і при температурі 6000 - 12000°, яка панує на небесних тілах, такої не можна було спостерегти слідів розкладу тих первнів, з яких вони складаються.

І тому й атоми первнів можна рахувати за найменші частечки матерії, поки що неподільні*).

---

*) Проф. А. Берхенгейм, зауваживши, що в сучасному природознавстві наукове поняття атому зовсім відрізняється від філософського розуміння цього терміна, говорить: "Ми повинні з'ясувати собі, що, коли говорять про атоми елементарних тіл, то поняття атом є тотожнім поняттю індівідуум. Індівідуумом ми називаємо ціле, що володіє певними ознаками і не надається до відділення від нього якихось частин. Поняттю індівідуум ми протиставимо поняття аґґреґату чи скупчення індівідуумів і обом зазначеним поняттям - поняття оточення /в якому проходять всі зміни індівідуумів та їх аґґреґатів/....

Тепер легко пояснити, як саме вважати атом елементарного тіла за неподільний і "нерозкладний"; він не поділяється і не розкладається, як ціле. Коли ми зуміємо його поділити, відірвати від нього частину, він перестане бути таким індівідуумом, яким був раніш.

Але ми до останнього часу не навчилось, ми не вміємо дробити атомів елементарних тіл, хоч і давно вже було з'ясовано, що фізичний атом є складною системою з певною внутрішньою структурою".....

Проф. А.М. Берхенгейм. Основи теоретической химии. М. 1922. Стор. 18.

Прим. Ред.

ТАБЛИЦЯ АТОМОВИХ ТЯГАРІВ.

Первні	Симв	Ат. тяг.	Первні	Симв	Ат. тяг.
Азот	N	14.008	Мідь	Cu	63.57
Алюмін	Al	27.1	Молібден	Mo	96.0
Антімон	Sb	120.2	Натрій	Na	23.00
Аргон	Ar	39.9	Неодім	Nd	144.3
Арсен	As	74.96	Неон	Ne	20.2
Барій	Ba	137.37	Нікель	Ni	58.68
Берилій	Be	9.1	Ніоб	Nb	93.5
Бісмут	Bi	208.0	Нітон	Nt	222.4
Бор	B	10.9	Оливо	Pb	207.20
Бром	Br	79.92	Осмій	Os	190.9
Ванадій	V	51.0	Паляадій	Pd	106.7
Водень	H	1.008	Платина	Pt	195.2
Вольфрам	W	184.0	Празеодім	Pr	140.9
Вуголь	C	12.005	Радій	Ra	226.4
Гелій	He	4.00	Родій	Rh	102.9
Гольмій	Ho	163.5	Ртуть	Hg	200.6
Гадоліній	Gd	157.3	Рубідій	Rb	85.46
Галлій	Ga	70.1	Рутеній	Ru	101.7
Германій	Ge	72.5	Самарій	Sm	150.4
Діспрозій	Dy	162.5	Селен	Se	79.2
Ербій	Er	167.7	Сіліцій	Si	28.3
Европій	Eu	152.0	Сірка	S	30.06
Залізо	Fe	55.84	Скандій	Sc	45.1
Золото	Au	197.2	Срібло	Ag	107.88
Індій	In	114.8	Стронцій	Sr	87.63
Ірідій	Ir	193.1	Таллій	Tl	204.0
Ітербій	Yb	173.5	Тантал	Ta	181.5
Ітрій	Y	89.33	Телур	Te	127.5
Йод	J	126.92	Тербій	Tb	159.2
Кадмій	Cd	112.40	Титан	Ti	48.1
Калій	K	39.10	Торій	Th	232.15
Кальцій	Ca	40.07	Туллій	Tu	168.5
Кисень	O	16.00	Уран	U	238.2
Кобальт	Co	58.97	Флюор	F	19.0
Колумбій	Cb	93.1	Фосфор	P	31.04
Криптон	Kr	82.92	Хлор	Cl	35.46
Ксенон	X	130.2	Хром	Cr	52.0
Літій	Li	6.94	Цезій	Cs	132.81
Лютецій	Lu	175.00	Церій	Ce	140.25
Лянтан	La	139.0	Цина	Sn	118.7
Магній	Mg	24.32	Цінк	Zn	65.37
Манган	Mn	54.93	Цірком	Zr	90.6

~Зміст.~

	Стори.
Від Редактора	I
Передмова до першого Видання	
" " " другого "	
Історичний розвій хемії	I
Обсяг та розділи хемії	4
Основа матеріяльної зміни тіл	5
Основні закони хемичних реакцій . . .	6
Атомістично-молекулярна теорія . . .	9
Стани тіл та їх зміни	I2
Теплова енергія, вимір тепла, молекулярний рух	I5
Визначення молекулярної ваги	I8
Методи встановлення атомових чисел. .	20
Хемичні газові закони	21
Типи сполучень, сполятво та валентність, наука про координацію . . .	23
Класифікація первиів	25
Хемична термінологія	27
МЕТАЛОЇДИ. Основні гази. Кисень . . .	29
Каталіз	32
Горіння	33
Озон	35
Водень	36

Вода 42

Закон вічности матерії. Реакції односпрямні, зворотні й здружені. 49

Пероксід водня 51

Азот 53

Сполучення азоту з киснем і воднем . . . 54

Нітрозубоксід 55

Нітрозилова /гіпонітрітна/ кислота . . . 55

Нітроксід 56

Нітротриоксід 57

Нітрітна кислота 57

Нітродіоксід 58

Нітропентоксід 59

Нітратна /азотна/ кислота 59

Пероксід азоту 63

Азідна /азотоводнева/ кислота /азоімід/ 63

Гідразін або діамід 64

Амоняк 64

Гідроксіламін 68

Кислоти, основи, солі. 68

Електролітична дісоціація. Електроліз. . 71

Гідроліз 76

Нейтралізація кислот і основ 78

Сила кислот і основ 79

II. ГРУПА ІНЕРТНИХ ГАЗІВ. Гелій, аргон, неон, косенон, криптон 81

Повітря 82

Евдіометричні методи. 85

III. ГРУПА СІРКИ. Сірка, селен, телур. Сірка 86
Сполучення сірки з киснем і воднем . . 88
Сульфодіоксід, сульфітна кислота . . . 89
Гідросульфітна й сульфоксилова кислоти 90
Сульфотріоксід 91
Сульфатна кислота 91
Персульфатна кислота 97
Сульфомонопероксикислота /кислота Каро/ 98
Тіосульфатна кислота 99
Дісульфотріоксід 100
Політіонові кислоти 100
Сірководень 101
Сірка й галогени 103
Сірка й азот 103
Селен 104
Телур 105
IV. ГРУПА ГАЛОГЕНІВ. Хлор 105
Хлороводень 107
Оксіди та оксикислоти хлору 109
Хлороксід 109
Гіпохлоритна кислота 109
Хлордіоксід 110
Хлоритна кислота 111
Хлоратна кислота 111
Хлоргептоксід 112
Перхлоратна кислота 112

Хлорнітрід 113
Бром 114
Броводенъ 115
Кисневі сполученія брому 115
Йод 116
Йодоводенъ 117
Кисневі сполученія йоду 118
Йоднітрід, йодавід 119
Флюор 119
Флюороводенъ 119
У. ГРУПА ФОСФОРУ. фосфор, арсен, антимон. фосфор 120
Оксіди й окоікислоти фосфору 123
Гипофосфітна кислота 124
Фосфітна кислота 124
Гипофосфатна кислота 124
Фосфорпентоксід 125
Ортофосфатна кислота 125
Пірофосфатна кислота 126
Метафосфатна кислота 126
Сполученія фосфору з воднем 127
Сполученія фосфору з галоґенами, сіркою й азотом 127
Арсен 128
Оксіди й кислоти арсену 128
Арсентріоксід 129
Арсенпентоксід 129
Ортоарсенатна кислота 130

Арсеноводень 130
Сполучення сірки з арсеном 132
Арсендісульфід 132
Арсентрісульфід 133
Арсенпентасульфід 133
Арсен і галогени 134
Антімон 134
Сполучення антімону з киснем 135
Антімонтріоксід 135
Антімонтетроксід 135
Антімонпентоксід 136
Антімоноводень 136
Сполучення антімону з сіркою. Антімонтрісульфід 137
Антімонтетрасульфід 137
Антімонпентасульфід 137
Сполучення антімону з галогенами . . . 138
УІ. ГРУПА ВУГЛЯ. Бор, вуглець, силіцій, германій. Бор 139
Вороксід 139
Боратна кислота 140
Боронітрід 141
Бор і галогени 141
Бор і сірка 141
Борокарбіди 141
Вуглець 142
Карбонімоноксід 144
Карбонідіоксід 145

Прилади для охолоджування 149
Карбоніумдісульфід 149
Карбонільсульфід 150
Тетрахлорметан 150
Карбонільхлорід 151
Вуглець і азот 151
Ціановодень 151
Ціанатна кислота 152
Тіоціанатна кислота 153
Газовий опал і освітлення 153
Силіцій 155
та силікатні кислоти 156
Моносилан 158
Карбід силіція 158
Силіцій і азот 159
Силіцій і сірка 159
Силіцій і галоґени 159
Фторосилікатна кислота 160
Германій 160
Діаліз, кристалоїди, колоїди 161
Поліморфія, ізоморфія 164
Дісоціація, полімеризація 165
Швидкість реакції, закон чинности мас. 167
Хемічна рівновага 168
Дібсове правило фаз. Система, фаза, складник 171
Оксідація і редукція 172
Оксідація 173

Редукція 176

Метали 179

I ГРУПА ПЕРІОДИЧНОЇ СИСТЕМИ

Лужні метали. Натрій, калій, рубідій, цезій 180

Натрій 181

Калій 187

Рубідій, цезій 192

Літій 192

Амоній 192

ТЯЖКІ МЕТАЛИ I-Ї ГРУПИ ПЕРІОДИЧНОЇ СИСТЕМИ Мідь, срібло, золото 195

Мідь 195

Купросполучення 197

Купрісполучення 198

Срібло 201

Золото 204

Ауросполучення 205

Аурісполучення 205

II ГРУПА ЛУГОВАТО-ЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ: Берилій магній, кальцій стронцій, барій, радій 206

Магній 206

Кальцій 209

Вапно 215

Цементи 216

Фосфатні угноєння 217

Стронцій 220
Радій 222
Радіоактивні тіла. Емманації. 223
Берилій 227
ТЯЖКІ МЕТАЛИ II-ї ГРУПИ ПЕРІОДИЧНОЇ СИСТЕМИ. Цінк, кадмій, ртуть . . . 228
Цінк 228
Кадмій 230
Ртуть 231
Меркуросполучення 232
Меркурісполучення 232
МЕТАЛИ III-ї ГРУПИ ПЕРІОДИЧНОЇ СИСТЕМИ. Земельні метали 234
Алюміній 234
Амфотерні електроліти. 240
Рідкосні елементи 241
Церій 241
Торій 242
Ґалляй 243
Індій 243
Талляй 243
МЕТАЛИ IV-ї ГРУПИ ПЕРІОДИЧНОЇ СИСТЕМИ.
Цина й олово 244
Цина 245
Станносполучення 246
Станнісполучення 246

Олово 247
Плюмбосполучення 249
Плюмбіполучення 251
Тітан 252
Цірконій 253

МЕТАЛИ У-Ї ГРУПИ ПЕРІОДИЧНОЇ СИСТЕМИ

Ванадій, ніобій, тантал, бісмут . . . 254
Ванадій 255
Ніобій 255
Тантал 256
Бісмут 256

МЕТАЛИ У І-Ї ГРУПИ ПЕРІОДИЧНОЇ СИСТАМИ.

Хром, молібден, вольфрам, уран . . . 258
Хром 258
Хромосполучення 258
Хромісполучення 259
Сполучення шестивалентного хрому . . 260
Молібден 261
Вольфрам 263
Уран 264
У ІІ ГРУПА. Манґан 265
Манґаносполучення 265
Манґанісполучення 265
Сполучення 4-х валентного манґану . . . 265

Сполучення нікелю й двовалентного мангану 267

УІІІ ГРУПА Залізо, нікель, кобальт 269

Залізо 269

Ферросполучення 275

Феррісполучення 276

Комплексні сполучення заліза 278

Комплексні й подвійні соли 279

Нікель 282

Кобальт 284

Кобальтамінові сполучення 286

Платинові метали. Платина 287

Іридій 289

Радій 290

Рутеній 290

Осмій 291

Паладій 291

ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА ЕЛЕМЕНТІВ.

Вальдова теорія хемичного роскладу річовин 297

Сучасні погляди на склад та істоту матерій 308

Порядкові числа й порядкова система елементів 308

Звязок між порядковими числами й радіоактивністю 311

Спектри яко засіб досліджения будови атомів і кристалів . . 313

Сучасні погляди на будову матерії. . 315

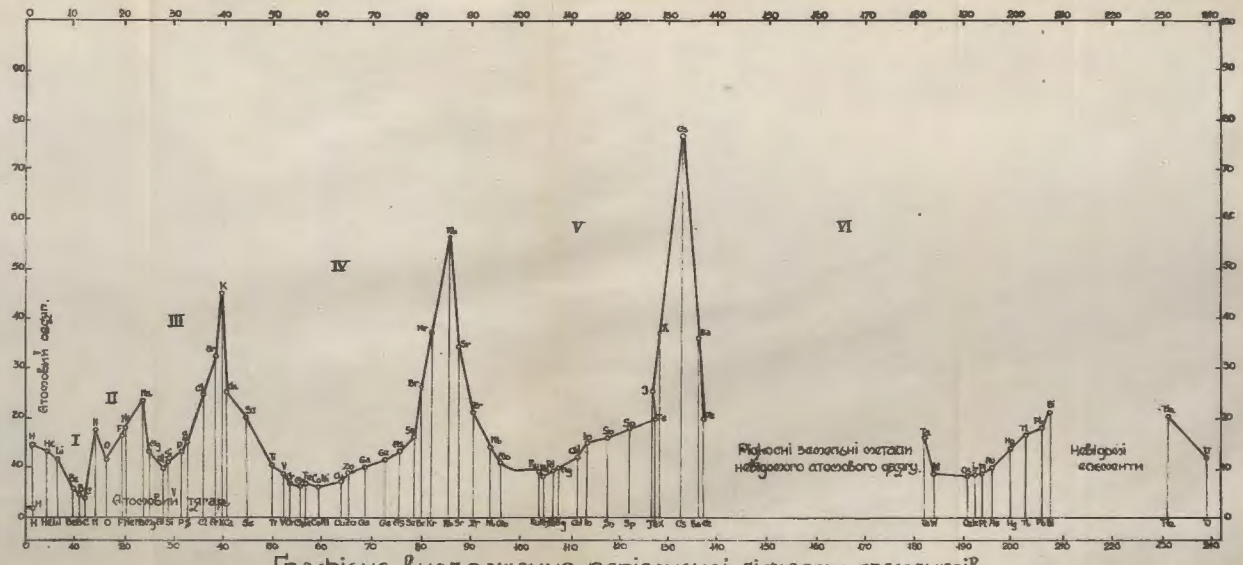
Зміст Помилки.

Errata.

Стор.	Рядок	Надруковано:	Треба:
10	27 згори	1 : 15,58	1 : 15,88
19	8 знизу	Молекулярна кількість	Молекулярні кількости
22	4 " "	2 літра	½ літра
23	6 " "	PH	PH_3
24	23 згори	чи C''	чи C'''
31	3 " "	$CaOCl_2+H_2O=CaCl_2+O_2+H_2O$	$CaOCl_2+H_2O_2=CaCl_2+O_2+H_2O$
31	16 " "	$CaO_2Cl_2+Na_2O_2+H_2O=$	$CaOCl_2+Na_2O_2+H_2O=$
40	2 знизу	Водень може	Водень можна
45	16 "	молекулах води	(m-1) молекулах води
53	1 згори	феррохлориду	ферріхлориду
53	2 " "	феррохлориду	ферріхлориду
58	1 знизу	1) $2NaO_2+H_2O=HNO_3+HNO_2$	1) $2NO_2+H_2O=HNO_3+HNO_2$
60	12 згори	$NaNO_3+NHSO_4=$	$NaNO_3+NaHSO_4=$
64	10 "	редукції нітратної	редукції нітрозіловоі
64	14 знизу	$HN_2\cdot NHNa$	$H_2N\cdot NHNa$
66	11 "	$(NH_4)_2SO_4=N_2+2H_2O+SO_2$	$3(NH_4)_2SO_4=N_2+6H_2O+3SO_2+4NH_3$
80	3 згори	$C_3HO_2'+H^{\cdot}=$	$C_2H_3O_2'+H^{\cdot}=$
84	9 " "	Вайндольдових	Вайнгольдових
86	7 знизу	моноклинна -	моноклинна Sp ;
91	6 згори	при горінні	при пропіканні
91	18 знизу	$SO_3+H_2O=$	$SO_3+2H_2O=$
96	25 "	(SO_3+H_2O)	(SO_3+2H_2O)
99	7 "	$Na_2S_2O_3+J_2=$	$2Na_2S_2O_3+J_2=$
103	1 "	$=SO_2+3+4Cl.$	$=SO_2+3S+4HCl.$

105	7 згори	$BbTe$,	$PbTe$,
109	11 знизу	$2Cl + 2HgO =$	$2Cl_2 + 2HgO =$
110	3 згори	$Cl_2O + H_2O_2 =$	$Cl_2 + H_2O_2 =$
112	5 " "	при горінні	при пропіканні
111	3 " "	$= KCO_2 +$	$= KClO_2 +$
112	15 знизу	$4KClO_3 + 3KClO_4 +$	$4KClO_3 = 3KClO_4 +$
112	19 "	$2HClO_4 + H_2O =$	$2HClO_4 - H_2O =$
114	20 згори	$MgBr_2 + Cl =$	$MgBr_2 + Cl_2 =$
114	5 знизу	/ до 3,5% /	/ до 3.5% Br/
115	12 згори	впливаєм сульфатною	впливаєм концентр. сульфо-
116	19 "	натріумсульфатів	натріумсульфітів
119	15 "	CaF	CaF_2
124	12 "	$NaHPO_2$	NaH_2PO_2
128	3 "	BPr_3	PBr_3
130	19 знизу	$4AsH_3 + 6H_2O =$	$4AsH_3 + 6O_2 =$
130	23 "	горінні	пропіканні
133	5	As_2S_3	As_2S_5
139	7 "	B_4H_6	B_4H_{10}
139	11 "	Ca_2B_2	Ca_3B_2
145	21 "	$2CO_2 + O_2 =$	$2CO + O_2 =$
152	6 згори	концентрованою сульфатною	концентрованою солянною
154	4 знизу	$C_3H_3(OH)_3$	$C_3N_3(OH)_3$
155	14 "	амоніїї	алюміїї
159	3 "	$SiCl_2SiSiCl_3SH$	$SiCl_2S$ та $SiCl_3SH$
171	4 "	пара загусає	парафіна загусає
171	6 зверху	гетоленні	гомогенні
175	цілу	175 сторн. треба замісць	176 ст., а 176 замість 175
184	21 згори	$NaSO_4 \cdot 10H_2O$	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$
185	11 "	$NaHS$ одержуєтьсяя	Na_2S одержуєтьсяя
185	3 знизу	баронатрокальцуїт	боронатрокальцуїт

186	7 знизу	$Na_2SO + 4C =$	$Na_2SO_4 + 4C =$
189	7 " "	калійхлорат	калійхлорід
193	1 " "	$= 2NH_3 + 2SO_2 +$	$= 2NH_3 + SO_2 =$
196	6 " "	66% цинк	6,6% цинк
198	1 " "	$Cu(NH_3)_4(OH)_2$	$Cu(NH_3)_4 \cdot (OH)_2$
206	13 згори	Аурохлорід	Аурихлорід
208	16 знизу	$M(H_2PO_4)_2$	$Mg(H_2PO_4)_2$
214	9 згори	амонофосфат	а монофосфат
233	24 "	$Hg + H_2SO_4 =$	$Hg + 2H_2SO_4 =$
234	5 знизу	боксіт - $Al(OH)_3$	боксіт - $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$
254	8 "	талан	тантал
257	16 " "	$BiO_9 \cdot H_2O$	$BiO_2 \cdot H_2O$
269	4 " "	такої	тонкої
272	24 згори	топиться	-7.8, топиться
274	3 знизу	до 22% вугля	до 2.2% вугля
277	21 "	ферріпітрит - $Fe(NO_3)_2$	ферріпітріт - $Fe(NO_3)_3$
282	8 "	магнезичні	магнетичні
283	21 "	$(NiOH)_2$	$Ni(OH)_2$
285	7 "	соецуліит	соецуліит
286	21 згори	$K_2Ag[Co(NO_2)_6$	$K_2Ag[Co(NO_2)_6]$.



Графічне виображення періодичної системи елементів
/Д. Мейер/

Українське Видавниче Товариство при У.Г.А.

1. Проф. Шовгенів. **Водяне господарство на Україні**, 12 ст. . . . . 2·50
2. Проф. Іваницький. **Ліс і біологічні типи дерев. пород**, 17 ст. . . . . 3·20
3. Доц. Чередіїв. **Ботаника** (вичерп.) —·—
4. Доц. Тимошенко. **Економична географія**, 66 ст. . . . . 18·—
5. Пр. Шадлун. **Кристалографія** (вич.) —·—
6. Пр. Щербина. **Статистика**, 133 ст. . 25·20
7. Лєк. Іваненко. **Геом.** (вичерп.) . . —·—
10. Доц. Сокович. **Нарисна геом.**, 464 ст. 43·60
11. Б. І. **Таблиці до визначення дерев. рослин по листях**, 40 ст. . . . . 5·—
13. Лєк. Лисянський. **Фізика ч. І. (механика)** (вичерпано) . . . . . —·—
15. Пр. Шовгенів. **Аналіт. геом.**, 190 ст. 22·50
16. Пр. Іваницький. **Курс лісівництва ч. І.**, 60 ст. . . . . 7·—
18. Проф. Шереметинський. **Скотарство ч. І.**, 156 ст. . . . . 20·—
20. Доц. Гольдельман. **Народньогосп. політика**, 36 ст. . . . . 8·—
22. Чернявський. **Мінералогія (систематика)** (вичерпано) . . . . . —·—
25. Доц. Грабина. **Геодезія (Вступ)**, 35 ст. 8·—
26. Пр. Мицюк. **Історія пол. екон.**, 254 ст. 33·60
28. Проф. Іваницький. **Лісівництво ч. ІІ.**, 75 ст. . . . . 11·—
29. Лєк. Іваненко. **Тригонометрія** (вич.) —·—
30. Кіцера. **Підкарп. Україна**, 16 ст. . . 2·—
31. Лєк. Русова. **Підручник французької мови**, 360 ст. . . . . 24·40
32. Рейтер. **Ключ по мінералогії**, 85 ст. 7·—
33. Проф. Іваницький. **Таблиці до визначення дерев. пород**, 15 ст. . . 2·90
37. Доц. Комарецький. **Аналітична хемія ч. ІІ.** (вичерпано) . . . . . —·—
38. Лєк. Лисянський. **Фізика ч. ІІ.**, 120 ст. 24·25
39. Лєк. Вілінський. **Нар. геом.**, 288 ст. 25·10
40. Др. Левицький. **Теорія Українського письменства**, 61 ст. . . . . 7·—
41. Доц. Грабина. **Геодезія ч. І.**, 460 ст. 54·50
42. Лєк. Коваленко. **Курс діференц. рахунку**, 239 ст. . . . . 17·10
43. Доц. Тимошенко. **Вчення про світовий ринок** . . . . . —·—
44. Доц. Мартос. **Теорія кооп.** (друк.) —·—
45. Доц. Гольдельман. **Економика й політика промисловости** . . . . . 28·60
47. Доц. Фролов. **Хемічна технологія продуктів о.-г.** . . . . . 25·—
48. **Конопект по морфології рослин.** . . 9·45
49. **Термінольоґічний словник** (друк.) . —·—
50. Доц. Фролов. **Хемічна технологія води**, 320 ст. . . . . 23·—
51. Королів-Старий. **Повстання органичного життя на землі**, 100 ст. . 6·—
52. Проф. Щербина. **Земська статист.** 3·45
53. І. Б. **Таблиці до визначення насіння і сходів**, 13 ст. . . . . 2·—
54. Проф. Старосольський. **Держава і політичне право ч. І.** (друк.) . . —·—
55. Лєк. Лисянський. **Фізика ч. ІІІ. (тепло)**, 104 ст. . . . . 16·90
56. Проф. Шовгенів. **Гидравлика**, 216 ст. 17·40
57. Проф. Шадлун. **Мінералогія** (вич.) —·—
58. С. Романовський. **Repetitorium до інтегрального рахування** . . . . 12·70
59. Проф. Іваницький. **Лісівництво ч. ІІІ.**, 400 ст. . . . . 28·—
61. Проф. Мицюк. **Історія пол. екон. ч. ІІ.** 11·64
62. Лєк. Лисянський. **Термодінамика**, 133 ст. . . . . 12·16
63. **Урочні норми лісокультурних робот** . 12·—
64. І. Білий. **Гидростатика. — Задачи.** . 6·36
65. **Збірник нот укр. пісень**, 48 ст. . . . 15·—
67. Доц. Королів. **Тваринний організм** . 6·—
68. **Табл. до визнач. жуків до роду**, 36 ст. 6·50
69. Доц. Чередіїв. **Фізіологія рослин** —·—
70. Проф. Бородаєвський. **Історія кооперації** . . . . . —·—
71. В. Королів. **Записки по фізіології тварин**, 250 ст. . . . . 19·70
72. Доц. Коваленко. **Курс аналітичної геометрії в просторі** . . . . . —·—
73. Доц. Бич. **Самоврядування** (друк.) —·—
74. Доц. Коваленко. **Теоретична механика** (друкується) . . . . . —·—
75. Доц. Добриловський. **Фінансова наука** —·—
76. Доц Русов. **Зоологія (систематика)** 21·45
77. Лєк. Моралєвич. **Комерційна аритметика** (друкується) . . . . . —·—
78. Лєк. Романовський. **Діференц. рахування ч. І.** . . . . . 20·80
79. Доц. Королів. **Курс по зоології (органологія)** 12.80
80. Проф. Шереметинський. **Скотарство ч. ІІ. і ІІІ.** (друкується) . . . . —·—
81. Проф. Старосольський. **Держава і політич. право ч. ІІ.** (друк.) . . —·—
82. І. Гнойовий. **Записки по геології** . —·—
83. Доцент Лисянський. **Фізика ч. IV. (електрика)** . . . . . —·—
84. Доц. Грабина. **Геодезія ч. ІІ.** (друк.) —·—
85. Доц. Комарецький. **Аналітична хемія ч. І.** . . . . . —·—
87. Доц. Косюра. **Таксація і лісовлаштування** . . . . . —·—
89. Доц. Русов. **Порадник до збирання зоологічних колекцій** (друк.) . . —·—
90. Лєк. І. Івасюк. **Форми кооперативного рахівн.** (друкується) . . . . —·—
92. Пр. Форманек. **Неорганична хемія** (друкується) . . . . . —·—
93. Доц. Русов. **Курс ентомології** (друк.) —·—
94. Пр. Мицюк. **Аграрна політика** (др.) —·—
95. Інж. Труба. **Опір матер'ялів** (друк.) —·—
96. Доц. Тимошенко. **Будівельні матер'яли** (друкується) . . . . . —·—
97. Доц. Сокович. **Меліорація ч. І.** (др.) —·—
98. Проф. Лащенко. **Цівільне право** (др.) —·—
99. Доц. Сокович. **Меліорація ч. ІІ.** (др.) —·—
100. Доц. Чередіїв. **С.-Госп. насіннєзнавство** (друкується) . . . . . —·—

Книгарня Видавництва Č. S. R., m. Poděbrady.