

Д.И. Менделеев
ОСНОВЫ ХИМИИ
13-е изд. 1947 г.

Введение

(Воспроизв. тексты и иллюстрации 8 издания).

Сканирование и OCR: Т.И. Платонова
при участии студентов Тверского
государственного университета

Размещено в электронном архиве
Менделѣвiя
www.chem.msu.ru/rus/mendeleevia/
25.04.2009

ВВЕДЕНИЕ

Начав со времен Галилея (+ 1642) и Ньютона (+ 1727) быстро развиваться, изучение [1] внешнего мира выделило химию, как особую отрасль естествознания, не только вследствие умножения числа наблюдений и опытов, относящихся до превращения веществ, но и потому особенно, что сверх тяготения, сцепления, теплоты, света и электричества, стало необходимым признавать во всех малейших частях всяких веществ и тел природы особые внутренние силы, явно девствующие при превращениях одних веществ в другие, а в обычных условиях сокрытые и потому прямо не сознаваемые и долго не признававшиеся. Ближайший предмет химии составляет изучение однородных веществ [2], из сложения которых составлены все тела мира, превращений их друг в друга [3] и явлений [4], сопровождающих такие превращения. Всякие химические изменения, называемые реакциями (от слова реакции происходит и слово реагировать, т.е. изменяться химически), совершаются не иначе, как при полном, теснейшем прикосновении действующих веществ [5], и определяются силами, свойственными малейшим невидимым частицам (молекулам) вещества.

Должно отличать три главных рода химических превращений:

1) Соединение есть такая реакция, при которой из двух веществ происходит одно или, вообще, из данного числа — меньшее их число. Так, из железа и серы, при нагревании [6], происходит новое вещество — сернистое железо. В нем невидимы, даже при сильнейшем увеличении, части составляющих веществ. Железо до реакции можно извлечь из смеси магнитом, а серу маслянистыми жидкостями, напр., сернистым углеродом, вообще их можно механически отделить друг от друга, пока не произошло соединение, а после него оба вещества проникают друг друга и уже не делимы и не различимы. Чаще всего реакции прямого соединения сопровождаются выделением тепла, и обычные случаи горения, развивающего тепло, состоят в соединении горючего вещества с частью (кислородом) воздуха, чрез что происходят газы в пары, содержащиеся в пламени и дыме.

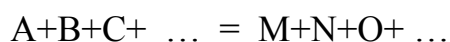
2) Реакцию *разложения* составляют случаи, обратные соединениям, т. е. такие, при которых одно вещество дает два или, вообще, данное число веществ — большее их число. Так, при накаливании дерева (равно как и каменного угля, многих растительных и животных веществ) без доступа воздуха получается горючий газ, водянистая жидкость, смола или деготь и уголь. Подобным образом в большом виде на заводах готовятся деготь, светильный газ и уголь [7]. Известковые камни, напр., обыкновенный плитняк, мел и мрамор, при накаливании разлагаются, оставляя известь и образуя особый газ, называемый углекислым. Подобное этому разложению, но при температуре гораздо меньшей, выдерживаемой тонким стеклом, происходит с зеленою углемедною солью, входящею в состав малахита. Этот пример разложений будет описан вслед за сим подробнее. Если при обычных

реакциях соединения выделяется тепло, то реакции разложения обыкновенно поглощают теплоту.

3) Третий род химических реакций, когда число веществ действующих равно числу происходящих, состоит как бы из совокупности разложения и соединения. Если даны, напр., тела А и В, и из них происходят тела С и D, то, представив, что А разлагается на D и E, и что E с В, соединяясь, даст С, получим реакцию, в которой было взято два тела А или DE и В, а произошло два других С или EB и D. Подобные реакции можно называть вообще *перемещениями*, а в частности, когда два вещества дают два новых — реакцию называют *замещением* или *двойным разложением* [8]. Так, если взять водный раствор синего или медного купороса и в него погрузить железо, то образуется или выделяется медь, а в растворе получается железный (или зеленый) купорос, который тем только и отличается от медного купороса, что в нем железо заменило медь.

Большинство химических превращений, совершающихся в природе и в заводских производствах, очень сложно, потому что состоит из совокупности многих отдельных, одновременно совершающихся соединений, разложений и замещений. В этой сложности химических явлений должно видеть первую причину того, что долгое время, целые века, хотя знали многие химические превращения, и пользовались ими (напр., сок винограда, заключающий сахаристое начало — глюкозу, — давно научились превращать в вино и в уксус; руды, находимые в земной коре, — в металлы), однако не имели научных химических сведений, т.е. мало изучили химические изменения, не могли их предугадывать и не умели управлять ими по желанию. Другую причину позднего развития химических знаний составляет участие во многих реакциях газообразных веществ, особенно воздуха. Правильное понятие о воздухе и вообще о газах, как особом упругом весе и во все стороны рассеивающемся состоянии веществ, получилось лишь в XVI и XVII столетиях, и только после этого могла возродиться наука о превращении веществ. До того времени нельзя было возникнуть сколько-либо основательным химическим сведениям, потому что между действующими и происходящими телами обыкновенно пропускали газы. Так, под впечатлением замечаемых нами явлений легко можно составить себе понятие о том, что вещество будто бы творится и пропадает: сгорают целые массы дерева и от них остается только малое количество угля и пепла; из зерна, вес которого весьма незначителен, мало-помалу вырастает большое дерево. В одном случае вещество, по-видимому, пропадает, в другом творится. Это кажется потому, что упускается из виду образование или поглощение газов, невидимых для глаза. Когда горит дерево, с ним происходит химическое превращение в газообразные продукты, уходящие с воздухом. Вещество дерева не пропадает; оно, вследствие химического процесса, только превращается в газообразное. Весьма простые опыты могут подтвердить это. Собирая дым, можно заметить, что он содержит пары и газы, вполне отличающиеся от воздуха, неспособные поддерживать ни горения, ни дыхания. Их можно взвесить и тогда увидеть, что они имеют больший вес, чем вес взятого дерева. Это увеличение веса зависит от того, что при горении составные части дерева соединяются с частью воздуха, как железо, ржавея, увеличивается в весе. Точно так же, при росте дерева,

зерно не само из себя увеличивается в массе, оно растет только потому, что поглощает газы воздуха, а своими корнями из земли всасывает воду вместе с веществами в ней растворенными. Из этих поглощенных газов и жидкостей образуются сложными химическими процессами, направляемыми силами, действующими в живых организмах, соки растений и твердые тела, придающие им форму. В газе, не содержащем питательных частей воздуха, растение не увеличивается, даже умирает. Если влажные предметы, высыхая, постепенно уменьшаются в весе, если вода испаряется, то мы знаем, что она не пропадает, но опять возвращается из атмосферы в виде дождя, росы и снега. Если вода всасывается в землю, то она и там не навечно исчезает, а, скопившись где-нибудь под землею, вытекает в виде ключей. Таким образом, вещество, претерпевая различные механические, физические и химические преобразования, только меняет место и форму, но не пропадает и не творится. Оно остается в том же количестве, в каком было прежде; словом, вещество для нас вечно. Эта простая и первая химическая истина трудно поддавалась изучению, но лишь только была выяснена, она стала быстро распространяться и теперь кажется нам столь естественною и простою, как многие истины, дознанные веками. Вечность или сохраняемость общего количества вещества подозревали уже некоторые философы древней Греции и ученые XVII столетия, напр., Мариотт, но они этого ясно не выражали и не приложили к научным вопросам. Попытки, посредством которых был постигнут этот простой закон, сделаны были в последней половине XVIII столетия основателем современной химии, французским академиком и главным фермером **Лавуазье** [9]. Многие исследования этого ученого были произведены с помощью весов, единственного прибора, по которому возможно прямо и точно судить о количестве веществ. Взвешивая каждый раз все вещества и даже приборы, употребленные для опыта, и взвешивая потом вещества, получающиеся после химических превращений, Лавуазье нашел, что сумма веса происшедших тел каждый раз равна сумме веса взятых тел, или, другими словами: **м вещество не творится и не пропадает**, или *материя вечна*, или общая масса (вес) веществ при химических изменениях (реакциях) сохраняется, т. е. остается постоянною. Этими выражениями заменяется следующий длинный период: при всех наших опытах и во всех (механических, физических, химических и физиологических) изученных явлениях природы ни разу не замечалось, чтобы вес происшедших веществ был больше или меньше (насколько позволяет точность взвешиваний [10]) веса взятых тел, а так как вес пропорционален массе [11] или количеству вещества, то из вышесказанного следует, что ни разу не удалось заметить исчезания вещества или появления нового его количества. Указанный закон придает точность всем химическим исследованиям, потому что на основании его можно составить уравнение для каждой реакции. Если чрез А, В, С и т. д. означим вес взятых, а чрез М, N, O и т. д. вес происходящих, то:



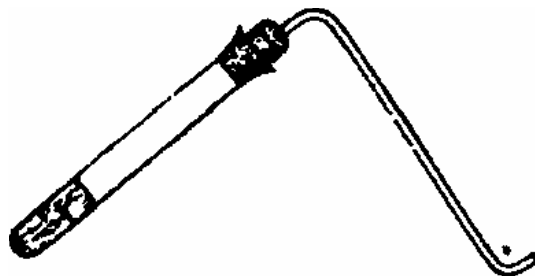
ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

А потому, если вес одного из действующих или происходящих веществ неизвестен, то из уравнения можно найти этот неизвестный вес. Прилагая закон вечности вещества и производя взвешивания, химик может не упустить из виду ни одного из действующих и происходящих тел. Сделавши подобное упущение, исследователь заметит это, потому что тогда сумма веса взятых веществ не будет равна сумме веса происшедших. Приступая к изучению химии, нужно вполне освоиться стою простою истиною, которая выражается этим законом. Поэтому приведем несколько примеров, уясняющих приложение закона вечности вещества;

1) Всякому известно, что железо во влажном воздухе ржавеет и что, накалившееся на воздухе, оно покрывается окалиною (окислом), которая, как ржавчина, представляет землистое вещество, подобное железным рудам, встречающимся в земле и служащим для добычи железа. Взвешивая железо до и после образования окалины **или** ржавчины, можно убедиться в том, что вес металла при этом увеличивается [12]. Легко убедиться и в том, что это увеличение веса происходит, как показал Лавуазье, на счет той части воздуха, которая называется кислородом и которая служит для горения. Действительно, в безвоздушном пространстве и в газах, не содержащих кислорода воздуха, напр., в водороде и азоте, ни ржавления, ни образования окалины не происходит. Если бы взвешивание не производилось, можно было бы совершенно упустить из виду участие кислорода воздуха при переходе железа в землистые вещества, ему отвечающие, что до Лавуазье и упускали из виду, почему и не понимали сущности подобных явлений. При помощи закона вечности вещества очевидно из прибыли веса, что окалина сложнее железа и что при ее образовании происходит реакция соединения. На это химическое превращение можно было смотреть совершенно неправильно, считая, напр., окалину более простым телом, чем железо, и объясняя образование окалины удалением чего-либо из железа. Так в самом деле глядели до Лавуазье, считая железо содержащим особое неизвестное вещество, названное флогистоном, а окалину—лишенною этого воображаемого вещества.

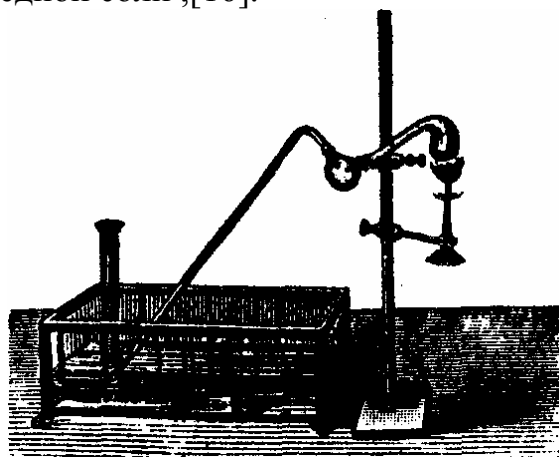
2) Продажный зеленый порошок углемедной соли, равно как и общеизвестный зеленый камень, называемый малахитом и употребляемый для украшения и (как руда) для добывания меди, при накаливании превращаются в черное вещество, называемое окисью меди [13]. Она же образуется при накаливании металлической меди на воздухе, т.е. составляет окалину или окисел меди. Вес остающегося черного окисла меди меньше веса взятой углемедной соли, а потому заключаем, что происходящая реакция есть разложение и что при ней нечто выделяется из взятой зеленой углемедной соли. Действительно, запирая плотною пробкою отверстие

сосуда, в котором производится нагревание, и пропуская через пробку газоотводную трубку [14], а ее конец погружая в воду, можно заметить, что при накаливании углемедной соли образуется газ, выходящий по газопроводной трубке



Пробирный стеклянный цилиндр, запертый пробкою, сквозь которую проходит газоотводная трубка. Для добывания газов, напр., при разложении углемедной соли.

через воду пузырьками. Газ этот легко собрать, как будет далее объяснено, и тогда можно убедиться, что он совершенно ясно отличается от воздуха: так, горящая лучина в нем тухнет, как погруженная в воду. Если бы взвешивание не убедило в выделении части вещества, то легко было бы упустить образование газа, потому что он прозрачен и бесцветен, как воздух. Выделяющийся углекислый газ можно взвесить [15] и убедиться, что сумма весов черной окиси меди и углекислого газа равна весу взятой углемедной соли, [16].



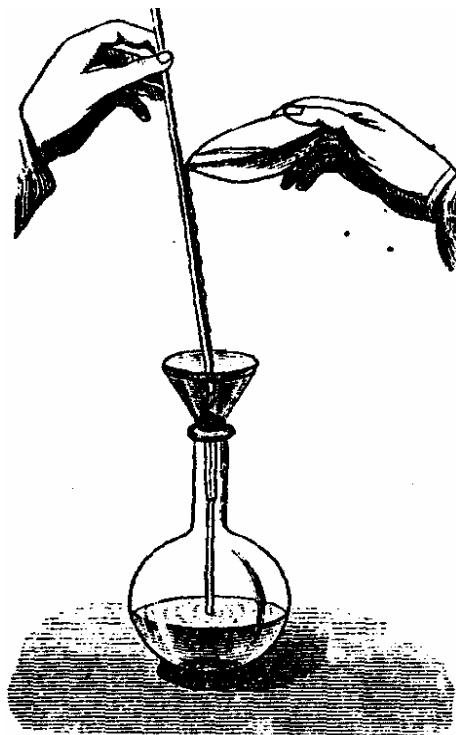
Прибор для разложения ртутной окиси. Описание в тексте 1/16

3) Подобным же образом, но при нагревании гораздо большем и медленнее, разлагается, с образованием особого газа — кислорода, красная ртутная окись, образующаяся, как окалина ртути, при ее нагревании на воздухе. Для этого берется стеклянная реторта [17] с окисью ртути, горлышко реторты вставляется при помощи плотной пробки в одно отверстие стеклянного шарика, в другое отверстие которого

через плотную пробку вставляется газоотводная трубка, изогнутая **книзу**, как показано на прилагаемом здесь рисунке. Открытый конец газоотводной трубки погружается в сосуд с водою, называемый ванной [18]. Если в реторте начнут выделяться газы, то они не будут иметь иного выхода, как чрез газоотводную трубку и воду ванны, а потому выделение газа будет видимо в виде пузырьков. При накаливании реторты с окисью ртути сперва выделяется воздух, расширяющийся от нагревания, а потом особый газ, называемый кислородом. Выделяющиеся газы легко собрать. Для этого берут сосуд (обыкновенно цилиндрический, как видно на нашем рисунке), его наполняют до самого верха водою и, заткнув отверстие, опрокидывают и опускают закрытое отверстие в воду. Тогда открывают запертое отверстие цилиндра. Он останется при этом наполненным водою, т. е. вода в нем будет стоять выше, чем в окружающем сосуде, что зависит от давления воздуха на воду. Открытое нижнее отверстие такого цилиндра ставят (под водой) на особый мостик (с отверстиями) над концом газоотводной трубки, и пузырьки выходящего газа будут попадать в цилиндр. Так можно собирать газы. Когда в цилиндре накопится достаточное количество газа, можно ясно показать, что это не воздух, а другой особый газ, отличающийся способностью сильно поддерживать горение. Чтобы видеть это, закрытое отверстие цилиндра под водою и, вынув цилиндр, перевернем его отверстием кверху и опустим в него тлеющую лучину. Известно, что тлеющая лучина сама собою гаснет в воздухе, а в том газе, который отделяется из красной ртутной окиси, она ярко и сильно загорается, что и показывает способность этого газа сильно поддерживать горение и дает первую возможность отличать этот газ от воздуха. При накаливании красной ртутной окиси замечается, кроме образования кислорода, появление металлической ртути, которая, при накаливании, превращается в пар и осаждается на холодных частях реторты (и в шарике, укрепленном между ретортою и газопроводною трубкою) в виде зеркального слоя, или в виде капель. Итак, из красной ртутной окиси, при накаливании, получаются два тела — ртуть и кислород. Здесь из одного тела произошло два новых, т. е. произошло разложение. До времени Лавуазье уже умели собирать и изучать газы, но только он показал их истинную роль в ходе многих химических превращений, которые или понимались до него неправильно (как объясняется далее), или вовсе не объяснялись, а только наблюдались в их видимых явлениях. Для истории химии во времена Лавуазье особую важность имеет именно опыт с красною ртутною окисью, потому что тот кислородный газ, который здесь выделяется, содержится в воздухе и играет огромную роль в природе, особенно при дыхании животных, при горении тел в воздухе и при образовании из металлов ржавчин и окалин (известей, как говорили в то время), т.-е. землистых веществ, подобных рудам, из коих извлекаются металлы.

4) Чтобы показать еще одним опытом пример химических превращений и применимость закона сохранения вещества, возьмем поваренную соль и ляпис, которым, как известно, прижигают раны. Оба эти вещества растворяются в воде. Прозрачные растворы каждого, из этих веществ, при взаимном смешении, тотчас образуют твердое белое вещество, которое садится на дно сосуда и неспособно растворяться в воде. Это выделившееся вещество легко отделить от раствора процеживанием. Для этого берут стеклянную воронку и в нее

кладут кружок неклееной (пропускной) бумаги, сложенный крест-накрест и расправленный в воронке так, чтобы в ней получилась бумажная внутренняя поверхность или бумажный конус, в который и вливают мутную жидкость, полученную смешением растворов ляписа и поваренной соли. Тогда через бумагу (цедилку, фильтр) пройдет прозрачный раствор, а на бумаге останется висевший в жидкости порошок. Его можно высушить, и он оказывается совершенно другим веществом, чем взятые, что ясно видно уже из нерастворимости его в воде. Выпаривая жидкость, которая прошла чрез



Способ процеживания, т.е. отделения твердых порошковатых тел от жидкости, с ними смешанной. Из чашки (стакана или другого сосуда) мутную жидкость вливают в воронку, в которую вложен конус пропускной бумаги. Порошок останется на бумаге или цедилке, а жидкость пройдет чрез бумагу. Чтобы при вливании не было брызг и капель, льют по стеклянной палочке.

фильтр, заметим, что она содержит в себе новое тело, отличающееся и от поваренной соли, и от ляписа, но подобно им растворимое в воде. Итак, здесь было взято два вещества, растворимые в воде — ляпис и поваренная соль, а чрез замещение произошло два новых, одно нерастворимое в воде и другое, остающееся в растворе. Взятая вода служила лишь для того, чтобы превратить действующие вещества в жидкое и удобоподвижное состояние. Если ляпис и соль высушить (для удаления всей влаги) и взвесить, и если взять около $58 \frac{1}{2}$ г [19] соли и 170 г ляписа, то получится $143 \frac{1}{2}$ г нерастворимого хлористого серебра и 85 г

растворимой азотнатровой соли. Сумма весов действующих и происходящих тел окажется одинаковою и равною $228 \frac{1}{2}$ г, как и следует по закону вечности вещества.

АЛХИМИЯ

Узнав вышеуказанный закон, невольно рождается вопрос: существует ли граница для разнородных химических превращений, или же они безграничны, т.-е. можно ли из данного вещества получить равное ему количество всяких других веществ? Другими словами, существует ли вечное, не кончающееся превращение одной материи во все другие, или же круг этих превращений ограничен? Это второй существеннейший вопрос химии, вопрос о качестве вещества, вопрос, очевидно, более сложный, чем вопрос о количестве. Видя, как из воздуха и элементов почвы образуются разнообразные вещества растений, как железо превращают в краски, напр., в чернила, берлинскую лазурь и т. п., можно подумать, что нет конца качественным изменениям веществ. С другой стороны, ежедневный опыт привел к сознанию того, что из камня нельзя сделать питательного вещества, из меди—золота и т. п. Поэтому определенного ответа нужно ждать от изучения и проверки [возникающих] при этом предположений. Вопрос этот решался в разные времена различно. Наиболее когда-то распространенное в этом отношении мнение утверждало, что все видимое состоит из четырех стихий: воздуха, воды, земли и огня. Оно ведет свое начало еще из Азии, оттуда оно перешло к грекам и особенно полною изложено было Эмпедоклом, жившим за 460 лет до р. х. Такое понятие не было выводом из точных исследований, а основывалось, по-видимому, на различении тел газообразных (как воздух), жидких (как вода) и твердых (как земля) и на признании их, изменений, совершаемых огнем, т.-е. жаром. Арабские ученые стали опытным путем идти к разрешению выше предложенного вопроса. Чрез Испанию они внесли в Европу любовь к исследованиям вопросов подобного рода, и с того времени является много адептов этой науки, считавшейся таинственною и названною алхимиею. Алхимики, не имея еще ни одного строгого закона, как исходного пункта для своих исследований, весьма различно решали вопрос о качественных превращениях веществ. Важная заслуга их состояла в том, что они делали множество опытов, открыли многие новые превращения, и всем известно, как некоторые из них решили второй основной вопрос химии. Их воззрение может быть выражено признанием бесконечного превращения вещества, потому что они отыскивали философский камень, способный все превращать в золото и алмазы и могущий молодить старое тело. Подобная гипотеза очень резко была отвергнута впоследствии, но не должно думать, что мнение алхимиков вытекало только из их воображения. Первые химические опыты могли привести к подобному мнению. Они брали, напр., блестящий хрупкий металлический камень,

называемый свинцовым блеском, и получали из него мягкий свинец. Они видели, что из одного металлического тела, непригодного к употреблению, получается другое металлическое вещество, более тягучее и ценное, употребляющееся в практике. Далее, они брали этот свинец и из него получали серебро, еще более ценное. Из этого они и могли заключить, что целым рядом превращений можно облагородить металлы, т.-е. получить более и более драгоценные из них. Получивши из свинца серебро, они стремились только к получению из него золота. Неполнота их исследования определяется тем, что они редко взвешивали и вообще мало обращали внимания на количества, а качественные определения очень часто субъективны и условны. Взвешивая, они узнали бы, что вес свинца гораздо меньше веса свинцового блеска, а вес серебра ничтожен в сравнении с весом употребленного свинца. Если бы они подробнее изучили получение серебра из свинца (и поныне главную массу серебра добывают из природного свинца), то убедились бы, что свинец не превращается в серебро, а только содержит некоторую его долю и, выделивши раз, уже не может более ни при каких операциях давать серебро. Серебро, извлеченное ими из свинца, было в свинце, а не получилось чрез химическое изменение свинца. Ныне это хорошо известно из опыта, но первый взгляд на предмет совершенно естественно может быть ошибочным [20]. Путь, которому следовали алхимики в изучении, никогда не может привести к полному успеху, потому что они не ставили себе простых и ясных вопросов, разрешив которые, могли бы идти далее. Оттого они не успели открыть ни одного точного закона, хотя оставили от себя в наследство химии много новых опытных данных. Особенно много изучали они превращений, свойственных металлам, и долго оттого химия сосредоточивалась над изучением металлических веществ. Изучая многочисленные химические явления, алхимики часто пользовались двумя химическими превращениями, один вид которых называется ныне восстановлением, а другой окислением. Ржавление металлов и вообще переход их из металлического состояния в землистое называется окислением; а обратное получение металла из землистого вещества называется восстановлением. Весьма многие металлы окисляются чрез одно накаливание на воздухе и вновь восстанавливаются чрез накаливание с углем, напр., железо, свинец и олово. В земле находятся многие такие окисленные металлы, составляя один из видов металлических руд. Из таких руд, как из ржавчины или окалины, при накаливании с углем, получают металлы, напр., олово, железо, медь. Эти превращения изучались алхимиками.

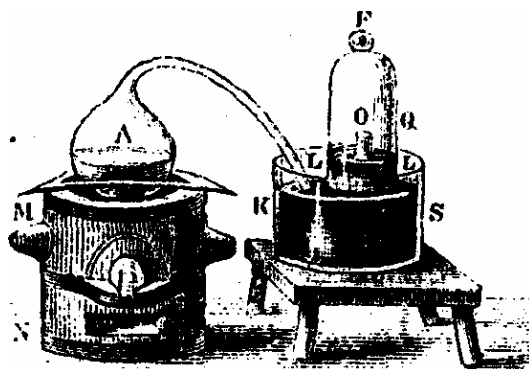
ФЛОГИСТОН

Итак, известно было два превращения: окисление металлов и восстановление полученных окислов в металлы. Объяснение этих двух химических явлений послужило поводом к открытию важнейших химических законов. Первую гипотезу для объяснения их дали Бехер и особенно Сталь, врач прусского короля, в

Fundamenta chemiae 1723 г. По его мнению, почти все тела состоят из невесомого огневого вещества, названного **флогистоном**, и из другого элемента, имеющего особые свойства для каждого вещества. Чем более способно тело к окислению или горению, тем предполагалось в нем более флогистона, а в угле содержание его считалось весьма, большим. При окислении и горении выделяется флогистон, и при восстановлении он поглощается или входит в соединение. Уголь восстанавливает землистые вещества именно потому, что он богат флогистоном, может отдавать часть своего флогистона. Итак, Сталь предполагал, что металлы суть тела сложные, состоящие из флогистона и землистого вещества или окисла. Гипотеза Сталя отличается большою простотою, она в середине XVIII в. нашла себе множество поклонников [21].

Лавуазье, с помощью весов, доказал, что каждое окисление или ржавление металлов, как и горение, сопровождается увеличением веса на счет присоединения части воздуха. Он принял поэтому естественное предположение, что тяжелейшее тело более сложно, чем легчайшее [22], т.-е. установил, в отличие от Сталя, что металлические окислы сложнее металлов. Вот знаменитый опыт, сделанный Лавуазье в 1774 г. и положивший несомненное основание мнению, во многом противоположному учению Сталя. Лавуазье налил в стеклянную реторту *A* унца чистой ртути. Горло реторты изгибалось, как показано на рисунке, и было погружено в сосуд *KS*, также наполненный ртутью. Выдающийся конец *O* реторты был покрыт стеклянным колоколом *FO*. Перед опытом был определен вес всей взятой ртути и весь объем воздуха, оставшегося в приборе, т.-е. в верхних частях реторты и под колоколом. Здесь именно было весьма важно определить количество воздуха, чтобы узнать, какую роль играет он при окислении ртути: по мнению Сталя, при окислении ртути флогистон выделяется в воздух, а Лавуазье считал, что ртуть, окисляясь, поглощает часть воздуха, а потому следовало узнать, увеличивается или уменьшается объемное количество воздуха при окислении металла. Поэтому-то и важно было измерить объем воздуха до и после опыта. Чтобы достигнуть этого измерения, нужно было знать всю емкость реторты, объем влитой в нее ртути, объем колокола до той черты, до которой находился в нем воздух, а также температуру и давление воздуха во время его измерения. Собирая все эти данные, можно было узнать, каков объем воздуха, оставленного в приборе и разобщенного от остального воздуха. Приготовив таким образом прибор, Лавуазье нагревал в течение двенадцати дней реторту с ртутью до температуры, близкой к кипению этой последней. При этом ртуть покрылась множеством красных чешуек, т.-е. окислилась или превратилась в землю (свою известь). Это была та красная ртутная окись, о которой (пример 3-й) было говорено выше. По истечении двенадцати дней прибор был охлажден, и тогда можно было заметить, что объем воздуха во время опыта уменьшился, что и послужило к опровержению мнения немецкого ученого. Из 50 куб. дюймов взятого воздуха осталось только 42.

Уменьшение воздуха произошло оттого, что часть воздуха (не уничтожаясь) соединилась со ртутью. Эта часть воздуха может быть вновь выделена из красной окиси ртути и имеет, как мы видели (пример 3-й), другие свойства, чем воздух. Ее назвали кислородом.



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

Та же часть воздуха, которая осталась в приборе и не соединяется со ртутью при опыте—сколько бы его ни продолжали, не окисляет металлов и вовсе неспособна поддерживать ни горения, ни дыхания, так что зажженная лучина тотчас гаснет при погружении в газ, оставшийся в колоколе: "она гаснет в оставшемся газе, как при погружении в воду" — пишет Лавуазье в своем мемуаре. Этот газ называют азотом. Итак, воздух не есть простое тело, а состоит из двух газов - кислорода и азота, следовательно, мнение о том, что воздух есть элементарное вещество, несправедливо. При горении и окислении металлов поглощается кислород воздуха. Земли, происходящие чрез окисление металлов, суть тела, составленные из кислорода и металлов. Смешавши кислород с азотом, вновь получим такой же воздух, какой имели прежде. Прямым опытом было доказано также, что при восстановлении окисла углем кислород, заключающийся в окисле, переходит к углю и дает тот самый газ, который получается при горении угля в воздухе. Следовательно, и этот газ есть также тело сложное, составленное из угля и кислорода, как окислы из металлов и кислорода.

ПРОСТЫЕ И СЛОЖНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Эти и другие многочисленные случаи соединений и разложений показывают, что большинство тел, с которыми приходится иметь дело, суть **тела сложные**, составленные из нескольких других тел. Накаливая мёл (как углемедную соль во 2-м

примере), мы получаем известь и тот углекислый газ, который происходит при горении угля. Приводя в прикосновение известь с этим газом (и с водою), при обыкновенной температуре, вновь получаем сложное углеизвестковое вещество, подобное мелу; следовательно, мел есть тело сложное, но и те вещества из которых его можно получить, также не суть вещества простые, потому что углекислый газ образуется чрез соединение угля с кислородом, а известь происходит чрез окисление особого металла, называемого кальцием. Раздробляя, таким образом, вещества на их составные части, доходят, наконец, до таких, которые уже никакими возможными способами нельзя разделить на два или несколько других, или из чего-либо составить. Такие вещества могут только соединяться между собою или действовать на другие тела. Такие вещества, которые не могут быть ни составлены из чего-либо, ни разложены на какие-либо другие, называются **простыми**. Итак, все однородные вещества могут быть разделены на простые и сложные. Это понятие введено в науку и удерживается в ней со времен того же Лавуазье. Число простых тел весьма невелико сравнительно с числом образуемых ими сложных тел. В настоящее время с положительною несомненностью известно около 75 простых тел. Некоторые из них весьма редко встречаются в природе или находятся в незначительном количестве; число же простых тел, с соединениями которых мы обыкновенно обращаемся в общежитии, не более 25.

Простые тела неспособны превращаться друг в друга. по крайней мере до сих пор не замечено ни одного случая подобного превращения, а потому в настоящее время невозможно превратить один металл в другой, и до сих пор, несмотря на массу усилий, не отыскалось ни одного факта, который бы сколько-нибудь оправдывал мысль о сложности несомненно известных простых тел [23], таких как, напр., кислород, железо, сера и т. п. Следовательно, простые тела по понятию о них неспособны к реакциям разложения. Поэтому, как следствие из закона вечности вещества и из понятия о простом теле, можно вывести, что количество каждого простого тела при всех химических превращениях остается постоянным. Следовательно, уравнение, выражающее закон вечности вещества, приобретает новое, еще более важное значение. Если мы знаем количества простых тел, находящихся в действующих телах, если из этих тел, путем химического изменения, произойдет ряд новых веществ, то в них может содержаться только то же самое количество каждого из простых тел, какое было в действующих телах. Сущность химических превращений сводится на изучение того, с чем и как соединено каждое простое тело до и после превращения.

Чтобы иметь возможность уравнениями выражать различные химические превращения, условились обозначать каждое простое тело одною или двумя начальными буквами латинского наименования простых тел. Так, напр., чрез O означают кислород, который называется по латыни Oxygenium, чрез N означают азот — Nitrogenium, Hg — ртуть, Hydrargyrum, Fe — железо,

Ferrum, и т. д., для каждого простого тела, как видно из таблицы, приведенной далее. Сложное тело означают, ставя вместе рядом те буквы, которыми означаются простые тела, из которых оно состоит. Напр., чрез HgO означают красную ртутную окись, что показывает, что она составлена из кислорода и ртути. Кроме того, знаку каждого простого тела соответствует известное относительное весовое его количество, называемое паем или весом атома, так что химическая формула сложного тела означает не только качество простых тел, из которых состоит сложное тело, но и количественное содержание каждого простого тела. Всякий химический процесс может быть выражен уравнением, составленным на формул, соответствующих тем телам, которые действуют и происходят. Весовое количество простых тел в каждом химическом уравнении должно быть равно в обеих частях уравнения, потому что никакое простое тело ни вновь не образуется, ни пропадает при химических превращениях.

На следующих страницах перечислены более или менее хорошо известные простые тела и приведены знаки, им соответствующие, а в предисловии дана таблица простых тел, их знаки и паи или веса атомов, соответствующие знакам простых тел, в дальнейшем же изложении мы увидим основания для суждения об атомном весе простых тел. Теперь заметим только, что сложное тело, содержащее простые тела A и B, означается формулою A^nB^m , где тип суть коэффициенты или множители, с которыми в состав тела входят паи простых тел. Если пай тела A означим чрез a , тела B чрез b , то состав тела A^nB^m выразится так: в нем содержится na тела A и mb тела B, следовательно в 100 частях нашего сложного тела содержится простого тела A процентных весовых частей

$$\frac{na100}{na + mb}$$

а другого простого тела

$$\frac{mb100}{na + mb}$$

Ясно, что при помощи формулы мы знаем относительное содержание каждого простого тела и, следовательно, если дан реальный вес сложного тела, из его формулы будет виден реальный вес и простых тел, в нем содержащихся. Напр., формула NaCl поваренной соли показывает (так как Na ==23 и Cl == 35,5), что в 100 вес. ч. ее 39,3% натрия и 60,7 хлора.

Вышеуказанным ясно ограничивается представление о химических превращениях: из тел данного качества можно получить не все возможные тела, а только такие, которые содержат те же самые простые тела. Но и при этом первом ограничении

все-таки число могущих образоваться разнообразных соединений бесконечно велико. Изучению и описанию подчинено только сравнительно ограниченное число соединений. Каждый, приступающий к работам, легко может открыть новые, еще не полученные сложные вещества многие из таких вновь получаемых тел уже предугадываются наукою. Она состоит в постижении того однообразия, которое кроется в этом множестве сложных тел; ее цель — понять те законы, которые управляют их образованием и свойствами. После установления понятия о простых телах ближайшею целью химии стало определение свойств сложных тел на основании определения количества и качества простых тел, в них входящих, изучение самых простых тел, определение того, какие и с какими свойствами сложные тела могут быть образованы каждым простым телом, и в постижении того, в чем состоит и какова связь простых тел в разных сложных веществах. Простое тело при этом служит исходом, как первичное понятие, к которому сводятся все остальные. Если мы утверждаем, что такое-то простое тело входит в состав данного сложного тела, если мы говорим, что в красной ртутной окиси заключается кислород, то мы этим не хотим сказать, что кислород, как газообразное вещество, заключается в окиси ртути, а только желаем выразить те превращения, к которым способна красная ртутная окись, т.-е. хотим сказать, что из красной ртутной окиси можно получить ртуть и кислород и что она может отдавать их различным другим телам, словом — хотим выразить только те превращения, к которым способна окись ртути. Говоря кратко, мы можем сказать, что состав сложного тела есть выражение тех превращений, к которым оно способно. В этом отношении полезно сделать ясное различие между понятием о простом теле, как об *отдельном* однородном веществе, и о нем же, как о *вещественной части* или *элементе* сложных веществ.

ЭЛЕМЕНТЫ

В красной ртутной окиси содержится не два простых тела — металл и газ, а два элемента: ртуть и кислород, дающих в отдельности металл и кислородный газ. Не ртуть, как металл, и не кислород в своем газообразном виде содержатся в красной ртутной окиси: в ней содержится только вещество этих простых тел, как в водяном паре содержится только вещество льда, но не самый лед, или как в хлебе содержится вещество зерна, но не самое зерно. О существовании элемента можно сделать представление, не зная самого простого тела, а изучив только его соединения и зная, что они дают, во всевозможных обстоятельствах, вещества не тождественные с другими, нам известными соединениями. Так, напр., в отдельности долго не знали фтора, а между тем должны были признать его за особый элемент, потому что были

известны его соединения с другими простыми телами и определено различие этих соединений от всех других сходственных сложных тел. Чтобы еще яснее уразуметь различие понятий о *простом теле* и *элементе* (или радикале, как говорил Лавуазье), необходимо заметить, что сложные тела также образуют новые, еще сложнейшие соединения. Из этих новых соединений нередко первоначальное сложное тело может быть извлечено совершенно теми же способами, какими и простые тела извлекаются из своих соответственных соединений. Притом многие простые тела существуют в различных видоизменениях, а элемент есть нечто, изменению не подлежащее. Так, углерод является в виде угля, графита и алмаза, которые суть различные тела, притом простые, а элемент их один. Тот же углерод содержится и в углекислом газе, но в нем нет ни угля, ни графита, ни алмаза.

Многие простые тела, хотя и не все, имеют особый блеск, непрозрачность, ковкость, большую тепло- и электропроводность, какие свойственны металлам и их взаимным между собою сплавам. Но далеко не все простые тела суть металлы. Простые тела, не имеющие физических признаков, свойственных металлам, называют металлоидами. В резких примерах оба разряда простых тел ясно различаются, а во многих частных случаях различие не резко, 'а потому и не может служить основой для точного деления простых тел на две группы.

Во всяком случае, понятие об элементах и простых телах составляет основу химических знаний, и если мы приводим здесь, с самого начала, список простых тел, то этим хотим обозначить состояние современных сведений об этом предмете. Всего признается до сих пор около 80 простых тел, но некоторые из них (около 6) столь редко встречаются в природе и были получены в таких малых количествах, что сведения о них крайне недостаточны и неполны. В общераспространенных телах природы содержится весьма малое число простых тел. Изучение этих последних совершеннее, чем других, уже потому, что опыты и наблюдения над ними могли производиться большим числом исследователей. Распространеннейшие в природе элементы суть:

- | | | |
|--------------|-----|---|
| 1) Водород, | H. | В воде, в организмах. |
| 2) Углерод, | C. | В организмах, каменных углях, известняках. |
| 3) Азот, | N. | В воздухе, в организмах. |
| 4) Кислород, | O. | В воздухе, воде, земле. Масса его наибольшая. |
| 5) Натрий. | Na. | В обыкновенной (поваренной) соли, во многих камнях. |
| 6) Магний, | Mg. | В морской воде, во многих камнях. |
| 7) Алюминий, | Al. | В камнях, глине. |
| 8) Кремний, | Si. | В песке, глине, камнях. |
| 9) Фосфор, | P. | В костях, золе растений, почве. |
| 10) Сера, | S. | В колчеданах, гипсе, морской воде. |

- 11) Хлор, Cl. В обыкновенной (поваренной) соли, в морской воде.
- 12) Калий, K. В камнях, золе растений, селитре.
- 13) Кальций, Ca. В известняках, гипсе, в организмах.
- 14) Железо. Fe. В почве, железных рудах, в организмах.

Кроме того, следующие простые тела или их соединения, хотя мало распространены в природе, но применяются в общезнании или технике:

- 15) Литий, Li. В медицине Li^2CO^3 , в фотографии LiBr.
- 16) Бор, B. Бура $\text{B}^4\text{Na}^2\text{O}^7$, борная кислота BH^3O^3 .
- 17) Фтор, F. Плавиновый шпат CaF^2 , плавиновая кислота HF.
- 18) Хром, Cr. Хромовый ангидрид CrO^3 , хромпик $\text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$.
- 19) Марганец, Mn. Перекись марганца MnO^2 , хамелеон MnKO^4 .
- 20) Кобальт, Co. В смалте и синих стеклах.
- 21) Никкель, Ni. Им покрывают другие металлы (никкелируют).
- 22) Медь, Cu. Всем известный красный металл.
- 23) Цинк, Zn. Употребляется в листах, гальванических элементах, латуни и т. п.
- 24) Мышьяк, As. Белый мышьяк (яд) As^2O^3 .
- 25) Бром, Br. Бурая, летучая жидкость. Бромистый натрий NaBr.
- 26) Стронций, Sr. В бенгальских огнях SrN^2O^6 .
- 27) Серебро, Ag. Всем известный белый металл.
- 28) Кадмий, Cd. Белый металл. Желтая краска CdS.
- 29) Олово, Sn. Всем известный металл.
- 30) Сурьма, Sb. В сплавах, напр., в типографском шрифте.

- 31) Иод, J В морской воде; применяется в медицине и фотографии.
- 32) Барий, Ba В тяжелом шпате $BaSO_4$, в подмеси к белилам.
- 33) Платина, Pt.
- 34) Золото, Au.
- 35) Ртуть, Hg
- 36) Свинец, Pb
- 37) Висмут, Bi. В медицине, в легкоплавких сплавах.

Менее применимы и встречаются в природе довольно редко, но хорошо известны следующие элементы и их соединения:

- 38) Бериллий Be. 43) Молибден, Mo. 48) Иридий, Ir.
- 39) Титан, Ti 44) Палладий, Pd. 49) Талий. Tl.
- 40) Ванадий, V. 45) Церий, Ce 50) Торий, Th.
- 41) Селен, Se. 46) Вольфрам, W 51) Уран, U
- 42) Цирконий Zr. 47) Осмий, Os.

Еще реже встречаются в природе, в практике же применения не имеют, но исследованы с некоторою полнотою соединения следующих элементов:

- | | | |
|------------------|----------------|------------------|
| 52) Скандий, Sc | 58) Рутений Ru | 64) Неодим Nd |
| 53) Галлий, Ga | 59) Родий Rh | 65) Празеодим Pr |
| 54) Германий, Ge | 60) Индий In | 66) Самарий Sm |
| 55) Рубидий, Rb | 61) Теллур Te | 67) Иттербий Yb |
| 56) Иттрий, Y | 62) Цезий Cs | 68) Эрбий Er |
| 57) Ниобий, Nb | 63) Лантан La | 69) Тантал Ta |

Особую группу простых тел образуют затем газообразные вещества, открытые Рамзаем, входящие в небольшом количестве в состав воздуха и отличающиеся от всех других тем, что до сих пор не удается получить ни одного их соединения с другими элементами:

- 70) Гелий, He. 72) Аргон, Ar. 74) Ксенон Xe.
- 71) Неон, Ne. 73) Криптон, Kr.

Затем, есть много оснований признавать самостоятельность 75) Радия, открытого г-жею Кюри, входящего в состав так называемых радиоактивных соединений, составляющих небольшую подмесь природных соединений урана и тория.

Присутствие многих обыкновеннейших на земле простых тел (напр., H, Na, Mg Fe) с несомненностью доказано на отдаленных от нас светилах, посредством исследования их света. Это убеждает в том, что та форма вещества, которая проявляется на земле в виде простых тел, имеет распространение во всей вселенной. А отчего в природе масса одних простых тел больше, чем других [24], мы еще не знаем.

ЭЛЕМЕНТЫ. СРОДСТВО

Способность каждого простого тела соединяться с другими элементами и образовывать с ними сложные тела, большей или меньшей степени прочности, склонные давать новые, еще сложнее соединения, составляет основной характер каждого элемента. Так, напр., сера соединяется легко и с металлами, и с кислородом, и с хлором, и с углеродом, серебро же и золото трудно вступают в соединения, и многие происходящие из них соединения непрочно, легко разлагаются при накаливании, а такие простые тела, как гелий, аргон и т. п., не удалось до сих пор получить в соединенном виде. Причину или силу, побуждающую вещества к химическим изменениям, должно считать в то же время причиной, удерживающей разнородные элементы в соединении и придающей образовавшимся сложным веществам известную степень прочности. Эту причину или силу называют сродством (*affinitas*, *affinite*, *Verwandtschaft*) или химическим сродством [25]. Так как силу эту должно рассматривать как притягательную, подобно тяготению, то многие, напр.. Бергман в конце XVIII столетия и Бертолле в начале XIX, полагали, что сродство по существу, быть может, тождественно со всемирным тяготением, и все их различие зависит только от того, что последнее действует на заметных расстояниях, тогда как сродство проявляется лишь при малейших расстояниях. Но химическое сродство невозможно вполне отождествить со всеобщим притяжением, ибо последнее зависит только от массы и расстояний, а не от качества вещества, от которого сильно зависит сродство. Нельзя его вполне отождествлять также со сцеплением, придающим однородным твердым телам их кристаллическую форму, упругость, твердость, вязкость и т. п. свойства, а в жидкостях определяющим их поверхность, каплеобразование, поднятие в капиллярных трубках и т. п. свойства, потому что сродство действует между разнородными веществами, а сцепление — между однородными, хотя оба действуют только на незаметно малых расстояниях (при прикосновении) и имеют много общего. Химическую силу, заставляющую проникать одно вещество в другое, нельзя вполне отождествлять даже с теми притягательными силами, которые заставляют прилипать или удерживают разнородные тела друг около друга, напр., две плоско полированные поверхности твердых тел, или заставляют жидкости смачивать твердые тела и прилипать к их поверхности, или газы и пары сгущаться на поверхности твердых тел. Смешения этих сил с химическими не должно делать

потому, что при действии последних одно тело проникается другим и образуется новое, чего не происходит при слипании. Но очевидно, что силы, определяющие сцепление разнородных тел, представляют переход от механических сил к химическим, потому что действуют только при полном прикосновении.

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Долгое время, особенно у в первой половине XIX столетия, отождествляли химическое притяжение и химические силы с электрическими. Тесная связь их, конечно, существует, так как при химических взаимодействиях электричество развивается, и оно с своей стороны способно резко влиять на химические процессы, напр., при действии гальванического тока сложные тела разлагаются. Но точно такая же связь химических явлений с теплотными (при химических явлениях теплота развивается и теплотою тела могут разлагаться) показывает только единство сил природы, способность одних сил производить другие, превращаться в них и их видоизменять. А потому отождествление химической силы с электричеством не могло устоять при опытной проверке [26]. Так как из всех молекулярных явлений природы с наибольшим (относительным) совершенством и полнотою ныне известны лишь теплотные явления, а именно они сведены на простейшие основные механические понятия (энергии, равновесия, движения) могущие, со времен Ньютона, подлежать и строгому математическому анализу, то совершенно естественно стремление — привести химические понятия в строгое соотношение с изученными явлениями теплоты, однако без всякого отождествления химических явлений с теплотными. Природа химических сил так же сокрыта поныне для нас, как и природа всеобщего тяготения, но как без знания этой последней, прилагая механические понятия, астрономические явления стали подлежать точному обобщению и подробному предсказанию множества частных, так без знания природы химического сродства есть надежда достичь в изучении химии значительного успеха. Но поныне эта часть химических сведений еще не обобщена, а потому, составляя текущую задачу науки, она подробнее развивается в особой ее части, называемой или теоретической, или физической химией, а лучше всего обозначаемой названием *химическая механика*. Так как в этой области химии предполагаются уже известными не только разнообразные однородные вещества, донныне полученные, химические превращения, с ними совершающиеся, и явления (теплотные и всякие другие), их сопровождающие, то приступать к химической механике возможно только после знакомства с основными химическими понятиями и веществами, что составляет главнейшую цель нашего сочинения [27].

Так как химические изменения вещества происходят от внутренних сил, им свойственных, и состоят непременно в движении материальных частей, и так как изучение механических и физических явлений утверждает **закон вечности сил**, или сохранения энергии, то в веществах (а в частности, в элементах) неизбежно признать запас **химической энергии**, или невидимого движения, побуждающего

вступать в реакции. Если при реакции выделяется теплота, значит часть химической энергии может переходить в теплотную [28]; если при реакции поглощается [29] теплота, то она может (скрываться) частью переходить в химическую энергию. Запас силы или энергии, влекущей простые тела к образованию сложных тел, после нескольких соединений, совершившихся с потерей теплоты, может уменьшиться до того, что получаются неэнергические сложные тела, но они могут разлагаться и реагировать с энергическими простыми или сложными телами и вновь давать вещества, обладающие способностью к химическим взаимодействиям. Из простых тел золоту, платине и азоту присуща малая энергия; калию, хлору, кислороду—весьма значительная степень энергии. Но и энергия проявляется не на всех телах. Тела, не сходственные между собою, если вступают в соединения, то часто образуют вещества с уменьшенной энергией. Так, калий и сера легко горят на воздухе, если сперва накалены, но если они взаимно соединились, то происшедшее сложное тело, хотя и способно окисляться, не горит на воздухе, как его отдельные составные части. Часть энергии калия и серы выделилась при их взаимном соединении в виде теплоты. Как при переходе из одного состояния в другое поглощается или выделяется часть запаса теплоты, так при соединениях, разложениях и всяких химических реакциях происходит изменение в запасе химической энергии, а вместе с тем происходит выделение и поглощение теплоты.

Для понимания химических явлений в смысле механическом, т.-е. для изучения хода химических явлений, особо важным должно считать в настоящее время;

- 1) сведения *стехиометрии* или той части химии, которая изучает весовое и объемное количественное отношение между реагирующими веществами;
- 2) различие разных видов и классов химического взаимодействия;
- 3) изучение изменения свойств от перемены состава;
- 4) изучение явлений, сопровождающих химические превращения, и
- 5) обобщение условий, в которых происходят реакции.

Что касается до стехиометрии, то эта область химии разработана с большою полнотою и в ней найдены законы (Дальтоном, Авогадро-Жераром и др.), столь глубоко проникающие во все части химии, что в течение нескольких десятилетий ее состояние можно было характеризовать, как эпоху их применения к частным случаям. Выражение количественного (весового и объемного) состава тел поныне составляет важнейшую задачу химических исследований, а потому все дальнейшее изложение предмета подчинено законам стехиометрическим. В этом смысле родилось новое, до того не существовавшее, разделение сложных тел на **определенные и неопределенные соединения**. Еще в начале XIX столетия Бертолле не делал этого различия. Но Пруст показал, что множество сложных тел содержат составные части, из которых они происходят или на которые распадаются, в совершенно точной, определенной и не изменяющейся ни при каких условиях пропорции по весу. Так, напр., красная ртутная окись содержит на 200 вес. ч. ртути 16 ч. кислорода, что и выражается химическою формулою HgO . В сплаве же меди с серебром можно прибавить того или другого металла любое количество, как в водном растворе сахара можно изменять относительное содержание частей и все же

получить однородное целое с суммой самостоятельных свойств. В этих последних случаях происходит, значит, неопределенное химическое соединение. Хотя в природе и химической практике (лабораторной и заводской) образование неопределенных соединений (напр., сплавов, растворов) играет столь же существенную роль, как и образование определенных химических соединений, но так как стехиометрические законы преимущественно применялись до сих пор к последним из них, то и все сведения о неопределенных соединениях менее полны, и только в последние десятилетия внимание многих исследователей обратилось в эту область химии [30].

ХИМИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ

Для химической механики весьма важно отличить **обратимые реакции** от **необратимых**. Вещества, могущие реагировать друг на друга при данной температуре, дают такие тела, которые при той же температуре или могут, или не могут давать первоначальные вещества. Так, напр., соль растворяется в воде при обыкновенной температуре, но получающийся раствор может распадаться при той же температуре, оставляя соль и выделяя воду испарением. Сернистый углерод происходит из серы и угля при такой температуре, при которой может и обратно давать серу и уголь. Железо выделяет при некоторой температуре водород из воды, образуя окись железа, но она при той же температуре с водородом может давать железо и воду. Очевидно, что если тела А и В дают С и D реакция обратима (т.-е. С и D дают А и В), то, взяв определенную массу А и В, или им соответственную массу С и D, мы получим в обоих случаях все четыре тела, т.-е. наступит между реагирующими веществами **химическое равновесие** (или распределение). Увеличивая массу одного из веществ, получим новые условия равновесия, так что обратимые реакций доставляют возможность изучать **влияние массы** на ход химических превращений. Примерами необратимых химических реакций могут служить многие из тех, которые происходят с очень сложными соединениями и смесями. Так, многие сложные вещества организмов (растений и животных) в жару распадаются, но ни при этой температуре, ни при других продукты распада не дают сами по себе первоначального вещества. Порох, как смесь селитры, серы и угля, сгорая, дает газы и пороховой дым, которые ни при какой температуре обратно не дают начальных веществ. Чтобы их получить, необходим обходный путь — **соединения по остаткам**. Если А прямо ни при каких условиях не соединятся с В, то это еще не значит, что не может быть получено соединение АВ. Часто А можно соединить с С, а В с О, и если С имеет большое сродство к D, то взаимодействие АС на ВD дает не только CD, но и АВ. Так как при образовании CD вещества А и В, бывшие в АС и ВD, остаются в особом состоянии выделения, то предполагается, что их взаимное соединение в АВ происходит именно потому, что они встречаются в этом **нововыделенном состоянии** „в момент выделения" (in statu nascendi). Так, хлор прямо не реагирует ни с углем, ни с графитом, ни с алмазом, представляющими видоизменения свободного углерода, а между тем соединения

хлора с углеродом существуют и многие отличаются прочностью. Они получаются при действии хлора на углеродистые водороды, как остатки от прямого реагирования хлора на водород. Хлор отнимает, водород, и освобожденный углерод в момент выделения вступает в соединения с частью хлора, так что хлор в результате оказывается соединенным с водородом и углеродом.

УСЛОВИЯ ХОДА РЕАКЦИЙ

Что касается до явлений, сопровождающих химические реакции, то всего важнее заметить, что при этом происходит механическое перемещение (движение частей); теплота, свет, электрическое • напряжение и гальванический ток, и что все эти деятели сами способны изменять химические превращения. Такая взаимность или обратимость зависит, конечно, от того, что все явления природы составляют только различные виды и формы движений видимых и невидимых (молекулярных). Сперва звук, а потом свет оказались по существу колебательными движениями, как развивает и доказывает с несомненностью физика. Затем связь теплоты с механическим движением и работою перестала быть предположением, а стала несомненным, и механический эквивалент теплоты (425 килограмметров механической работы отвечают одной килограммовой единице теплоты или калории) дает механическую меру теплотных явлений. Известно, что механическими способами получается как статическое, так и динамическое электричество (напр., в динамомашине Грамма и др.), и наоборот: током (в электродвигательных машинах) можно производить механическое движение. Так, пропуская ток чрез проводники машины Грамма, можно заставить ее вращаться, а производя ею вращение — получать ток, т.-е. демонстрировать обратимость электричества в механическое движение. Поэтому химическая механика должна почерпать в связи химических явлений с физическими и механическими основные черты своего развития. Но стройной теории и даже удовлетворительной гипотезы предмет этот по своей сложности и сравнительной новизне, еще не получил, а потому в дальнейшем изложении мы избегаем останавливаться над ним, оставляя эту область физической химии, как особой части нашей науки.

Химические изменения в известном направлении совершаются не только по причине средств, действующих между участвующими в реакции элементами, но и под влиянием условий, в которых находятся вещества. Для того, чтобы между телами, могущими реагировать, произошло взаимодействие, нужны часто многие условия, иногда весьма отличающиеся от обыкновенных условий, среди которых находятся тела в природе. Так, напр., для горения угля необходимо не только присутствие воздуха, а именно кислорода, в нем находящегося, но сверх того,

необходимо, чтобы уголь был накален, т.-е. нагрет до значительного жара. Накаленная часть угля загорается, т.-е. соединяется с кислородом воздуха, и при этом отделяется теплота, которая служит для накаливания других частей угля, которые потому только и горят, что предварительно накалены. Вообще каждая химическая реакция идет только при известных физических, механических и прочих условиях. Главнейшие условия, оказывающие влияние на ход химических реакций, суть следующие:

а) *Степень нагревания.* Химические реакции соединения идут только в некоторых определенных пределах температур, а вне их не совершаются, как видно уже из примера горения угля, указанного выше. При высоких температурах образование многих соединений не совершается, потому что образованные соединения тогда вполне или частью разрушаются на составные части. В некоторых случаях влияние температуры можно объяснить тем, что при ней одно из реагирующих тел превращается из твердого состояния в жидкое или парообразное или обратно. Превращение в жидкость способствует ходу реакции потому, что помогает полному прикосновению частиц, действующих друг на друга. Другая причина, которой должно приписать значение для объяснения влияния нагревания на возбуждение реакций, состоит в том, что физическое сцепление или внутренняя связь однородных частиц при нагревании уменьшается, и таким образом легче совершается разъединение частей взятых тел и превращение их в новые соединения. В том же случае, когда реакция требует поглощения тепла, как при разложении, потребность нагревания сама собою очевидна. На основании совокупности данных о действии высокой температуры ныне можно утверждать, что все сложные тела, при более или менее сильном жаре, разлагаются. Примеры подобного разложения мы уже видели, описывая разложение красной ртутной окиси на ртуть и кислород и разложение дерева под влиянием жара. Многие тела разлагаются при незначительном жаре, напр., та гремучертутная соль, которая кладется в пистоны или ружейные капсулы, разлагается уже при нагревании несколько выше 120° . Множество тел, составляющих ткани животных и растений, разлагаются уже при температуре 200° . С другой стороны, при очень низких температурах не совершается никаких химических реакций. Это видно уже над растениями, прекращающими свои химические процессы при зимнем холоде. Рауль Пикте (1892), пользуясь очень низкими (до -200° Ц) температурами, получающимися при кипении сжиженных газов (гл. 2), подтвердил, что при температурах ниже -120° не совершается даже таких реакций, как между серною кислотой и едким натром или металлическим натрием, и даже окрашивание лакмуса кислотами начинается лишь при температурах выше -80° . Таким образом, каждая химическая реакция требует для своего хода некоторых температурных граней, и на солнце, где температуры очень высоки, или на луне, где они очень низки, без сомнения, множество наблюдаемых на земле химических превращений вовсе не могут совершаться.

Если нагревать сложное тело, способное происходить из своих продуктов разложения, и дойти до некоторой температуры, когда начинается разложение, то

оно не сразу оканчивается ни по времени, ни по количеству, для определенной массы вещества, заключенного в определенный объем. Только некоторая доля вещества разлагается, другая же часть остается неизменною; если температура возвышается — количество разложенного вещества увеличивается, и затем каждой определенной температуре отвечает свое отношение между разложенным и нетронутым веществом, пока температура не дойдет до той, при которой сложное тело вполне распадается. Это неполное разложение под влиянием температуры называется **диссоциациею**. Можно отличить температуры начала и конца диссоциации. Если при данной температуре диссоциация совершается, но один или все продукты распада не остаются в прикосновении со сложным, неразложившимся веществом, тогда разложение дойдет до конца. Так, известковый камень в жару печи при ее топке весь разлагается на известь и углекислый газ, потому что последний удаляется. Если же замкнуть некоторую массу того же камня в определенный объем, напр., положить в ружейный ствол, а потом его заклепать и накаливать, то углекислый газ удаляться не может, и тогда при каждой температуре, высшей, чем начальная диссоциационная, разложится только некоторая доля камня. Разложение прекратится, когда выделившийся углекислый газ будет представлять наибольшее *диссоциационное давление*, отвечающее данной температуре. Если давление увеличить прибавкой газа, начнется вновь соединение; при уменьшении давления — будет идти разложение. Разложение при этом совершенно подобно испарению: если пар не удаляется, его давление достигает наибольшего, отвечающего температуре, и испарение прекращается. Если тогда паров прибавить, они сгустятся в жидкость, если их убавить, т.-е. часть выпустить, сохраняя температуру, — произойдет испарение. Случаи диссоциации, первоначально понятые Генрихом Сент-Клер-Девиллем, будут неоднократно встречаться впоследствии. Заметим еще, что температура начала диссоциации обыкновенно близка к температуре начала реагирования. В некоторых же случаях существует совершенно определенная температура химического превращения, которую прямо можно определить (и уподоблять), как температуру плавления: выше нее происходит, напр., распадение сложного тела, а ниже — соединение или образование сложного тела, что можно наблюдать не только с помощью термометра, но и по быстрому изменению объема (дилатометром), наступающему при такой *переходной температуре*. Так, природный гипс или двухводная сернокальциевая соль ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) при 107° распадается совершенно (в замкнутом пространстве — иначе вода улетит в виде пара) в жидкую кашу, содержащую $\frac{3}{4}$ бывшей воды в жидком виде и полуводную серноизвестковую соль ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$), а при низших температурах вновь происходит двухводная соль.

б) *Влияние гальванического тока* и электричества вообще на ход химических превращений во многом подобно влиянию теплоты. Большинство сложных тел, проводящих гальванический ток, при действии его разлагаются. А вблизи тех условий, при которых происходит разложение, обыкновенно совершаются и соединения, а потому от действия электричества часто наступают соединения. Электричество можно считать также особым видом частичного движения, как и теплоту, и многое, что относится к влиянию теплоты, относится и к влияниям,

производимым действием тока, только здесь разделения тела на составные части можно достигнуть иногда с большим удобством, потому что оно совершается при обыкновенной температуре. Самые прочные тела могут быть этим путем разложены, и здесь замечается та важная особенность, что составные части являются на различных полюсах или электродах. Вещества, являющиеся на положительном полюсе (аноде), носят название электроотрицательных, а те, которые являются (как, напр., металлы) на катоде, т.-е. на отрицательном полюсе, носят название электроположительных. К разряду первых принадлежат тела не металлические, в большинстве, по крайней мере, случаев, как-то: хлор, кислород и т. п., а также кислоты и сходственные с ними тела. На отрицательном же полюсе являются металлы, водород и сходственные с ним продукты разложения, или ионы. Разложение сложных тел посредством гальванического тока послужило в истории химии к весьма важным открытиям. Многие простые тела были получены этим путем. В особенности знаменито получение металлов калия и натрия, соединения которых с кислородом Лавуазье и химики его времени разлагать не умели. Англичанин Деви показал, что эти вещества разлагаются гальваническим током, и на отрицательном полюсе получил металлы калий и натрий. В последнее время, когда динамомашинны дали возможность удобно получить гальванический ток, сжигая топливо или пользуясь водяными и другими двигателями, этот прием Деви стал удобным и выгодным применить к заводскому получению металлов, напр., Na из сплавленного NaHO , хлора из растворов поваренной соли и т. п.

в) *действием света* некоторые малопостоянные соединения также разлагаются. На этом свойстве некоторых веществ (напр., солей серебра) основана фотография. Механическая работа тех колебаний, которые определяют световые явления, весьма невелика и потому только некоторые, вообще непрочные, тела могут разлагаться светом, по крайней мере, в обыкновенных условиях. Но есть ряд химических явлений, определяемых светом и еще очень мало разработанных в химии. Это именно явления, происходящие в растениях под влиянием света. Здесь совершаются разложения и соединения весьма разнообразные, нередко невозпроизведенные еще искусственными способами. Так, напр., углекислый газ, столь прочный относительно действия тока и тепла, разлагается в растениях, под влиянием света, выделяя кислород. Хлор соединяется с водородом не только под влиянием тепла, но и под влиянием света, показывая, что и соединения, точно так же как разложения, могут возбуждаться действием света.

г) *Механические влияния* оказывают, как и влияния предыдущих родов, свое действие как на ход химических соединений, так и на ход химических разложений. Многие вещества разлагаются от одного трения или удара. Таково, напр., соединение, называемое йодистым азотом, заключающее в себе азот, йод и водород; таково и гремучертутная соль, которая оГ удара в ружейных капсюлях (пистонах) разлагается. Механическое трение заставляет серу сгорать на счет кислорода, заключающегося в бертолетовой соли. Давление также влияет как на физическое, так и на химическое состояние реагирующих веществ и определяет, вместе с температурой, состояние веществ, особенно ясно проявляющееся тогда, когда

вещество находится в упруго-газообразном виде, так как тогда от перемены давления сильно изменяются объемы, а следовательно и число точек встречи разнородных веществ. Так, сжатый водородный газ энергичнее, чем под обыкновенным давлением, действует на иод и на растворы многих солей — при соответственных условиях температуры.

д) Влияние *времени*, на течение реакций сказывается не только в том, что для проникновения тел друг другом—ради возможности химического между ними воздействия—необходимо механическое перемещение, которое может совершаться лишь с определенной скоростью (так, горение твердого вещества в воздухе, совершаясь на поверхности, определяется ее возобновлением и притоком воздуха, что совершается лишь с ограниченной скоростью), но и в том, что, после полного прикосновения, внутреннее перемещение, определяющее химические реакции, требует своего времени, или совершается лишь с определенной скоростью. Общеизвестен пример так называемого вылеживания или старости виноградного вина, содействующего появлению в вине особого „букета" или ароматических начал. Они происходят из кислот и спирта, содержащихся в свежем (молодом) вине в отделенном виде, а при сохранении вина дающих чрез взаимодействие (двойное разложение) воду и ароматические сложные эфиры. Реакция эта, протекая при обыкновенной температуре медленно и принадлежа к числу обратимых (т.-е. сложные эфиры + вода способны давать спирт и кислоту), идет с явно ограниченной скоростью, величина которой зависит от температуры и других условий. Таких реакций, медленно идущих, много, но немалое число наиболее резких химических превращений (с которыми прежде всего и должно познакомиться при начале изучения химии) течет столь быстро, что при их обсуждении обыкновенно время не принимается во внимание. Скорость реагирования рассматривается подробнее в физической химии, и в нашем изложении мы касаемся этого предмета лишь очень кратко.

е) Ходу химических реакций благоприятствует или препятствует то *состояние прикосновения*, в каком находятся действующие тела. Увеличить число точек прикосновения — обыкновенно значит, при прочих равных условиях, увеличить напряженность хода реакций. Достаточно указать хотя бы на один тот пример, что серная кислота не поглощает маслородного газа при обыкновенных условиях прикосновения, но при продолжительном взбалтывании такое поглощение происходит, потому что число прикасающихся точек увеличивается весьма значительно. Когда заставляют действовать твердые тела друг на друга, то для полного и скорейшего их взаимодействия необходимо сколь возможно мелко перемешать их между собою, превратив в возможно мелкий порошок. Бельгийский химик Спринг показал, что порошки твердых тел, при обыкновенной температуре не реагирующих друг на друга, могут подвергаться реагированию при увеличенном давлении. Так, *при давлении* в 6000 атм. сера способна соединяться со многими металлами при обыкновенной температуре, а порошки многих металлов образовать сплавы [31]. Очевидно, что здесь прежде всего должно признать увеличение

точек или плоскостей прикосновения, как причину наступающего взаимодействия, которое, без сомнения, может совершаться с твердыми телами, как с жидкими или газообразными, потому что во всех состояниях вещества, хотя в разной мере и форме, должно признать существование внутреннего движения и подвижность частиц, образующих самые тела.

ж) Немаловажно обратить внимание на то, что внутреннее движение или состояние частей в частицах тел должно быть иным внутри вещества и на его поверхности, потому что внутри тела со всех сторон на каждую частицу вещества действуют другие такие же частицы, а на поверхности тел — только с одной стороны. Поэтому состояние вещества на поверхностях его прикосновения с другими телами будет или более или менее изменено и может быть таким, как при повышении температуры. Этим соображением объясняется многочисленный класс **контактных** химических реакций, т.-е. возникающих от присутствия (прикосновения, катализа) некоторых особых тел. Особенно часто влияют этим способом тела пористые и порошковатые и между ними более всех губчатая платина и уголь. Так, сернистый газ не соединяется прямо с кислородом, но от присутствия губчатой платины соединение происходит с выделением теплоты [32].

Вышеизложенные общие, вступительные химические понятия получают свой настоящий смысл только при знакомстве с частностями, к которым мы теперь и перейдем. Тем не менее неизбежно было-с самого начала ознакомиться с такими многообъемлющими началами, каковы понятия о сохранении вещества и сил, потому что только при их признании и только под их влиянием разбор частных может быть удобоисполнимым.