

541.13
434



ГЕМФРИ ДЭВИ

**О
НЕКОТОРЫХ ХИМИЧЕСКИХ
ДЕЙСТВИЯХ ЭЛЕКТРИЧЕСТВА**

1933

6493

**ГОСУДАРСТВЕННОЕ
ТЕХНИКО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ
ИЗДАТЕЛЬСТВО**





ГЕМФРИ ДЭВИ

1778 — 1829 гг.

541.13
494x

53
2-94

КЛАССИКИ ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ

под общей редакцией

И. И. АГОЛА, С. Н. ВАВИЛОВА, М. Я. ВЫГОДСКОГО
В. М. ГЕССЕНА, М. Л. ЛЕВИНА, А. А. МАКСИМОВА
А. А. МИХАЙЛОВА, И. П. РОЦЕНА, А. Я. ХИНЧИНА

Кат. гр. 154

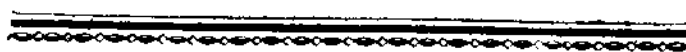
1965



159с 1р75а II 1р25к



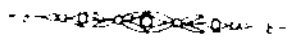
71409366



6

P-0

HUMPHRY DAVY



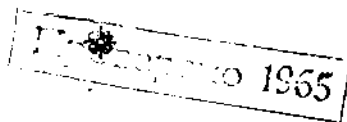
ГЕМФРИ ДЭВИ

О

НЕКОТОРЫХ ХИМИЧЕСКИХ
ДЕЙСТВИЯХ
ЭЛЕКТРИЧЕСТВА

*Перевод, биографический очерк
и примечания*

А.Н.ФРУМКИНА



ГОСУДАРСТВЕННОЕ
ТЕХНИКО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКВА 1933 ЛЕНИНГРАД

РЕСПУБЛИКАНСКАЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
БИБЛИОТЕКА

*Суперобложка, переплет и орнаментация
книги художника А. Крейчика.*

Редакционную работу по этой книге провела Н. Ершова. Издание сформила В. Зазульская. Корректуру держала Л. Свешникова. Наблюдала за выпуском О. Морозова. Рукопись сдана в производство 10/VII 1932 г., листы подписаны к печати 11/VII 1933 г., книга вышла в свет в августе 1933 г., в количестве 5000 экз. на бумаге формата $72 \times 105^{1/32}$, печатных знаков в книге 239000, листов 10, заказ № 5807 ГТТИ № 498, уполномоченный Главлита Б 31049. Т 14-5-4.

Фабрика книги «Красный пролетарий», издательство ЦК ВКП(б) Партиздата. Москва, Краснопролетарская, 16.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Мемуары Дэви занимают особое положение в истории электрохимии. Они содержат первое подробное опытное исследование явлений электролиза и переноса ионов, первую схему электрической теории химического сродства и, наконец, описание первого и самого блестящего технического приложения электрохимии — получения элементарных калия и натрия. Этим оправдывается их перевод в настоящее время.

Предлагаемый перевод, по возможности, точно воспроизводит английские оригиналы, напечатанные в «Philosophical Transactions» Лондонского королевского общества за 1807 и 1808 гг. Перевод снабжен примечаниями, из коих пять, соответственно отмеченные, заимствованы у Оствальда.

А. Фрумкин.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5
А. Н. Фрунким. Биографические данные	11
I. О некоторых химических действиях электричества	
1. Введение	23
2. Об изменениях воды под действием электричества	24
3. О действиях электричества при разложении различных соединений	38
4. О переносе некоторых составных частей тел при действии электричества	47
5. О прохождении под действием электричества кислот, щелочей и других веществ через разнообразные химические вещества, их притягивающие	52
6. Несколько общих замечаний о рассмотренных явлениях и о том, как происходят разложение и перенос	58
7. Об общих законах химических изменений, производимых электричеством	63
8. О соотношениях между электрическими энергиями тел и их химическим сродством	72
9. О роде действия столба Вольта с опытными пояснениями	80
10. Некоторые общие пояснения и применение изложенных фактов и принципов; заключение	85

II. О некоторых новых случаях химических изменений, вызванных электричеством, в частности о разложении нелетучих щелочей и о выделении новых веществ, которые являются их основаниями, а также об общей природе щелочных тел

1. Введение	99
2. О методах, применявшихся для разложения нелетучих щелочей	101
3. Теория разложения нелетучих щелочей; их состав и получение	106
4. О свойствах и природе основания кали	110
5. О свойствах и природе основания натра	124
6. О содержании оснований и кислорода в кали и натре	130
7. Несколько общих замечаний о соотношениях между основаниями кали и натра и другими телами	137
8. О природе аммиака и щелочных тел вообще вместе с некоторыми замечаниями о надеждах на новые открытия, которые обусловлены рассмотренными фактами	142
Примечания	153

А. Н. ФРУМКИН

ГЕМФРИ ДЭВИ

БИОГРАФИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

Гёмфри Дэви (Humphry Davy) родился 17 декабря 1778 г. в городке Пензенс (Penzance) в Корнуэльсе. Способный и рано развившийся мальчик не проявлял, однако, на школьной скамье ни особенного прилежания, ни интереса к преподававшейся в школе науке. После смерти своего отца, оставившего семью без всяких средств к существованию, молодой Дэви принял решение посвятить себя медицине; поступив в качестве ученика к практиковавшему в Пензенсе врачу, он серьезно занялся своим образованием. Он знакомится с сочинениями Лавуазье (Lavoisier) и Никольсона (Nicholson) и, увлеченный высказанными в них идеями, придумывает новую теорию сущности света. Как раз в это время д-р Томас Бэддоэс (Thomas Beddoes) учреждает в Бристоле медицинский пневматический институт для изучения и применения физиологических свойств газов. Дэви по рекомендации получает должность в этом институте. В следующем 1799 г. он публикует в журнале Бэддоэса «West Country Contributions» свои первые печатные произведения. «О тепле, свете и соеди-

нениях света вместе с новой теорией дыхания и наблюдениями над химией жизни» и «Об образовании флюксигена и окраске живых существ». В этих работах, наряду с описанием интересных опытов над трением двух кусков льда, доказывающих нематериальность тепла, Дэви излагает чрезвычайно фантастическую теорию, в которой свет рассматривается как особое тело, а кислород—как соединение этого тела с некоторым элементом. Впоследствии Дэви очень жалеет об опубликовании этих незрелых трудов. В апреле этого же года Дэви открывает физиологические свойства закиси азота (веселящего газа); это открытие, опубликованное вместе с некоторыми другими наблюдениями в работе, озаглавленной «Химические и философские исследования, посвященные, по преимуществу, закиси азота», делает его сразу популярным. Веселящий газ входит в моду, все приезжают подышать им в пневматический институт, в том числе и такие знаменитости, как поэты Саути (Southy) и Кольридж (Colridge).

В 1801 г. Дэви получает от графа Румфорда (Rumford) приглашение занять должность ассистента в Королевском институте в Лондоне и через год делается профессором этого института. Первые курсы, читанные Дэви, посвящены прикладным вопросам—химическим основам дубления и агрономической химии. Однако в то же время он не перестает заниматься и теорией, направив внимание на исследование электрохимических явлений. В июне 1801 г. Дэви делает Королевскому обществу сообщение о гальванических цепях, построенных из одного металла и двух жидкостей. Пятью



Опыт с веселящим газом в Королевском институте. (карикатура).

годами позже он читает свою первую Bakerian Lecture («О некоторых химических действиях электричества»), в которой он приводит ряд удивительных по своей систематичности наблюдений над явлениями электролиза, обобщенных им в стройную теорию электрической природы химического сродства. Осенью 1807 г., действуя электрическим током на расплавленные едкие щелочи, Дэви открывает калий и натрий. Описанию опытов над этими новыми металлами посвящена его вторая Bakerian Lecture. Далее следуют попытки выделить металлы щелочных земель, приведшие, впрочем, только к получению амальгам этих металлов, опыты, опровергающие предположение Гей-Люссака о содержании водорода в калии, получение бора из борной кислоты, работы с теллуристым водородом и, наконец, доказательства элементарной природы хлора, опровергающие общепринятое в то время мнение, по которому хлор нужно рассматривать как окисел неизвестного мурия (третья, четвертая и пятая Bakerian Lecture).

Открытия эти создают Дэви европейскую известность; на его лекциях в Королевском институте собирается до тысячи человек. Французская академия наук присуждает ему медаль за лучшую работу о гальванизме.

В 1812 г. выходит в свет его книга «Основание химической философии», посвященная его жене. К этому же времени относятся работы Дэви над хлористым азотом, закончившиеся сильным взрывом, при котором Дэви повредил себе глаза, и исследования по химии соединений фтора. Осенью 1813 г. он отправляется вместе с женой в Европу; их сопровождает в качестве «секретаря и

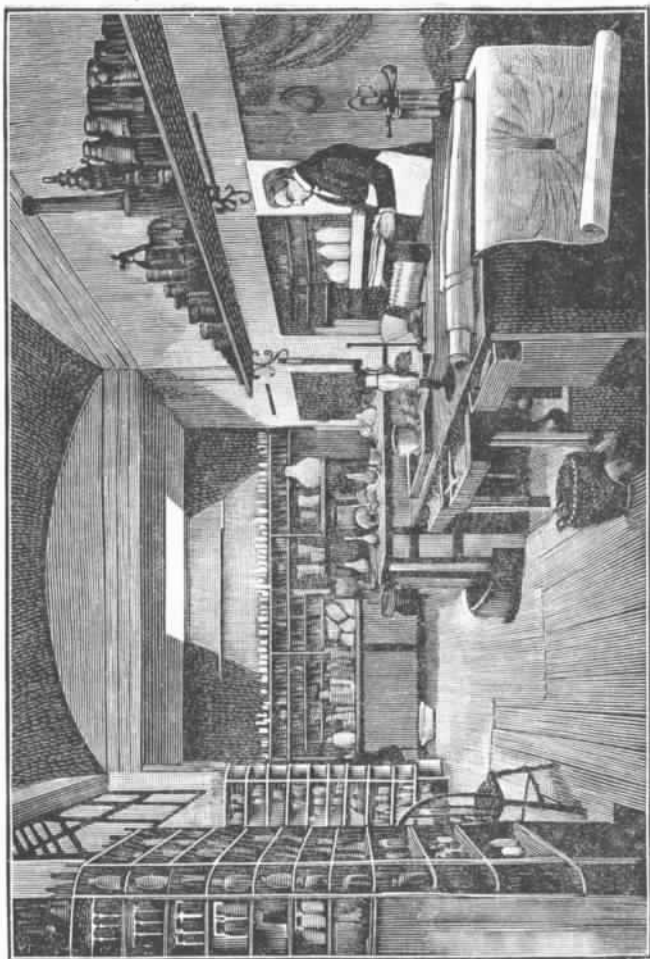
помощника при опытах» Михаила Фарадей. В Париже его ждет самый радушный прием. Академия наук избирает его членом-корреспондентом. Дэви восстанавливает, однако, против себя французских ученых своей резкостью и педержанностью; он окончательно портит отношения, наскоро решая в своей походной лаборатории вопрос об элементарной природе водорода, который за два года до присада Дэви был открыт во Франции Куртуа и которым французские химики очень интересовались.

Из Франции Дэви едет в Италию, продолжая все время свои научные работы. Он занимается то природой электричества у электрического ската, то продуктами горения алмаза, который он сжигает в атмосфере кислорода с помощью зажигательного стекла, то составом античных красок.

В 1815 г. Дэви опять в Лондоне. Здесь он обращает свое внимание на вопрос о безопасной лампе для углекопов. Углевив себе с самого начала, насколько существенно для предотвращения взрыва быстрое охлаждение взрывчатой смеси внутри лампы, после нескольких проб с узкими металлическими трубками, он конструирует свою знаменитую лампу, защищенную металлической сеткой. В 1816 г. лампа Дэви уже принята на практике.

В 1818 г. английское правительство посылает Дэви в Неаполь для изучения панирусов из Геркуланума. После его возвращения в 1821 г. его избирают президентом Королевского общества. К тому же времени относится неудачный план Дэви защиты медных частей судов от порчи с помощью железных пластин, доставивший честолюбивому ученому много неприятностей.

11409366

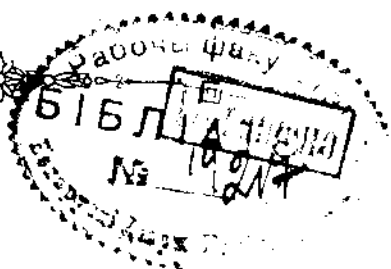
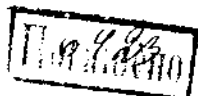


Генри Дэви в своей лаборатории.

Пошатнувшееся здоровье заставляет Дэви уехать в 1827 г. на юг. Однако в конце этого года он возвращается в Англию и пишет книгу об ужении рыбы, своем излюбленном спорте. Весною 1828 г. он снова уезжает на юг и присылает оттуда «Заметки об электричестве ската». Это его последний научный мемуар. В феврале 1829 г. Дэви поражает второй удар, и 29 мая он умирает в Женеве. Его посмертная книга «Утешения в путешествии или последние дни философа» вышла в следующем году.

Изумительные энергия и настойчивость при выполнении поставленных задач, способность к широким общениям, поражающая быстрота соображения и смелый полет фантазии—вот отличительные черты работ Дэви. Не даром Кольридж сказал о нем: «Если бы он не был величайшим химиком, то он был бы величайшим поэтом своего времени».

Дэви был чрезвычайно честолюбив, и честолюбие часто делало его несправедливым по отношению к другим. Характер Дэви был раздражительный и нервный; его обвиняли в высокомерии, хотя биограф его утверждает, что последнее было только маской, под которой он старался скрыть свою непреодолимую робость. Забудем, однако, о слабостях Дэви, как человека, и сохраним в памяти только образ великого мыслителя и гениального изобретателя.



ГѢМФРИ ДЭВИ

**ДВА ДОКЛАДА
ЧИТАННЫЕ
ПЕРЕД КОРОЛЕВСКИМ ОБЩЕСТВОМ
В ЛОНДОНЕ**



О НЕКОТОРЫХ ХИМИЧЕСКИХ ДЕЙСТВИЯХ ЭЛЕКТРИЧЕСТВА

*Читано перед Королевским обществом в Лондоне
в качестве Bakerian Lecture
20 ноября 1806 г.*

1. Введение

Химические действия электричества обратили на себя в последнее время особое внимание философов; однако новизна этих явлений, отсутствие сходства между ними и известными фактами и кажущиеся противоречия некоторых выводов окутали все исследования глубоким мраком.

Я надеюсь, что попытка разобрать этот вопрос не будет сочтена неподходящей темой для Bakerian Lecture *¹. Мне придется при этом подробно коснуться некоторых кропотливых (и, боюсь,

* Здесь и в дальнейшем цифра означает ссылку на примечания в конце книги. Ред.

скучных) опытов, бывших совершенно необходимыми для моей работы, и кроме того бросить некоторый свет на явления, которые до сих пор не были полностью объяснены, и указать некоторые свойства одного из самых могущественных и распространенных материальных агентов.

2. Об изменениях воды под действием электричества.

Уже при первых химических опытах, произведенных со столбом Вольта, наблюдалось, что под действием электрического тока в воде у противоположно заряженных металлических поверхностей появляются щелочи и кислоты*.

Крюикшенк (Cruikshank) ** предполагал, что кислота эта есть не что иное, как азотная кислота, а щелочь—аммиак. Вскоре после этого Дезорм (Désormes) *** пытался доказать опытным путем, что полученные вещества суть соляная кислота и аммиак, а Бруньятели (Brugnatelli) **** утверждал, что образуется особое новое вещество, подходящим названием для которого он считал название «электрическая кислота». Опыты, произведенные в Италии и у нас над образованием

* «Nicholson's Journal», 4, 183.

** Там же, 4, 261.

*** «Annales de Chimie», 37, 233.

**** «Phil. Mag.», 9, 181.

солянокислого натра, еще памятные всем *, а споры, вызванные ими, еще не заглохли. В начале 1800 г. я установил, что, когда две порции воды, находящиеся в двух стеклянных сосудах, соединенных влажным пузырем или каким-нибудь другим влажным животным или растительным веществом, подвергались с помощью золотых проволок электрическому действию вольтова столба, то в сосуде, содержащем положительную проволоку, т. е. проволоку, передающую электричество, появлялся азотносолянокислый раствор золота, а в противоположном сосуде—раствор натра **. Вскоре я убедился, однако, что соляная кислота в этих опытах возникала от применявшихся в них животных и растительных веществ, ибо когда в дальнейших опытах я пользовался теми же хлопчатобумажными волокнами, но промывал их после каждого опыта слабой азотной кислотой, то я нашел, что, в конце концов, вода в аппарате, даже после продолжительного и очень сильного воздействия, не давала никакой реакции с раствором азотнокислого серебра.

В тех случаях, когда я получал много натра, стекло казалось заметно разъеденным в точке соприкосновения с проволокой. Мое убеждение в том, что образование щелочи нужно отнести, главным образом, за счет этого источника, еще

* Raschioni и Peele, «Phil. Mag.», 21, 279.

** Я познакомил с результатами своего опыта д-ра Бэддокса и упомянул об этом обстоятельстве сэру Джеймсу Холлу Клейфильду и другим друзьям в 1801 г.

более окрепло, когда я нашел, что никакого нелетучего солеобразного вещества при электролизе дистиллированной воды в одной единственной агатовой чашке с помощью двух платиновых острий, соединенных с вольтанческой батареей, не получается. К сходным выводам относительно появления соляной кислоты пришли: Гальваническое общество в Париже, д-р Воластон (Wollaston), который натолкнулся на удачный способ соединять противоположные сосуды хорошо промытым асбестом, Бю (Biot) и Тенар (Thénard)*.

Однако в работе, опубликованной в «Nicholson's Journal» в августе этого года, Сильвестр (Sylvester) утверждает, что, хотя ни соляная кислота, ни летучая щелочь не образуются при работе с одним сосудом, и то и другое вещество возникают при пользовании двумя сосудами. Чтобы устранить все возражения, относящиеся к растительным веществам и к стеклу, он провел весь опыт с сосудом, сделанным из жженой глины того сорта, какой идет на трубки для курения, и поставленным в платиновый тигель. Я не сомневаюсь в точности его наблюдений, но правильность его выводов представляется мне спорной. Он полагает, что получил нелетучую щелочь, потому что жидкость после нагревания и выпаривания оставляла вещество, которое окрашивало куркумовую бумажку в бурый цвет. Однако в опыте

* «Moniteur» № 40, 1836.

не было учтено того, что тот же эффект мог быть вызван присутствием извести, содержащейся в значительных количествах во всякой глине; наконец, если даже это и была, действительно, летучая щелочь, то необходимо иметь в виду, что материалы, идущие на изготовление курительных трубок, не таковы, чтобы можно было исключить присутствие в них соединений этого вещества.

Я повторил опыты указанного исследователя, раздобыв маленькие цилиндрические чашки из агата, емкостью примерно в $\frac{1}{4}$ куб. фута каждая*. Я кипятил их в течение нескольких часов в дистиллированной воде и соединял куском очень белого и просвечивающего асбеста, который был обработан тем же способом; затем я наполнял их дистиллированной водой и подвергал с помощью двух платиновых проволок действию электрического тока от 150 пар медных и цинковых пластин, поверхностью в 4 кв. дюйма каждая**, смоченных раствором квасцов. По истечении 48 часов я исследовал результаты процесса: лакмусовая бумага немедленно сильно краснела при погружении в цилиндр положительной проволоки; куркумовая бумага при погружении в другой цилиндр заметно темнела; вещество с кислой реакцией давало очень слабую муть с раствором азотно-кислого серебра; жидкость, которая действовала

* 1 фут = 0,3048 м; 1 куб. фут = 0,0283 м³. Ред.

** 1 дюйм = 2,54 см; 1 кв. дюйм = 6,45 см². Ред.

на куркуму, сохраняла эту способность и после сильного кипячения; по мере выпаривания она делалась все более ясно выраженной. Прибавив к этой жидкости углекислого аммиака, я выпарил все и прокалил; осталось небольшое количество белого вещества, обладавшее, насколько я мог выяснить, свойствами углекислого натра. Я сравнил это вещество с такими же маленькими количествами углекислого кали и натра. Оно не так легко расплывалось, как первое из этих двух веществ. С азотной кислотой оно давало соль, которая, подобно азотнокислomu натру, вскоре притягивала воду из влажной атмосферы и расплывалась.

Результаты, конечно, были неожиданные, но они совершенно не убедили меня в том, что вещества, которые я получил, действительно, возникли под действием тока. При аналогичном опыте со стеклянными сосудами, продолжавшемся столько же времени и при тех же условиях, я получил, примерно, в 20 раз больше щелочи и заметил полное отсутствие соляной кислоты. Поэтому казалось вполне вероятным, что агат может содержать или в виде соединения, или прочно поглощенными в своих порах небольшие количества какого-то солеобразного вещества, с трудом открываемого химическим анализом. Чтобы выяснить это, я повторил опыт во второй, третий и четвертый раз. При втором опыте в сосуде, содержащем кислоту, при действии азотнокислого серебра все еще появлялась муть, хотя и менее сильная; при третьем

опыте она была еще заметна; при четвертом—обе жидкости после смешения оставались совершенно прозрачными. Количество щелочного вещества уменьшалось при каждом процессе, а при последнем опыте, несмотря на то, что в батарее поддерживалось сильное напряжение в течение трех дней, жидкость приобрела лишь в очень слабой степени способность действовать на куркумовую бумагу, однако щелочные свойства ее по отношению к слегка покрасневшей лакмусовой бумажке, которая является гораздо более чувствительным реактивом, были ясно выражены. После выпаривания и обработки углекислым аммиаком все же оставалось еще заметное количество нелетучей щелочи. Другой сосуд содержал кислоту в избытке. Жидкость в нем имела кислый вкус и пахла, как вода, над которой долгое время сохранялись значительные количества азотистых газов; она не действовала на раствор солянокислого барита, и капля этой жидкости, помещенная на серебрянную полированную пластинку, оставляла после испарения черное пятно, совершенно подобное тому, которое дает очень слабая азотная кислота.

После этих наблюдений я не могу более сомневаться в том, что какое-то солеобразное вещество, содержащееся в агате, было источником кислоты, осаждающей азотнокислое серебро, и большей части щелочи. Повторив опыт еще 4 раза, я убедился, однако, что появление последнего вещества имело еще и другую причину, ибо оно

продолжало появляться все время в достаточно заметных и, повидимому, постоянных количествах, несмотря на то, что я принял всевозможные меры предосторожности. Я оградил сосуды стеклом от действия воздуха; все материалы были неоднократно промыты дистиллированной водой; наконец, я не дотрагивался пальцами до частей прибора, приходивших в соприкосновение с жидкостью.

После всех этих опытов мне оставалось одно: предположить, что единственное вещество, которое может быть источником щелочи,—это сама вода. Вода, испытанная с помощью азотнокислого серебра и солянокислого барита, казалась чистой. Однако хорошо известно, что кали и натр при быстрой перегонке увлекаются в небольших количествах; кроме того, вода из New River, которую я пользовался, содержит животные и растительные загрязнения, и легко себе представить, что последние также могут стать источником солей, способных быть увлеченными при быстрой перегонке.

Чтобы произвести опыт возможно совершенным способом, я раздобыл два полых конуса из чистого золота, вмещавших около 25 гран воды каждый*, наполнил их дистиллированной водой, соединил увлажненным кусочком асбеста, которым я пользовался и в предыдущих опытах, и подверг все это действию voltaической батареи из ста пар медных и цинковых пластин в 6 кв. дюймов; пла-

* 1 гран = 64,7989 мг. Ред.

стины были погружены в раствор квасцов и слабой серной кислоты. Через 10 минут вода в отрицательной трубке сообщала лакмусовой бумажке синеватый оттенок, вода же в положительной трубке окрашивала ее в красный цвет. Опыт продолжался в течение 14 часов. Количество кислоты все время возрастало, и к концу опыта вода приобрела сильно кислый вкус. Напротив, щелочные свойства жидкости в другой трубке оставались все время в стационарном состоянии, и к концу опыта жидкость действовала на лакмус и куркуму не сильнее, чем при первом испытании. Эффект снижался, если жидкость в течение одной минуты сильно нагревалась, однако после выпаривания можно было доказать обычным способом присутствие некоторого количества нелетучей щелочи. Что касается кислоты, то, поскольку ее свойства были исследованы, они ничем не отличались от свойств азотной кислоты, содержащей избыток азотистых газов.

Я повторил опыт, продолжая процесс в течение трех дней. К концу этого времени вода в сосуде была разложена и выпарилась больше чем на половину своего первоначального количества. В результате получилась сильная кислота, щелочь же продолжала быть в таком же небольшом количестве, как и в предыдущем опыте. Она действовала несколько сильнее на лакмус (что объясняется значительным уменьшением объема жидкости), но после нагревания давала то же количество твердого вещества. Тут уже нельзя было сомневаться в том,

что вода содержит в очень небольших количествах какое-то вещество, которое может вызвать появление нелетучей щелочи; запас этого вещества, повидимому, скоро исчерпывается. Возникает естественный вопрос: является ли это вещество солеобразным телом, увлеченным при перегонке, или это—азот, который, быть может, входит в состав нелетучей щелочи и который в условиях опыта должен был бы исчерпаться, поскольку его дальнейшее поглощение из атмосферы затруднялось вследствие насыщения воды водородом.

Я считал первое предположение более правдоподобным. Я медленно выпарил в серебрянном сосуде при температуре ниже 140°F^* кварту дистиллированной воды, которой я пользовался; осталось 0,7 грама твердого вещества. Вещество это обладало соленым и в то же время металлическим вкусом и расплывалось на воздухе. Мне не удалось получить из него правильных кристаллов. На лакмус и куркуму оно не действовало, но часть его, нагретая в серебрянном тигле до красного каления, приобрела сильно щелочные свойства. Было невозможно произвести детальный анализ такого ничтожного количества, но, повидимому, оно состояло, по преимуществу, из смеси азотнокислого натра и азотнокислого свинца, причем источником металлического вещества, вероятно, был холодильник обычного перегонного аппарата, в котором вода перегонялась.

$$^{\circ}\text{F} = \frac{5}{9} (^{\circ}\text{C} - 32) \text{ C. P. A.}$$

После того как содержание солеобразного вещества в дистиллированной воде таким образом было ясно обнаружено, было легко уже выяснить его действие во время опыта. Я наполнил опять оба золотых конуса водою. Вода в отрицательно наэлектризованном конусе скоро достигла максимума своего действия на куркумовую бумажку. Я внес тогда в нее очень небольшое количество вещества, полученного при только что описанном процессе испарения. Меньше чем в 2 минуты действие его стало очевидным, а в течение 5 минут цвет бумаги сделался яркокоричневым.

Я предположил затем, что, собирая воду после повторной медленной перегонки, я найду возможность избежать какого бы то ни было появления нелетучей щелочи при действии тока. И опыт показал, что я был прав.

Некоторое количество такой воды было налито в золотые сосуды, и ею же был смочен асбест. Вода в отрицательном сосуде после двухчасового действия тока не окрашивала куркумовой бумаги, однако вода эта приобрела в очень слабой степени способность действовать на лакмус. Способность эта исчезла после сильного двух- или трехминутного нагревания, так что есть все основания предполагать, что она зависела от присутствия небольших количеств аммиака.

И произвел подобный же опыт с порцией той же самой воды в агатовых сосудах, которыми я часто пользовался, и получил те же результаты.

Бесполезно разбирать подробности других опытов того же рода: все факты свидетельствуют о том, что нелетучая щелочь не порождается, а выделяется при действии тока; ее источником могут быть применяемые в опыте твердые материалы или же солеобразные вещества, содержащиеся в воде.

Я произвел большое количество опытов в сосудах из различных материалов с водой, полученной с помощью очень медленной перегонки. Почти во всех случаях появлялось некоторое количество нелетучей щелочи.

В восковом сосуде щелочным веществом была смесь натра и кали, а кислым—смесь серной, соляной и азотной кислот. В каучуковом сосуде щелочное вещество состояло, вероятно, главным образом, из кали. Куб из каррарского мрамора в дюйм величиной и с выемкой в центре верхней грани был помещен в платиновый тигель, наполненный до уровня верхней грани куба очищенной водой; той же жидкостью наполнялась и выемка. Тигель был наэлектризован положительно сильным voltaическим столбом, а отрицательно наэлектризованная проволока была введена в выемку.

Вода вскоре приобрела способность действовать на куркуму; из нее можно было выделить как известь, так и нелетучую щелочь. Тот же эффект имел место и при повторных опытах, но количество нелетучей щелочи все время уменьшалось. После 11 опытов, из которых каждый продолжался

2—3 часа, нелетучая щелочь совершенно исчезла, возникновение же известковой воды было равномерным.

Я приготовил раствор из 500 гран этого мрамора в азотной кислоте. Осадив полученную смесь углекислым аммиаком, я собрал и выпарил остающуюся жидкость и разложил азотнокислый аммиак нагреванием. После этого осталось около $\frac{3}{4}$ грана нелетучего солеобразного вещества, основанием которого был натр. Могло притти на ум, что каррарский мрамор еще недавно был в соприкосновении с морской водой; поэтому я испытал тем же способом кусок зернистого мрамора, отломанный мною от скалы на одной из самых высоких первичных гор Донегаля. Он также дал нелетучую щелочь при действии отрицательного электричества.

Кусок шифера из Корнуэльса, обработанный таким же способом, дал тот же результат; подобным же образом натр выделяли и серпентин с Лизарда и граувака из Северного Уэльса. Вероятно, что существует мало камней, не содержащих хотя бы маленьких количеств солей, которые во многих случаях могут быть механически распределены в их веществе. Это нетрудно понять, если вспомнить, что все наши скалы и отложения носят на себе явные признаки бывшего пребывания под морской водой.

Далее мне удалось показать, что натр, получавшийся в стеклянных сосудах, происходил, по преимуществу, из стекла, как я это всегда и пред-

полагал. Я взял мои золотые конусы с водой и асбестом; опыт велся, как обычно. Через четверть часа вода в отрицательном сосуде еще не действовала на куркуму; я ввел в него кусочек стекла. Через несколько минут жидкость у поверхности сосуда окрасила бумагу в яркий темнокоричневый цвет.

Во всех моих опытах получалось кислое вещество со свойствами азотной кислоты, и чем продолжительнее был опыт, тем большее количество кислоты появлялось.

Таким же образом, повидимому, и при работе с очищенной водой в золотых конусах в течение первых нескольких минут всегда образовывались очень небольшие количества летучей щелочи, но количество ее скоро доходило до некоторого предела.

Естественно было объяснять появление того и другого вещества соединением соответственно, водорода и кислорода в момент их выделения с азотом воздуха, растворенным в воде². С этой точки зрения, опыты д-ра Пристли (D-r Priestley) над поглощением газов водою могут дать простое объяснение постоянному образованию кислоты и ограниченному образованию основания, ибо водород, растворяясь в воде, вытесняет, повидимому, азот, в то время как кислород и азот могут сосуществовать в растворенном состоянии*.

Чтобы придать моим опытам более законченную форму, я поместил золотые конусы с очищен-

* «Priestley's Experiments and Observations», 1, 59.

ной водой под колокол воздушного насоса (воздух выкачивался, пока не оставалось $\frac{1}{64}$ первоначального количества). Затем сосуды были соединены с помощью особого приспособления с действующей вольтаической батареей из 50 пар пластин в 4 кв. дюйма. Процесс продолжался 18 часов, после чего результаты его были исследованы. Вода в отрицательном сосуде не действовала на подготовленный лакмус, а вода в положительном сосуде сообщала ему слабо заметный красный оттенок.

Нет сомнений, что при доступе воздуха образовалось бы за это время большее количество кислоты. Полученный эффект именно и связан, как я думал, с тем количеством азота, которое осталось в соприкосновении с водой.

Я повторил опыт в еще более убедительной форме. Установив прибор, как описано выше, я выкачал колокол и наполнил его водородом из газометра, снова выкачал и снова ввел тщательно приготовленный водород. Процесс продолжался 24 часа, и к концу этого времени ни в одном из двух сосудов вода не оказывала ни малейшего действия на лакмус.

Таким образом, повидимому, не подлежит никакому сомнению, что химически чистая вода разлагается электричеством исключительно на газообразные вещества—на кислород и водород. Причина разложения воды, так же как и других упомянутых разложений, будет мною сейчас рассмотрена.

3. О действиях электричества при разложении различных соединений

Описанные выше опыты над получением щелочи из стекла и над разложением различных солеобразных соединений, содержащихся в животных и растительных веществах, дали ряд любопытных тем для дальнейшего исследования.

Было очевидно, что при всех этих измепениях, когда появлялись и кислота и щелочь, кислота собиралась в воде вокруг положительно заряженной металлической поверхности, а щелочь—вокруг отрицательно заряженной. Этот закон действия был, повидимому, непосредственно связан с одним из первых явлений, наблюдавшихся при опытах с вольтанческим столбом, а именно с разложением поваренной соли, которой были пропитаны картонные прокладки, а также со многими наблюдавшимися впоследствии случаями разделения составных частей нейтральных и металлических солей, в частности с теми, которые были описаны Гизингером (Hisinger) и Берцелиусом (Berzelius)*.

Первые опыты, которые я произвел непосредственно по этому вопросу, относились к разложению твердых тел, трудно растворимых или совершенно не растворимых в воде. Судя по действию электричества на стекло, я предполагал, что и разнообразные соединения земель также могут подвергаться изменениям при сходных обстоятель-

* «Annales de Chimie», 51, 167.

ствах. Соответствующие опыты дали совершенно определенные и удовлетворительные результаты.

Две чашки из плотной сернокислой извести, вмещавшие около 14 гран воды каждая, соединялись волокнистым гипсом, увлажненным чистой водой; в чашки также наливалась вода, и вводились платиновые проволоки от вольтаической батареи из 100 пар 6-дюймовых пластин, так что электричество должно было проходить через волокнистый гипс. По истечении 5 минут вода в сосуде, соединенном с положительной проволокой, сделалась кислой, вода же в противоположном сосуде сильно окрашивала лакмус. Через час жидкости были тщательно исследованы. Оказалось, что в чашке, содержавшей отрицательную проволоку, получился чистый насыщенный раствор извести, а сама проволока частично покрылась корой из извести; другая чашка оказалась наполненной раствором серной кислоты умеренной крепости. Я достал два кубических куска кристаллического сернокислого стронциана приблизительно в 1 дюйм величиной; в каждом из них было высверлено углубление, могущее вместить 8 гран воды. Кубы я погрузил в чистую воду в платиновом тигле, причем уровень жидкости был установлен на несколько линий ниже поверхности кубов; в углубления, наполненные чистой водой, были введены две платиновые проволоки. Выделение газов, которое наблюдалось, когда проволоки были соединены с батареей из 100 элементов, доказывало, что сульфат строн-

циана был достаточно пористым, чтобы образовывать удовлетворительно проводящую цепь. Результаты этого опыта выявлялись гораздо медленнее, чем результаты предыдущего опыта, и должно было пройти некоторое время, прежде чем можно было наблюдать заметный эффект. Но конец был тот же. Через 30 часов жидкость в углублении, где находилась отрицательная проволока, приобрела способность осаждать раствор сернистого кали, присутствие же серной кислоты в жидкости в другом углублении было очевидно по ее действию на солянокислый барит.

Я произвел (при подобных же обстоятельствах) опыт над плавиковым шпатом, но так как через кристаллический плавиковый шпат влажность не проникает, то оба углубления были соединены с помощью влажного асбеста. Разложение и в этом случае происходило весьма медленно, однако в течение 2 дней в одном из вместилищ образовался довольно крепкий раствор извести, в другом же получилась кислота, которая осаждала уксуснокислый свинец и оставляла пятно на стекле, с которого она испарялась.

Разложить сернистый барит, как и я предполагал, было гораздо труднее, чем разложить сернистый стронциан или плавиковый шпат. Я произвел над ним 4 или 5 опытов с таким же прибором, как тот, что применялся для плавикового шпата, прежде чем мне удалось получить определенные результаты. В последнем опыте, про-

изведенном с этим веществом, в двух кусках от одного большого кристалла были вышлифованы углубления, вмещавшие около 5 гран воды каждое; они были соединены влажным асбестом и подвергнуты в течение 4 дней действию батареи из 150 пар пластин в 4 кв. дюйма. Когда количество воды уменьшалось, я добавлял свежие порции. К концу опыта жидкость на положительной стороне прибора мгновенно окрашивала лакмус в красный цвет, на вкус была очень кислой и давала заметный осадок с раствором солянокислого барита; жидкость, получившаяся на другой стороне, делала раствор куркумы более темным, но не давала мути с раствором сернокислого кали. На стенках и краях углубления было все же заметно небольшое количество белой коры, и я предположил, что это, может быть, и есть барит, который соединился с углекислотой атмосферы во время чрезвычайно медленного разложения. Чтобы убедиться в этом, я внес в углубление каплю слабой соляной кислоты. Появилось несколько пузырьков газа. Полученная жидкость давала хорошо заметную белую муть с раствором сернокислого натра³.

Во всех этих случаях составные части тел, которые преобразовывались под действием электричества, присутствовали в значительных количествах и подвергались этому действию на большой площади. Однако, судя по опытам с водой в различных сосудах, я имел основания предполагать, что очень небольшие количества кислых и щелоч-

ных веществ могут быть отщеплены под действием электричества также и от твердых соединений, состоящих, по преимуществу, из чистых земель. Эту часть вопроса нетрудно было выяснить.

При одном геологическом исследовании, о котором я при случае буду иметь честь доложить обществу, я произвел тщательный анализ образца мелкозернистого базальта из Порт-Раша в графстве Антрим, который я сплавил с борной кислотой; в 100 частях оказалось $31\frac{1}{2}$ части натра и почти $\frac{1}{2}$ части соляной кислоты вместе с 15 частями извести. Этот минерал представлялся мне чрезвычайно пригодным для задуманного опыта. В двух кусках надлежащей формы я высверлил углубления, вмещающие 12 гран воды каждое; они были соединены влажным асбестом, и опыт проделан, как обычно, с батареей в 50 пар пластин. По прошествии 10 часов результаты его были тщательно исследованы. Положительно наэлектризованная жидкость обладала сильным запахом окисленной соляной кислоты⁴ и обильно осаждала азотнокислое серебро, другая часть жидкости действовала на куркуму и оставляла по испарении какое-то вещество, повидимому, смесь извести и натра.

Кусок от образца плотного цеолита с Джайантс Козевей (Giant's Causeway), в котором анализ обнаружил на 100 частей 7 частей натра, имел посредине небольшое углубление. Он был погружен в чистую воду в платиновом тигле и подвергнут действию электричества почти таким же

способом, как и раньше упоминавшийся куб из каррарского мрамора. Меньше чем через 2 минуты вода в углублении приобрела способность изменять окраску куркумы; через полчаса раствор обладал уже неприятным щелочным вкусом. Растворенное вещество оказалось смесью натра и извести.

Ленидолит, обработанный тем же способом, дал кали. Кусок стекловидной лавы с Этны дал щелочное вещество, повидимому, смесь натра, извести и кали. Так как эти пробы были произведены только с целью убедиться в общем факте разложения, то процесс никогда не продолжался достаточно долго, чтобы выделившееся количество щелочного вещества можно было точно взвесить; нельзя было, конечно, определить и потерю в весе исходного материала.

Я полагал, однако, что следует произвести один опыт такого рода, желая устранить всякое сомнение относительно источника различных продуктов. Для этого я выбрал стекло как вещество, в воде, повидимому, не растворимое и не способное привести каким бы то ни было путем к ошибочным результатам. Весы, которыми я пользовался, были сделаны для Королевского института Фидлером (Fidler) по образцу весов, принадлежащих Королевскому обществу; они давали заметное отклонение от $\frac{1}{500}$ грама при нагрузке в 100 гран с каждой стороны. Стеклянная трубка с прикрепленной платиновой проволокой, весившая $84^{\frac{56}{128}}$ грана, была соединена асбестом с агатовой чашкой.

Все это было наполнено очищенной водой и электризовано батареей в 150 пар пластин так, что платина в стеклянной трубке была отрицательным полюсом. Процесс продолжался 4 дня, после чего вода сделалась щелочной. Из этой воды после выпаривания и нагревания на 400°F получился натр, смешанный с белым порошком, не растворимым в кислотах. Общий вес остатка равнялся $36\frac{1}{128}$ грана, тщательно очищенная и выкушенная стеклянная трубка весила $84\frac{37}{128}$ грана. Разницу между потерей веса трубки и весом продуктов, растворенных в воде, можно легко объяснить тем, что к сухому веществу было примешано несколько маленьких частиц, отделившихся от асбеста; кроме того, натр должен был содержать воду—вещество, от которого он, вероятно, свободен в стекле.

Получив такие результаты относительно отделения солеобразных составных частей от тел, в воде не растворимых, я произвел ряд опытов над растворимыми соединениями. Разложение их протекало всегда гораздо скорее, а явления были совершенно отчетливы. В этих опытах я пользовался агатовыми чашками с платиновыми проволоками, соединенными асбестом, который был смочен чистой водой; растворы вводились в чашку. источником же электризирующей силы служила батарея из 50 пар пластин.

Разбавленный раствор сернокислого кали, обработанный этим способом, дал по прошествии 4 часов у отрицательной проволоки слабый калийный ще-

лок, а у положительной—раствор серной кислоты. Сходные явления наблюдались при пользовании серноокислым натром, азотноокислым кали, азотноокислым баритом, серноокислым аммиаком, фосфорнокислым натром, янтарнокислым, щавелевокислым и бензойнокислым аммиаком и квасцами. По прошествии некоторого времени кислоты собирались в сосуде, содержащем положительную проволоку, а щелочи и земли—в сосуде, содержащем отрицательную проволоку.

Растворы солянокислых солей, разложенные тем же способом, всегда давали на положительной стороне окисленную соляную кислоту.

В тех случаях, когда применялись смеси из могущих сосуществовать растворов нейтральных солей и обычных минеральных кислот, различные кислоты и основания выделялись—повидимому, одновременно—в смешанном состоянии вне всякой зависимости от последовательности их сродства.

При работе с растворами металлических солей на отрицательной проволоке образовывались металлические кристаллы или осадки, как при обычных гальванических опытах; вокруг нее отлагались также и окислы. В противоположной чашке вскоре появлялся большой избыток кислоты. Этот эффект наблюдался с раствором железа, цинка и олова и с легко окисляющимися металлами. В случае солянокислого железа черное вещество, осаждавшееся на проволоке, обладало магнитными свойствами и растворялось в соляной кислоте с выделе-

нием газа. Во всех случаях на положительной стороне появлялся избыток кислоты.

Крепкие или насыщенные растворы солей, как и следовало предполагать, обнаруживали признаки разложения гораздо скорее, чем слабые, но даже самые маленькие количества нейтральных солей подвергались, повидимому, энергичному действию.

Последнее наглядно демонстрируется следующим чрезвычайно простым опытом. Если кусок бумаги, окрашенный куркумой и погруженный в чистую воду, включить в подходящую цепь так, чтобы он соприкасался с отрицательным острием, то ничтожное количество солеобразных соединений, которое содержится в бумаге, дает достаточно щелочного вещества, чтобы мгновенно сообщить куркуме бурую окраску вблизи точки соприкосновения с проволокой; точно так же из лакмусовой бумаги на положительной стороне немедленно выделяется кислота. Я произвел несколько опытов, чтобы убедиться в том, отделяются ли в случае разложения электричеством составные части соединения нацело, вплоть до последних количеств. И во всех тех случаях, в которых результаты были достаточно ясны, это, несомненно, так и было.

Я опишу один из наиболее убедительных опытов. Очень слабый раствор сернокислого кали, содержащий 20 частей воды и 1 часть насыщенного при 64° раствора, был электризован в агатовых сосудах с помощью батареи из 50 пар пластин

в течение 3 дней; соединявший сосуды смоченный чистой водой асбест дважды за день промывался чистой водой. Благодаря такой предосторожности можно было устранять присутствие какой бы то ни было нейтральной соли (возможно, поглощенной асбестом), которая могла бы изменить результаты опыта. Щелочь, полученная в растворе при этом процессе, обладала свойствами чистого кали; насыщенная азотной кислотой, она не давала мути при смешении с раствором солянокислого барита. Кислое же вещество при действии сильного жара испарялось, не оставляя никакого остатка.

4. О переносе некоторых составных частей тел при действии электричества

Готеро* (Gautherot) установил, что в единичной гальванической цепи из цинка, серебра и воды, находящейся в активном состоянии, образующаяся окись цинка притягивается серебром, а Гизингер и Берцелиус** дают подробное описание следующего опыта.

Раствор солянокислой извести, помещенной в положительную часть сифона, в отрицательной части которого находилась дистиллированная вода, электризовался проволоками от voltaической батареи; в дистиллированной воде появлялась известь.

* «Annales de Chimie», 39, 203.

** Там же, 51, 171.

Судя по этим фактам, можно предположить, что составные части солей, выделяющиеся при разложении электричеством, могут быть перенесены с одной наэлектризованной поверхности на другую, согласно обычному порядку их расположения; однако, чтобы ясно это доказать, необходимы были новые изыскания.

Я соединил одну из упомянутых чашек из сернокислой извести посредством асбеста с агатовой чашкой и, наполнив их очищенной водой, пропускал через платиновую проволоку в чашку из сернокислой извести электричество от батареи в 100 пар пластин; проволока в агатовой чашке отводила его обратно. Приблизительно через 4 часа я обнаружил в агатовой чашке крепкий раствор извести, а в чашке из сернокислой извести—серную кислоту. Обращая порядок и продолжая процесс в течение такого же промежутка времени, можно было обнаружить серную кислоту в агатовой чашке, а раствор извести—с противоположной стороны. Ряд проб был произведен над другими солеобразными веществами с такими же результатами. Когда соединения сильных минеральных кислот со щелочными или щелочноземельными основаниями вводились в стеклянный сосуд, соединенный асбестом с другим сосудом, который был наполнен дистиллированной водой, и оба сосуда включались с помощью платиновых проволок в voltaическую цепь, то в дистиллированной воде всегда появлялось основание, когда она была отрицательной,

и кислота, когда она была положительной. Металлы и металлические окислы двигались по направлению к отрицательной поверхности, подобно щелочам, и собирались вокруг нее. В одном случае, в котором раствор азотнокислого серебра находился с положительной стороны, а дистиллированная вода—с отрицательной, на всем промежуточном куске асбеста появилось серебро, так что он покрылся тонким металлическим слоем.

Время, необходимое для этих переносов (при постоянном количестве и интенсивности электричества и прочих равных условиях), находилось, повидимому, в некотором соотношении с длиной промежуточного слоя воды. Так, например, когда при работе с батареей в 100 пар пластин серниокислого кали находилось с отрицательной стороны, а дистиллированная вода—с положительной, расстояние же между проволоками равнялось только 1 дюйму, серная кислота появилась в воде в количестве, достаточном для того, чтобы быть легко обнаруженной, меньше чем через 5 минут. Когда же между сосудами был поставлен еще промежуточный сосуд с чистой водой, так что длина цепи равнялась 8 дюймам, то для получения прежнего эффекта потребовалось 14 часов.

Имея целью выяснить, необходимо ли для разложения и переноса соприкосновение между соляным раствором и металлической поверхностью, я ввел очищенную воду в два стеклянных сосуда; сосуд, содержащий раствор солянокислого кали,

был соединен соответственно с каждым из них с помощью асбеста. Прибор был расположен так, что уровень обеих порций очищенной воды был выше уровня соляного раствора.

При этом опыте расстояние между солью и каждой из проволок равнялось, по крайней мере, $\frac{2}{3}$ дюйма; однако щелочь вскоре появилась в одной трубке, а кислота—в другой; через 16 часов образовались довольно крепкие растворы кали и соляной кислоты. В этом случае электрического переноса или притяжения кислое и щелочное вещества были, повидимому, совершенно чистыми. Я предполагаю, что так бывает всегда, когда опыт производится со всей необходимой тщательностью.

Мне представлялось особенно возможным присутствие кислоты в щелочи в случае переноса магнезии из сернистой магнезии, находившейся в положительном сосуде, в дистиллированную воду, находившуюся в отрицательном. Я произвел соответствующий опыт, следя за тем, чтобы дистиллированная вода никогда не находилась на уровне более низком, чем соляной раствор; процесс продолжался несколько часов, пока не появилось достаточное количество магнезии. После этого промежуточный асбест был удален, а в сосуд добавлена соляная кислота: нейтрализованный раствор не давал осадка с раствором солянокислого барита. Я попробовал выяснить ход переноса и движения щелочного вещества при этих разложе-

ниях, пользуясь растворами лакмуса и куркумы и бумагой, окрашенной этими веществами. Опыты обнаружили некоторые удивительные и совершенно неожиданные обстоятельства.

Два сосуда, из коих один содержал дистиллированную воду, а другой—раствор сернокислого кали, были соответственно соединены асбестом с небольшой мерой, полной дистиллированной, окрашенной лакмусом, воды. Раствор соли был наэлектризован, и так как было естественно предположить, что серная кислота, проходя через воду на положительную сторону, окрасит на своем пути лакмус, то несколько кусочков влажной бумаги, окрашенной лакмусом, были помещены прямо в щель, под и над кусочками асбеста. Ход опыта внимательно наблюдался.

Покраснение появилось раньше всего непосредственно над положительной поверхностью, где я меньше всего ожидал его. Красная окраска медленно распространялась с положительной стороны к середине сосуда, но ни над асбестом, ни вокруг него с отрицательной стороны никакой красноты не возникло. Хотя через этот асбест все время проходила серная кислота, он остался до конца неизменным.

Опыт был повторен в обратном порядке, т. е. соляной раствор был помещен с положительной стороны, а вместо бумаги и растворов, окрашенных лакмусом, были взяты бумага и раствор, окрашенные куркумой. Эффект получился совер-

шению аналогичный: куркума побурела раньше всего вблизи отрицательной проволоки,—вблизи же положительной проволоки, в положительном сосуде, не произошло никаких изменений⁵.

При другом опыте оба стеклянных сосуда были наполнены раствором солянокислого натра, промежуточный сосуд—раствором сернокислого серебра. Как только цепь была замкнута, натр появился в отрицательном сосуде, а окисленная соляная кислота—в положительном; оба вещества ясно обнаруживали свое присутствие, проходя через раствор сернокислого серебра, потому что соляная кислота давала плотный и тяжелый осадок, а натр—более рыхлый и легкий. Однако ни куркума, через которую проходила щелочь, ни лакмус, через который проходила кислота, ни в какой мере не изменяли своей окраски⁶.

5. О прохождении под действием электричества кислот, щелочей и других веществ через разнообразные химические вещества, их притягивающие

Так как кислоты и щелочи при электрическом переносе проходили через воду, содержащую растительные краски, не действуя на них и не образуя с ними видимых соединений, то, естественно, возник вопрос, не могут ли они подобным же образом пройти через химические вещества, сильнее притягивающие их. Казалось естественным

предположить, что та же сила, которая уничтожает избирательное сродство вблизи металлических острий, в состоянии так же уничтожить его или приостановить его действие и вдоль всей цепи.

Из тех же сосудов и аппаратов, которыми я пользовался в опыте с растворами солянокислого натра и сернокислого серебра, была построена цепь. Раствор сернокислого кали соприкасался с отрицательно наэлектризованным острием, а чистая вода—с положительно наэлектризованным; слабый раствор аммиака служил соединяющим звеном в проводящей цепи, так что серная кислота не могла пройти к положительному острию в дистиллированной воде, не пройдя через раствор аммиака.

Пользуясь батареей в 150 пластин, я меньше чем в 5 минут обнаружил с помощью лакмусовой бумаги, что кислота собиралась вокруг положительного острия; через полчаса результаты были уже достаточно наглядными для точного исследования. Вода обладала кислым вкусом и осаждала раствор азотнокислого барита.

Подобные же опыты были произведены с раствором извести и слабым раствором кали и натра. Результаты были сходные. С крепкими растворами кали и натра требовался большой промежуток времени для появления кислоты, но даже с самым насыщенным щелоком она всегда появлялась в известный момент.

Соляная кислота из солянокислого и азотная кислота из азотнокислого кали проходили через

крепкие щелочные растворы при подобных же обстоятельствах.

Когда дистиллированная вода помещалась в отрицательную часть цепи, раствор серной, соляной или азотной кислот—в середину, а какая-нибудь нейтральная соль, основанием которой были известь, натр, кали, аммиак или магnezия,—в положительную часть, то щелочное вещество проходило через кислоту к отрицательной поверхности при обстоятельствах, подобных тем, какие наблюдаются при прохождении кислоты через щелочные вещества. Чем менее концентрирован был раствор, тем, повидимому, с большей легкостью происходило прохождение. Я испробовал подобным же способом солянокислую известь с серной кислотой, азотно-кислое кали с соляной кислотой, сернокислый натр с соляной кислотой и солянокислую магnezию с серной кислотой. Я пользовался батареей в 150 пластин, и во всех случаях получились определенные результаты. Магnezия была перенесена, как и остальные вещества.

Стронциан и барит одинаково с другими щелочными веществами легко проходили через соляную и азотную кислоту, и, наоборот, кислоты эти без труда проходили через водные растворы барита и стронциана. В опытах же, в которых я пробовал перевести серную кислоту через те же вещества или перевести барит или стронциан через эту кислоту, получались совсем другие результаты.

Когда раствор сернокислого кали находился в

отрицательной части цепи, дистиллированная вода в положительной части, а насыщенный раствор барита посредине, то после 30 часов действия батареи в 150 пластин в дистиллированной воде еще нельзя было обнаружить доступных наблюдению количеств серной кислоты. После 4 дней серная кислота появилась, но количество ее было чрезвычайно мало; в промежуточном сосуде выделилось много серновислого барита, а на поверхности его образовался слой углекислого барита. Раствор барита был так слаб, что еле окрашивал лакмус. С растворами стронциана получались очень сходные результаты, за исключением того, что серную кислоту можно было обнаружить уже через 3 дня.

Когда с помощью батареи в 150 пластин раствор солянокислого барита был поляризован положительно, дистиллированная вода отрицательно и промежуточной жидкостью служила серная кислота, то, после того как опыт продолжался 4 дня, в дистиллированной воде все же нельзя было обнаружить барит. В положительном сосуде за это время образовалось много окисленной соляной кислоты, а в серной кислоте выделилось много серновислого барита. Те из металлических окислов, которые были выбраны в качестве объектов для исследования, проходили через кислые растворы с положительной стороны на отрицательную, но эффект этот требовал гораздо больше времени, чем при прохождении щелочного вещества. Когда

в условиях обычного расположения приборов зеленое сернистое железо было помещено с положительной стороны, раствор соляной кислоты—посредине, а вода—с отрицательной стороны, то зеленая окись железа появилась приблизительно через 10 часов на асбесте, находящемся между водой и соляной кислотой. Через 3 дня в сосуде отложилось довольно значительное количество ее. Аналогичные результаты были получены с сернистой медью, азотнокислым свинцом и азотно-солянокислым оловом.

Я произвел несколько опытов над прохождением кислых и щелочных веществ через разнообразные растворы нейтральных солей, и результаты были такие, каких можно было ожидать.

Когда раствор солянокислого барита находился на отрицательной стороне, чистая вода—на положительной, а сернистое кали—посредине, тогда при работе с батареей в 150 пластин серная кислота появилась в воде, приблизительно, через 5 минут; через 2 часа присутствие соляной кислоты тоже было вполне очевидным. Когда же раствор сернистого кали был положительным, раствор солянокислого барита—промежуточным, а дистиллированная вода—отрицательной, барит появлялся в воде через несколько минут; прежде чем кали из более удаленной части цепи накопилось в заметном количестве, прошло около часа. Когда раствор солянокислого барита был положительным, раствор сернистого кали—промежуточным, а де-

стиллированная вода—отрицательной, как скоро появилось в дистиллированной воде; обильный осадок сернокислого барита образовался в промежуточном сосуде, но даже после 10 часов нельзя было обнаружить барит в воде.

Когда раствор сернокислого серебра был расположен между раствором солянокислого барита с отрицательной стороны и чистой водой с положительной стороны, только серная кислота переходила в дистиллированную воду, в растворе же сернокислого серебра выделялся обильный осадок. Этот процесс продолжался в течение 10 часов. Я произвел затем несколько таких опытов переноса над растительными и животными веществами. Результаты были весьма успешны.

Соль, которая приходила в соприкосновение с металлом, как и та соль, которая содержалась в растительном и животном веществе, подвергалась разложению и переносу; время появления различных продуктов у концов цепи определялось степенью их удаления от этих концов. Так, когда свежий черешок листа клубники, приблизительно в 2 дюйма длиною, был помещен между положительно наэлектризованным сосудом с раствором азотнокислого стронциана и отрицательно наэлектризованным сосудом с чистой водой, то вода вскоре позеленела и стала обнаруживать щелочные свойства; в положительном сосуде начала быстро выделяться свободная азотная кислота. Через 10 минут щелочное вещество было исследовано. Оно

состояло из кали и извести; стронциан же за это время в воду перенесен не был, ибо осадок, который давало вещество с серной кислотой, быстро растворялся в соляной кислоте. Через полчаса, однако, появился и стронциан, а через 4 часа он уже находился в растворе в большом избытке. Кусок мяса из мускула быка, длиною приблизительно в 3 дюйма и толщиною в $\frac{1}{2}$ дюйма, был использован подобным же образом в качестве промежуточной среды между солянокислым баритом и дистиллированной водой. Первыми продуктами были натр, аммиак и известь, а через час с четвертью обнаружилось присутствие барита. Было также много свободной окисленной соляной кислоты в положительно наэлектризованном сосуде, но ни одна частица соляной кислоты не перешла в отрицательный сосуд—ни из солянокислого раствора, ни из волокон мускула.

6. Несколько общих замечаний о рассмотренных явлениях и о том, как происходит разложение и перенос

Все факты, которые относятся к изменениям и переносам, производимым электричеством, и которые были подробно описаны выше, могут быть обобщены и выражены на обычном научном языке следующим образом: водород, щелочные вещества, металлы и некоторые щелочные окислы притягиваются отрицательно наэлектризованными и оттал-

киваются положительно наэлектризованными металлическими поверхностями; обратно, кислород и кислые вещества притягиваются положительно наэлектризованными и отталкиваются отрицательно наэлектризованными металлическими поверхностями. Эти силы притяжения и отталкивания достаточно сильны, чтобы уничтожить или приостановить обычное действие избирательного средства.

Отсюда—вполне естественно предположить, что энергия притяжения и отталкивания передается от одной частицы к другой частице того же рода таким образом, что в жидкости устанавливается проводящая цепь и что соответственно этому происходит и продвижение. Целый ряд фактов говорит о правильности такого предположения. Во всех случаях, в которых я исследовал щелочные растворы, через которые проходили кислоты, я всегда мог обнаружить в них кислоту до тех пор, пока кислота еще содержалась в исходном растворе. Конечно, с течением времени под действием притягивающей силы положительной поверхности разложение и перенос, несомненно, проходили до своего конца, но это ничуть не противоречит нашим выводам⁷.

В случае разделения составных частей воды и растворов нейтральных солей, образующих всю цепь, можно предположить ряд последовательных разложений и воссоединений внутри жидкости. Это предположение подтверждается опытами, в которых были сделаны попытки переноса барита

через серниую кислоту и соляной кислоты через раствор серниокислого серебра. Действительно, в этих случаях явление переноса оказывается невозможным, так как образующиеся перастворимые соединения уходят из сферы действия электричества.

Подобные же выводы могут быть сделаны и на основании ряда других примеров. Магнесии и металлические окислы, как я уже упоминал, могут пройти вдоль асбеста от положительной к отрицательной поверхности; но если на их пути находится сосуд с чистой водой, то они не доходят до отрицательного сосуда, а опускаются на дно. Эти опыты я повторял очень часто, и результаты их были вполне убедительны, а в том случае (см. стр. 55), когда серная кислота проходит, повидному, в небольших количествах через очень слабые растворы стронциана и барита, не подлежит сомнению, что, в действительности, прохождение имело место через тонкий слой чистой воды у поверхности, где раствор разложился под действием углекислоты, ибо в одном совершенно аналогичном опыте, во время которого пленка углекислого барита часто удалялась, а жидкость размешивалась, с положительной стороны цепи не появилось ни одной частицы серной кислоты.

Нетрудно объяснить с точки зрения общих явлений разложения и переноса, таким образом выделяются из воды в отдельности кислород и водород. Кислород части воды притягивается положительной поверхностью, в то время как вхо-

лящий в состав воды водород ею отталкивается; обратный процесс происходит у отрицательной поверхности; в середине или в нейтральной части цепи должно произойти воссоединение оттолкнутых веществ вследствие ли ряда разложений и воссоединений или вследствие того, что частицы активны только у крайних точек. Случай этот совершенно аналогичен тому случаю, при котором две порции солянокислого натра разделены дистиллированной водой: соляная кислота отталкивается с отрицательной стороны, натр—с положительной, а в среднем сосуде образуется солянокислый натр.

Факты эти, повидимому, совершенно опровергают соображения Риттера (Ritter) и некоторых других ученых относительно элементарной природы воды и вполне подтверждают великое открытие Кавендиша (Cavendish).

Риттер предполагал, что он получил из воды кислород без водорода, пользуясь серной кислотой в качестве промежуточной среды у отрицательной поверхности. Однако в этом случае выделяется сера; кислород же кислоты и водород воды соответственно отталкиваются и дают новое соединение.

Я пробовал произвести несколько опытов разложения и переноса с помощью обычного электричества, пользуясь сильной электрической машиной конструкции Нэрна (Nairne), принадлежащей Королевскому институту. Цилиндр этой машины имел 15 дюймов в диаметре и 2 фута в длину.

С тем же прибором, каким я пользовался для разложения с помощью вольтаической батареи, я не мог получить заметного эффекта после 4-часового бесшумного пропуска сильного тока электричества через раствор сернистого кали. Но, пользуясь тонкими платиновыми острями диаметром в $\frac{1}{70}$ дюйма, впаянными в стеклянные трубки по способу д-ра Волластона* и погруженными в сосуды, содержащие 3—4 грана раствора, можно было, приближая сосуды друг к другу и соединяя их увлажненным асбестом, обнаружить меньше чем через 2 часа появление кали вокруг отрицательно наэлектризованного острия и серной кислоты вокруг положительно наэлектризованного.

При подобном же опыте серная кислота была перенесена через влажный асбест в воду, так что не может быть сомнения в том, что образ действия у обычного и вольтаического электричества** одинаков.

* «Philosophical Transactions», 94, 427.

** То же самое было доказано для случая разложения воды благодаря исследованиям д-ра Волластона. Тщательно избегая искр, я имел возможность получить обе составные части в разделенном состоянии. В одном опыте, в котором тонкое платиновое острие, впаянное в стекло и соединенное проволокой с положительным проводником электрической машины, было погружено в дестиллированную воду, находившуюся в изолированном состоянии, а отрицательное электричество рассеивалось в атмосфере с помощью увлажненных хлопчатобумажных

7. Об общих законах химических изменений, производимых электричеством

Опыты Беннета (Bennet) показали, что многие тела, приведенные в соприкосновение и потом разделенные, обнаруживают противоположные электрические состояния. Полной ясностью в этом вопросе мы обязаны исследованиям Вольты (Volta), которым было доказано наличие электризации при соприкосновении цинка и меди и других металлических пар и высказано предположение, что такая же электризация имеет место и в случае металлов и жидкостей.

В ряде опытов, сделанных в 1801 году * над построенным электрических цепей из повторяющихся пластин одного и того же металла и различных слоев жидкости, я заметил, что когда составными частями этих приборов были кислые и

волокон, — выделялся кислород, смешанный с небольшим количеством азота; когда тот же самый прибор был соединен с отрицательным проводником, то выделялись водород и небольшое количество кислорода и азота. Ни один из посторонних продуктов — ни азот в одном случае, ни азот и кислород в другом — не составлял и $\frac{1}{30}$ части объема газов, и есть все основания предполагать, что они выделялись из обычного воздуха, который был растворен в воде. Результат этот, полученный впервые в 1801 году, показался мне тогда непонятным, теперь же он легко может быть объяснен тем, что другая составная часть, очевидно, выделялась каждый раз в точках рассеяния электричества².

* «Philosophical Transactions», 91, 397.

щелочные жидкости, то щелочные растворы всегда получали электричество от металла, а кислые всегда передавали его металлу. Так, в цепи, элементами которой были олово, вода и раствор кали, движение электричества происходило от воды к олову и от олова к раствору кали, в то время как в цепи, состоящей из слабой азотной кислоты, воды и олова, порядок движения электричества был от кислоты к олову и олова к воде.

Закономерности эти находятся, повидимому, в непосредственной связи с вышеизложенными явлениями разложения и переноса.

В простейшем случае электрического действия очевидно, что щелочь, получающая электричество от металла, должна иметь, будучи отделенной от него, положительный заряд, в то время как кислота при аналогичных обстоятельствах должна быть отрицательной.

Тела эти, обладающие по отношению к металлам тем, что может быть названо «положительной и отрицательной электрической энергией», в явлениях притяжения и отталкивания управляются, повидимому, законами, идентичными с обычными законами электрического притяжения и отталкивания. Тело, обладающее положительной энергией, отталкивается положительно наэлектризованной поверхностью и притягивается отрицательно наэлектризованной, в то время как тело, обладающее отрицательной энергией, следует обратному порядку. Я произвел ряд опытов, чтобы пролить свет

на эти представления и чтобы расширить область их применения, и во всех случаях они подтверждали правильность допущенной аналогии.

Хорошо выжженный древесный уголь, вода и азотная кислота, то же вещество, вода и раствор натра, будучи соответственно использованы в качестве составных частей электрических цепей с числом чередований, равным 20, проявляли заметную активность, причем положительная энергия проявлялась со стороны щелочи, а отрицательная—со стороны кислоты. Цепь из 40 комбинаций цинковых пластин, кусков влажного картона и влажной извести действовала так же, как слабый электрический столб, причем известь вела себя подобно щелочи; однако действие этого столба скоро прекратилось⁹.

Я пытался исследовать с помощью весьма чувствительных инструментов электрическое состояние единичного изолированного количества кислого и щелочного раствора, бывшего в соприкосновении с металлами. С этой целью я пользовался в разное время конденсирующим электрометром конструкции Катберстона (Cuthberston), мультипликатором Кавало (Cavallo) и очень чувствительными электрическими весами, построенными по принципу кручения, который был применен Кулоном (Coulomb). Результаты получились неудовлетворительные, так как вследствие испарения, химического действия и прилипания растворов к поверхности металлов не выявлялось определенных данных, или

нельзя было установить природу источника электричества. Я не буду входить в рассмотрение подробностей этих процессов или пытаться делать выводы на основании явлений капризных и неопределенных, тем более, что, как мы сейчас увидим, для этой же цели можно воспользоваться совершенно ясными и определенными данными. Щелочные и кислые вещества, которые могут существовать в сухом и твердом виде, отдают при соприкосновении с металлами очень заметные количества электричества; для их обнаружения вполне достаточен электрометр с золотым листком, с небольшой конденсирующей пластинкой. Когда я прикасался медной пластинкой с изолированной стеклянной ручкой, к поверхности, покрытой порошком или кристаллами совершенно сухих кислот—щавелевой, янтарной или борной, медь заряжалась положительно, а кислота—отрицательно. При благоприятной погоде, когда электрометр был в безукоризненном состоянии, одного соприкосновения с металлом было достаточно, чтобы дать заметный заряд; во всяком случае редко требовалось больше пяти или шести соприкосновений. Такие металлы, как, например, цинк и олово, были испробованы с тем же результатом; при этом металл получал, повидимому, тот же положительный заряд, независимо от того, была ли кислота изолирована в стекле или отведена к земле.

Твердая фосфорная кислота, сильно нагретая и тщательно защищенная от соприкосновения с воз-

духом, сообщала изолированной цинковой пластинке положительный заряд после четырех прикосновений. Однако способность сообщать заряд целиком исчезала, если кислота была выставлена на воздух хотя бы на несколько минут. Когда металлическими пластинками касались сухой извести, стронциана или магнезии, металл заряжался отрицательно, причем эффект был очень ясно выражен; при достаточной поверхности соприкосновения с одного раза получался значительный заряд. Для этих опытов земли были тщательно приготовлены, они употреблялись только в виде порошка и до опыта хранились в течение нескольких дней в стеклянных банках. Опыты были удачны, если земли имели температуру атмосферы.

При нескольких пробах, которые я сделал с ними во время охлаждения вслед за сильным нагреванием, они оказались заряженными и сообщали проводнику при соприкосновении положительный заряд. Я проделал такие же опыты, чтобы выяснить результаты соприкосновения кали и натрия с металлами. Кали ни в одном случае не дало удовлетворительного результата: его огромное сродство к воде служит непреодолимым препятствием для успеха какого бы то ни было опыта, произведенного в условиях доступа атмосферы. В том единственном случае, когда удалось обнаружить заряд с натром, последний действовал на металл так же, как известь, стронциан и магнезия; здесь натр был тщательно приготовлен, нагрет

в платиновом тигле в течение 1 часа до температуры красного каления и охлажден в том же тигле, опрокинутом над ртутью.

Когда он охладился, он был быстро вынут и приведен в соприкосновение с цинковой пластинкой. Опыт производился на открытом воздухе, погода была исключительно сухая, температура равнялась 28°F , а барометрическое давление 30,2 дюйма. При первой пробе 6 соприкосновений сообщили конденсирующему электрометру заметный заряд, при второй для получения того же эффекта потребовалось уже 10 соприкосновений, а после этого, хотя с начала опыта прошло всего 2 минуты, дальнейших результатов получить не удалось.

При разложении серной кислоты voltaическим электричеством сера выделяется на отрицательной стороне. Опыты многих электриков показывают, что при трении серы и металлов сера заряжается положительно, а металлы—отрицательно. То же происходит, как я нашел, и при соприкосновении незаряженной серы с изолированными металлическими пластинками.

Вильке (Wilke) констатировал, что свинец является исключением и заряжает серу при трении отрицательно. Однако я получил в очень тщательных опытах со свинцом такие же результаты, как и с другими металлами*. Сера при трении или ударе о свежеполированный свинец всегда

* Так как сера — непроводник и легко заряжается при малейшем трении или небольшом изменении своей темпе-

делается положительной. Возможно, что Вильке был введен в заблуждение данными, полученными с потускневшим свинцом, ибо сера действительно заряжается отрицательно при трении о свинцовый глет или о свинец, поверхность которого находилась долгое время под действием воздуха.

Таким образом исключение, установленное Вильке, отпадает, и все факты, которые нам известны по этому вопросу, подтверждают общий закон ¹⁰.

ратуры, то выводы на основании опытов с серой можно делать только с некоторой осторожностью. Например, сера, исследованная непосредственно после нагревания, сообщает проводникам положительный заряд, подобно щелочным веществам, и достаточно легкого прикосновения сухой руки, чтобы сделать его отрицательным. В этих опытах вообще необходимо следить за тем, чтобы металлические пластинки не были заряжены: я обнаружил, что хорошо отполированные цинковые и медные пластинки заряжаются отрицательно, когда их кладут на стол из обыкновенного черного дерева.

Я нашел, что крепкие растворы фосфорной кислоты разлагаются вольтаическим электричеством: фосфор соединяется с отрицательно наэлектризованными металлами, и образуется фосфид, по крайней мере с теми двумя металлами — платиной и медью, которые я испытал. По аналогии можно заключить, что электрическая энергия этого легко воспламеняющегося вещества по отношению к металлам та же, что и серы. Я пытался произвести с ним несколько опытов соприкосновения, но безуспешно. Вероятнее всего, причиной неудачи служит медленное сгорание фосфора на воздухе. Но даже в газах, не содержащих свободного или непрочного соединенного кислорода, искрение его является несомненным препятствием.

Согласно последнему, кислород и водород должны обладать по отношению к металлам соответственно отрицательной и положительной энергией. Я не имел возможности доказать это непосредственными опытами соприкосновения, но моя мысль подтверждается действием их соединений. Так, я нашел, что раствор сернистого водорода в воде ведет себя в электрическом приборе, состоящем из одинаковых пластин и различных слоев жидкости, так же, как и щелочный раствор, и что раствор окисленной соляной кислоты более действителен в подобной цепи, чем самые концентрированные растворы соляной кислоты. И там и здесь необходимо искать причину активности в водороде и кислороде, входящих в состав этих соединений. Мой вывод вполне подтверждается поведением растворов сернистоводородных щелочей, которые, слагаясь, по преимуществу, из щелочей и серы, соединенных с водой, обнаруживают по отношению к металлам очень высокую степень положительной энергии.

В упомянутых выше опытах с вольтаическими цепями, построенными из одинаковых пластин, я нашел, что растворы сернистоводородных щелочей гораздо активнее, чем щелочные растворы, особенно в случаях с медью, серебром и свинцом. В одном опыте, который я сделал с целью из железа, меди и сернистоводородного кали в 1802 г., я нашел, что положительная энергия сернистоводородного кали по отношению к меди была

достаточна, чтобы возобладать над энергией железа, так что электричество циркулировало не от меди к железу и от железа к жидкости, как обычно, а от меди к сернистоводородной щелочи и от сернистоводородной щелочи к железу¹¹.

Все это убеждает в правильности общего принципа, и его можно рассматривать почти как простое сопоставление фактов. С некоторыми дополнениями он является, повидимому, всегда приемлемым.

Из того факта, что два тела обнаруживают противоположные электрические энергии по отношению к третьему телу, мы можем заключить, что они будут обнаруживать противоположные энергии и при соприкосновении друг с другом. Я показал на опыте, что это действительно так в случае извести и щавелевой кислоты. Сухой кусок извести, приготовленный из очень чистого плотного известняка и обладавший широкой гладкой поверхностью, заряжался положительно при повторных соприкосновениях с кристаллами щавелевой кислоты; в то же время эти кристаллы зарядили отрицательно золотые листочки, когда я положил их на конденсирующий электрометр и несколько раз прикоснулся к ним известью, освобождая ее после каждого прикосновения от заряда. При простом соприкосновении щелочи с металлом должна была бы быть тенденция к обнаружению эффекта, противоположного тому, который наблюдался, так что взаимодействие между кислотой и щелочью было очень энергичным.

Несомненно, что не будет слишком необоснованным, если мы будем считать, что вообще кислоты и щелочи, с одной стороны, и кислород и водород, с другой,—находятся в сходных электрических взаимоотношениях и что при разложениях и изменениях, происходящих под давлением электрического тока, различные тела, обладающие природным химическим сродством, неспособны соединяться между собой или же оставаться соединенными, когда они приведены в электрическое состояние, им от природы не свойственное. Так, кислоты в положительной части цепи отделяются от щелочей, кислород—от водорода и т. д., на отрицательной же стороне металлы не соединяются с кислородом, а кислоты не остаются соединенными со своими окислами; подобным же образом притягательное и отталкивающее действия передаются от металлических поверхностей через всю среду.

8. О соотношениях между электрическими энергиями тел и их химическим сродством

Подобно тому как химическое притяжение между двумя телами, повидимому, уничтожается, если одно из них переведено в электрическое состояние, не свойственное ему от природы, иначе говоря—в состояние, аналогичное состоянию другого тела, так же точно химическое притяжение между телами может быть и усилено, если увеличено действие их природной энергии. Например, цинк—одни

из наиболее легко окисляющихся металлов—несомненно соединиться с кислородом, если его отрицательно наэлектризовать в цепи, хотя бы и слабым напряжением; в то же время серебро, металл, очень трудно окисляющийся, будучи наэлектризовано положительно, легко соединяется с кислородом; то же можно сказать и о других металлах.

Среди тел, дающих химические соединения, все те, электрические энергии которых хорошо известны, оказываются противоположно заряженными; примером таких противоположностей могут служить медь и цинк, золото и ртуть, сера и металлы, кислые и щелочные вещества. Предполагая полную свободу движения в их частицах или элементарных составных частях, мы должны считать, согласно вышеизложенным принципам, что эти тела будут притягивать друг друга под действием своих электрических сил. При современном состоянии наших сведений было бы бесполезно пытаться делать умозаключения относительно источника электрической энергии или о тех причинах, в силу которых тела, приведенные в соприкосновение, противоположно электризуются. Во всяком случае связь между электрической энергией и химическим сродством достаточно очевидна.

Быть может, они тождественны по своей природе и являются основными свойствами вещества?

Обклеенные стеклянные пластинки Беккариа (Beccaria) сильно притягивают друг друга, будучи противоположно заряжены, и сохраняют свои за-

ряды, будучи разделенными. Этот факт ясно иллюстрирует рассматриваемую идею; необходимо предположить, что различные частицы подобным же образом сохраняют каждая свой род энергии, образуя соединения. В современной начальной стадии исследования было бы неуместным подходить к этой гипотезе с неограниченным доверием, однако, повидимому, она может быть естественным образом выведена из фактов и согласуется с законами сродства, так удачно развитыми современными химиками. Нетрудно также применить ее в самом общем виде.

Предположим, что имеются два тела, частицы которых находятся в различных электрических состояниях, достаточно напряженных, чтобы сообщить им притягательную силу, превосходящую силу сцепления. Тогда должно образоваться соединение. Реакция будет более или менее интенсивна в зависимости от того, в какой мере уравновешены энергии, и соответственно будет наблюдаться пропорциональное изменение свойств.

Таков должен быть простейший случай химического соединения. Однако различные вещества могут обладать различными степенями той же электрической энергии по отношению к тому же телу; так, различные кислоты и щелочи обладают различными энергиями по отношению к тому же металлу; например, серная кислота сильнее действует на свинец, чем соляная кислота, а раствор кали более активен по отношению к олову, чем

раствор натра. Такие тела по отношению друг к другу могут быть в одинаковом состоянии, т. е. отталкивать друг друга, как это, повидимому, и происходит в только что упомянутых случаях, или же они могут быть нейтральными, или же, наконец, они могут быть в противоположных, т. е. притягивающихся состояниях, что наблюдается в отношении серы и щелочей, обладающих теми же видами энергии по отношению к металлам.

Когда два тела, отталкивающие друг друга, действуют на одно и то же тело с различными напряжениями одной и той же притягательной электрической энергии, то результат реакции определяется степенью напряжения. Этот принцип является выражением условий избирательного сродства и протекающих из него разложений. Когда же два тела, обладающие различными степенями одной и той же энергии по отношению к третьему телу, друг друга притягивают, может наступить такое равновесие между силами притяжения и отталкивания, что в результате получится тройное соединение. Распространяя это рассуждение, можно объяснить образование и более сложных химических соединений¹².

Нетрудно привести количественные иллюстрации этих взглядов, которые могут быть применены ко всем случаям химического действия, но я полагаю, что при современном состоянии исследований слишком большое расширение гипотетической части вопроса было бы преждевременным.

Однако основная идея может дать объяснение влиянию величины действующих масс на сродство, установленное опытами Бертолле (Berthollet.) Легко предположить, что соединенное действие многих частиц, обладающих слабой электрической энергией, может быть равно действию малого количества частиц, обладающих сильной электрической энергией, или даже превосходить таковое. Факты, упомянутые мною в своем месте, подтверждают это предположение: крепкие щелочные растворы сопротивляются переносу кислот электричеством гораздо сильнее, чем слабые.

Предполагая, что образование соединений зависит от взаимодействия природных электрических энергий тел, легко допустить, что может быть найдена точная мера интенсивности и количества посторонней энергии, получающейся в обычной электрической машине или же в вольтаическом приборе, которая достаточна, чтобы нарушить это равновесие. Такая мера дала бы нам возможность определить градацию электрических напряжений, соответствующих различным степеням сродства¹³.

В цепи вольтаического прибора, дополненной металлическими проволоками и водой, сила противоположных электричеств уменьшается в воде от точек соприкосновения с проволоками к середине жидкости, которая по необходимости является нейтральной. Имея дело с водяной массой достаточной длины, вероятно, было бы нетрудно указать места, где различные нейтральные соединения подвер-

гаются разложению или могут сопротивляться ему. Так, сернокислый барит во всех исследованных мною случаях требовал непосредственного соприкосновения с проволокой; раствор сернокислого кали не обнаруживал признаков разложения с батареей в 150 элементов, когда он был включен в водяную цепь в 10 дюймов длиною и находился на расстоянии 4 дюймов от положительного острия; когда же он находился на расстоянии 2 дюймов, щелочь его медленно отталкивалась, а кислота притягивалась * 14. Каждый раз, когда тела, которым были искусственно сообщены высокие степени противоположных электризаций, возвращаются к состоянию равновесия, наблюдается выделение света и тепла.

* В этом опыте вода находилась в круглом стеклянном резервуаре глубиной в 2 дюйма, а соединения были осуществлены с помощью кусков асбеста шириной в $1\frac{1}{8}$ дюйма. Соляной раствор наполнял меру в $\frac{1}{2}$ унции, а расстояние между раствором и водой в точках соединения равнялось $\frac{1}{4}$ дюйма. Я упоминаю об этих обстоятельствах, ибо количество жидкости и величина ее поверхности существенно влияют на исход опыта при испытаньях подобного рода. Вода, находящаяся в стеклянных сифонах, является в значительной степени менее совершенным проводником, чем вода, распределенная на поверхности непроводящего волокнистого вещества, хотя бы объем последнего был гораздо меньше, чем диаметр сифона. Я пробовал пользоваться сифоном в некоторых моих первоначальных опытах, но незначительность эффекта по сравнению с эффектом, полученным с асбестом, заставили меня совершенно отказаться от его употребления.

Я думаю, что можно считать нелишним доводом в пользу рассматриваемой теории еще и то обстоятельство, что выделение тепла и света наблюдается как результат всякого интенсивного химического действия. Мы знаем, что при работе с некоторыми формами вольтаической батареи в них образуются большие количества электричества малой интенсивности и тепло выделяется без света; подобно этому, при медленных реакциях происходит повышение температуры без появления свечения.

С этой точки зрения легко объяснить действие тепла при соединении двух тел. Тепло не только увеличивает свободу движения частиц, но во многих случаях оно, повидимому, повышает напряжение электрической энергии тел. Стекло, турмалин, сера—хорошо известные примеры такого рода.

Я нагревал изолированную медную пластинку вместе с пластинкой из серы и затем исследовал их электричество при различных температурах: электричества эти, едва уловимые с помощью конденсирующего электрометра при 56°F , при 100°F заметно действовали на золотые листочки и в отсутствие конденсатора; в еще большей пропорции они увеличились при приближении серы к ее точке плавления. Из опытов голландских химиков хорошо известно, что несколько выше этой точки оба вещества быстро соединяются с выделением света и тепла. Можно предположить, что подобные же соотношения имеют место и в случае кислорода и водорода, которые образуют воду—

тело, повидимому, нейтральное в смысле своей электрической энергии по отношению к большинству других тел; представляется разумным принять, что то же увеличение напряжения имеет место и во всех случаях горения. Вообще говоря, когда различные энергии сильны и друг друга уравнивают, соединение должно происходить быстро и сопровождаться интенсивным выделением света и тепла, а новое соединение должно быть в нейтральном состоянии. Повидимому, только что избранный пример именно и относится к этому случаю, так же как и соединения сильных щелочей и кислот. Там же, где одна энергия слаба, а другая сильна, все эффекты должны быть менее яркими, а образуемое соединение, вместо того, чтобы быть нейтральным, должно обнаруживать избыток более сильной энергии.

Последняя мысль подтверждается всеми опытами, которые я имел возможность проделать над энергиями солеобразных соединений по отношению к металлам. Азотнокислое и сернокислое кали, солянокислая известь, окисленное солянокислое кали не сообщали электрического заряда медным и цинковым пластинкам после повторного прикосновения на большой поверхности, в то время как бура и одноуглекислый натр давали слабый отрицательный заряд, а квасцы и суперфосфат извести—слабый положительный заряд. Если при дальнейшем исследовании окажется, что этот принцип всегда применим, то по степени электрической

энергии тел, определенной с помощью чувствительных приборов, можно будет получить новые и полезные указания о составе этих тел.

9. О роде действия столба Вольта с опытными пояснениями

Повидимому, притяжение различных химических веществ положительной и отрицательной поверхностью в вольтаическом аппарате ведет, по преимуществу, к восстановлению электрического равновесия. В вольтаической батарее, состоящей из меди, цинка и раствора солянокислого натра, всякое движение электричества прекращается, и равновесие восстанавливается, если медь с обеих сторон соприкасается с цинком; кислород и кислоты, которые притягиваются положительно заряженным цинком, оказывают подобное же действие на медь, но, вероятно, в меньшей степени; так как они способны соединяться с металлом, то они могут дать только временное равновесие.

Электрические энергии металлов по отношению друг к другу или к веществам, растворенным в воде, являются, повидимому, причиной, нарушающей равновесие в приборе Вольта и в других подобных приборах, химические же изменения стремятся восстановить равновесие; совместное действие этих двух факторов и определяет, вероятно, ход явления.

В вольтаическом столбе из цинка, меди и раствора солянокислого натра, находящемся в том

состоянии, которое называют «состоянием электрического напряжения», соприкасающиеся пластинки меди и цинка несут противоположные электрические заряды. По отношению к электрическим столь малой напряженности вода служит изолятором. Вследствие этого, каждая медная пластинка увеличивает благодаря индукции количество электричества в противоположной цинковой пластинке, а каждая цинковая пластинка увеличивает количество отрицательного электричества на противоположной медной пластинке. Интенсивность электричества растет вместе с числом пластинок в ряду, количество его—вместе с их размерами.

Когда две крайние точки соединены между собою, противоположные электричества стремятся уничтожить друг друга, и если бы в качестве жидкой среды можно было взять вещество, не поддающееся разложению, то равновесие, несомненно, восстановилось бы, а движение электричества прекратилось. Но так как раствор солянокислого натра состоит из двух пар элементов, обладающих противоположными электрическими энергиями, то кислород и кислота притягиваются цинком, а водород и щелочь—медью. Поэтому равновесие сил продолжается только одно мгновение, цинк растворяется, водород выделяется, отрицательная энергия меди и положительная энергия цинка снова приходят в действие, ослабленное лишь противоположной энергией натра, соприкасающегося с медью, и процесс движения

электричества продолжается до тех пор, пока могут происходить химические изменения.

Теория, эта до некоторой степени примиряет гипотетическое объяснение действия столба, высказанное его знаменитым изобретателем, с теорией химического происхождения гальванизма, принятой большинством английских ученых. Значительное число фактов и опытов подтверждают и укрепляют ее.

Так, voltaический столб, состоящий из 20 пар медных и цинковых пластин, не обнаруживает постоянной электромоторной силы, когда промежуточная жидкость состоит из воды, лишенной воздуха*, ибо это вещество не поддается достаточно легко химическому изменению, так что равновесие с его помощью может, повидимому, постоянно восстанавливаться. Концентрированная серная кислота, которая является значительно более совершенным проводником, также недействительна, ибо она слабо действует на цинк и разлагается сама только при очень высоком напряжении. Столб, жидкой составной частью которого является чистая вода или серная кислота, будет, несомненно, давать отдельные толчки; эффект этот находится в связи с восстановлением равновесия, нарушенного энергиями металлов, но когда крайние пластинки его соединены, то движения электричества, наблюдае-

* Опыты, доказывающие этот и другие аналогичные факты, подробно описаны в «Nicholson's Journal» 4.338 и 394; «Phil. Mag.», т. 10, стр. 40.

мого в обычных случаях, нет. Вода, содержащая непрочно связанный кислород, более действительна, чем вода, содержащая обычный воздух, ибо она позволяет окиси цинка образовываться быстрее и в больших количествах. Растворы нейтральных солей, очень активные вначале, теряют свою энергию по мере того, как кислота их собирается у поверхности цинка, а щелочь—у поверхности меди. Я нашел, что батарея, почти потерявшая таким образом свое напряжение, могла быть в значительной степени восстановлена взбалтыванием и перемешиванием жидкостей в отдельных сосудах. Слабые кислоты, которые сами легко разлагаются или облегчают разложение воды, действительнее всех других веществ, ибо они растворяют цинк и дают на отрицательной поверхности только немедленно выделяющиеся газообразные продукты.

Имеются и другие опыты с очень разительными результатами, дающими дополнительно доказательства необходимости разложения химического растворителя для непрерывного движения электричества в батарее¹⁵.

Так как при разрядении вольтанческой батареи через небольшие металлические поверхности (при наивысшем напряжении противоположных энергий) происходит заметное выделение тепла, то мне пришлось в голову следующее. Если разложение химических агентов существенно для восстановления равновесия между противоположными электричествами, то разложение соляного раствора, так же

как и перенос щелочи на отрицательную сторону, а кислоты—на положительную, должно быть при благоприятных условиях связано с повышением температуры.

Я включил так часто упоминавшиеся золотые конусы в цепь батареи из 100 элементов, наполнил их дистиллированной водой и соединил кусками увлажненного асбеста, длиной приблизительно в 1 дюйм и диаметром в $\frac{1}{8}$ дюйма. Рассчитывая, что изменение температуры, если вообще таковое произойдет, будет весьма мало, я достал маленький воздушный термометр, который можно было погрузить в конусы. Однако, когда я ввел каплю раствора сернокислого кали в положительный конус, немедленно началось разложение: кали начало быстро переходить в отрицательный конус, и выделение тепла сейчас же стало заметным; менее чем через 2 минуты вода была в состоянии кипения.

Я попробовал произвести тот же опыт с раствором азотнокислого аммиака. Тут выделение тепла было настолько интенсивно, что вся вода испарилась в течение 3 или 4 минут с шумом, напоминающим взрыв. В конце концов, произошла настоящая вспышка, сопровождавшаяся разложением и рассеянием большей части соли*.

Следующий опыт доказывает, что увеличено

* При этом аммиак быстро выделяется с поверхности отрицательного конуса, а азотная кислота — с поверхности положительного. Вследствие их соединения в воздухе появляется белый дым.

проводящей способности воды, вызванное прибавлением капли соляного раствора, не связано или очень мало связано с наблюдающимся эффектом. Я ввел в конусы некоторое количество крепкого калийного щелока и концентрированной серной кислоты. Хотя эти жидкости являются лучшими проводниками, чем растворы нейтральных солей, но заметного эффекта почти не наблюдалось.

Те же принципы могут быть применены ко всем разновидностям электрических приборов, независимо от того, содержат ли они пластины одного или двух типов. И если мысли, выраженные в предыдущих параграфах, правильны, то то же начало, действующее при различных условиях, является общей причиной их активности.

10. Некоторые общие пояснения и применения вышеизложенных фактов и принципов; заключение

Общие идеи, изложенные на предыдущих страницах, находятся, очевидно, в прямом противоречии с теорией Фаброни (Fabroni), согласно которой химические изменения являются первичной причиной гальванических явлений, — теорией, казавшейся чрезвычайно правдоподобной в период ранних исследований. До опубликования опытов Вольта о возбуждении электричества при простом соприкосновении металлов я разделял до некоторой степени эту точку зрения; однако новые факты непосредственно доказали, что необходимо считаться

с некоторой другой силой, ибо нет возможности отнести электричество, появляющееся при наложении металлических поверхностей, за счет какого-нибудь химического изменения, в особенности, принимая во внимание, что эффект этот более заметен в сухой атмосфере, в которой даже наиболее окисляющиеся металлы не изменяются, чем во влажной, в которой многие металлы подвергаются химическому превращению.

Вскоре обнаружили и другие факты, иллюстрирующие тот же принцип. Как хорошо известно, в voltaической цепи, состоящей из разбавленной азотной кислоты, цинка и меди, положительной является поверхность цинка, соприкасающаяся с кислотой. В цепи же, состоящей из цинка, воды и разбавленной азотной кислоты, поверхность, соприкасающаяся с кислотой, является отрицательной. Если бы причиной эффекта было химическое действие кислоты на цинк, то в обоих случаях эффект должен был бы быть тождественным.

Электричество никогда не появляется при простых химических реакциях. Если сжечь в кислороде железо, соединенное соответствующим образом с конденсирующим электрометром, то во время процесса электрометр не заряжается. Взрыв селитры и угля, присоединенных к тому же инструменту, не оказал ни малейшего действия на золотые листочки.

Соединение чистого твердого кали и серной кислоты в изолированном платиновом тигле не вы-

звало появления электричества. Твердая амальгама висмута и твердая амальгама свинца делаются жидкими при смешении. Я нашел, что этот опыт сопровождается понижением температуры без появления электрических эффектов¹⁶. Если тонкую цинковую пластинку положить на поверхность ртути, а потом удалить ее с помощью изолированного тела, то она оказывается заряженной положительно, а ртуть—отрицательно; если же оставить ее в соприкосновении со ртутью достаточно долго, чтобы она амальгамировалась, то образующееся соединение не даст никаких признаков электризации.

Я мог бы упомянуть еще большее количество случаев чисто химического действия, в которых я воспользовался всеми находившимися в моем распоряжении средствами, чтобы обнаружить электризацию: результат был всегда один и тот же. Правда, при кипении, в особенности, если оно сопровождается сильным нагреванием, употребляемые металлические сосуды заряжаются отрицательно, но это—явление, связанное с испарением, т. е. с изменением состояния тела, не зависящим от химического изменения, и подчиняющееся, следовательно, другому закону*.

* Изменение емкости тел, зависящее от изменения их объема или состояния, вызванного теплом, есть непрерывно действующий источник электрических эффектов. Как я уже указал на стр. 69, оно часто затемняет результаты опытов над электрическими энергиями тел, обнаруживающимися при соприкосновении. Это же обстоятельство

Я упомянул стеклянные пластины Беккарии, как пример параллели к случаю образования соединения вследствие различия электрических состояний тел. Гюйтон де-Морво (Guyton de Morveau) в своих опытах над сцеплением нашел, что различные металлы прилипали к ртути с силой, пропорциональной их химическому сродству. Но несомненно, что металлы должны обладать разными электрическими энергиями и разными степенями той же энергии по отношению к ртути; во всех случаях прикосновения ртути большой поверхностью к другому металлу должно было произойти прилипание вследствие разности их электрических состояний, и притом с силой, пропорциональной напряжению этих состояний.

является, вероятно, одним из источников непостоянства результатов опытов над трением, при которых то же тело в зависимости от его строения или температуры может оказаться в различных состояниях по отношению к другому телу. Трение можно рассматривать как ряд последовательных соприкосаний, и природные энергии тел, вероятно, могли бы быть с его помощью правильно выявлены, если бы неравномерное возбуждение тепла или его неравномерное сообщение различным поверхностям не затемняли бы результатов, неодинаково изменяя электрические емкости тел. Среди составных частей флинтгласа кремнезем по отношению к металлам слегка отрицателен, а натр положителен. Я нашел, что при соприкосновении стекла с металлами оно обнаруживает в избытке энергию, свойственную щелочи. То же, как известно, происходит и при трении, так что присутствие амальгам в обычной машине существенно для ее хорошего возбуждения.

Я нашел, что железо, которое, согласно Гюйтопу, слабо прилипает, также мало обнаруживает положительного электричества, будучи положено на поверхность ртути и затем отделено. Олово, цинк и медь, прилипающие гораздо сильнее, сообщают более высокие заряды конденсирующему электрометру. Я не имел инструмента, достаточно точного для количественных измерений, но можно предположить, что в этих опытах действует сцепление, зависящее от разницы электрических напряжений*; последние, будучи пропорциональны электрическим энергиям, должны быть, согласно вышеизложенной гипотезе, пропорциональны также химическому средству. Вопрос о том, в какой мере сцепление вообще вызывается разностью электрических энергий тел или зависит от нее, является любопытной темой для исследования.

Научному исследователю, естественно, представляется возможность целого ряда применений этих общих фактов и принципов к химическим процессам как природным, так и искусственно вызванным.

С их помощью могут быть выработаны очень простые методы разделения кислотных и щелочных веществ, когда они находятся (будь то порознь или вместе) в виде соединений в минералах; подобным же образом силой электрического разложения можно легко воспользоваться и для анализа растительных и животных веществ.

* Несомненно, что образование амальгамы должно служить помехой; тем не менее, общие результаты, пови-
димому, были вполне определенные.

Кусок мускульной ткани длиною в 2 дюйма и диаметром в $1\frac{1}{2}$ дюйма, подвергнутый действию батареи в 150 элементов в течение 5 дней, сделался совершенно сухим и твердым, а после сжигения не оставлял золы. Кали, натр, аммиак, известь и окись железа выделялись из него на отрицательной стороне, а три обычные минеральные кислоты вместе с фосфорной кислотой—на положительной стороне. Лавровый лист, обработанный таким же образом, имел такой вид, как будто он был подвергнут действию нагревания на 500 или 600° F; он был бурого цвета и казался поджаренным. В отрицательном сосуде появилось зеленое красящее вещество вместе со смолой, щелочью и известью, а положительный сосуд содержал прозрачную жидкость с запахом персикового цвета, которая, будучи нейтрализована кали, давала сине-зеленый осадок с раствором серно-кислого железа; иначе говоря, это была растительная синильная кислота. Небольшой хорошо распутившийся экземпляр мяты был взят в качестве промежуточной среды в цепи, причем концы его соприкасались с чистой водой; после того как процесс продолжался в течение 10 минут, в отрицательно наэлектризованной воде можно было обнаружить кали и известь, а в положительно наэлектризованной воде—кислое вещество, которое давало осадок с растворами солинокислого барита, азотнокислого серебра и солянокислой извести. Это растение в дальнейшем оправилось, но другой

экземпляр, подвергнутый электризации в течение 4 часов с такими же результатами, завял и погиб *.

Факты показывают, таким образом, что электрическая сила разложения действует даже на живое растительное вещество. Есть некоторые явления, из которых, повидимому, следует, что она действует таким же образом и на животный организм. Если поместить пальцы, тщательно промытые чистой водой, в соприкосновение с этой жидкостью в положительную часть цепи, то начнет быстро выделяться кислое вещество, обладающее свойствами смеси соляной, фосфорной и серной кислот; если же сделать то же самое в отрицательной части, то начнет так же быстро выделяться нелетучее щелочное вещество. Кислый и щелочный вкус, ощущаемый на языке при гальванических опытах, зависит, повидимому от разложения солей, содержащихся в живой ткани и, возможно, в слюне.

Так как кислые и щелочные вещества могут быть выделены из своих соединений в живых организмах с помощью электрических сил, то есть все основания предполагать, что при обратном опыте они

* Я нашел, что семена, помещенные в чистую воду в положительной части цепи, прорастают гораздо быстрее, чем при обычных условиях; в отрицательной части они совершенно не прорастают. Не предполагая никаких специфических действий у различных электричеств, которые, впрочем, вполне возможны, явление это можно объяснить насыщением воды кислородом вблизи положительной металлической поверхности и — водородом вблизи отрицательной поверхности.

могут быть подобным же образом введены в круговорот организма или пропущены через органы животного; то же можно предположить и относительно металлических окислов.

Идеи эти должны привести к новым исследованиям в области медицины и физиологии. Вполне вероятно, что электрическое разложение нейтральных солей в различных случаях может быть использовано и в экономических целях. Хорошо обожженный древесный уголь и свинец или древесный уголь и железо могут быть взяты в качестве источников напряжения, и такая цепь, сооруженная в большом масштабе, с раствором нейтральных солей между каждой парой пластин, несомненно, давала бы без особенных затруднений и расходов большие количества кислот и щелочей.

Аммиак и способные разлагаться кислоты подвергаются в voltaической цепи химическому изменению, если только они находятся в очень концентрированном растворе; в других случаях они просто уносятся к свойственным им точкам покоя. Факт этот дает нам основания надеяться, что новый способ анализа может привести нас к открытию истинных составных частей тел, если мы будем действовать достаточно напряженным электричеством на вещества, находящиеся в состоянии некоторой концентрации. Ибо если природа химического соединения такова, как я предположил, то, как бы сильны ни были электрические энергии составных частей тел, все же должен быть

предел для их силы, в то время как мощность наших искусственных инструментов может быть, повидимому, неограниченно увеличена.

В природе непрерывно происходят колебания электрического равновесия. Весьма вероятно, что эти колебания, связанные с явлениями разложения и переноса, существенно изменяют течение химических процессов, разыгрывающихся в различных частях нашей системы.

Электрические феномены, которые предшествуют землетрясениям и вулканическим извержениям и которые были описаны большинством наблюдателей этих событий, могут быть очень легко объяснены, исходя из вышеустановленной точки зрения.

Наряду с этими внезапными и резкими изменениями в различных частях внутренних слоев земного шара должны происходить изменения электрического состояния, более постоянные и спокойные.

Там, где встречаются слои пирита и слои угольной обманки, где находятся в соприкосновении друг с другом или с каким-нибудь проводником чистые металлы или их сернистые соединения, и, наконец, там, где различные слои содержат различные соли, должно постоянно обнаруживаться электричество; весьма возможно и то, что действие последнего было существенным для возникновения многих минеральных образований.

В одном опыте, произведенном мною над электризацией смешанного раствора железа, меди, олова и кобальта, находившегося в положительном

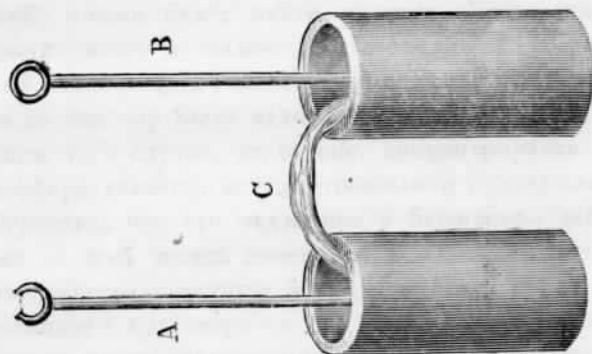
сосуде, в то время как дистиллированная вода находилась в отрицательном сосуде, четыре окисла перешли через асбест в отрицательный сосуд, а на проволоке образовалась желтая металлическая кора, в то время как окислы осели в смешанном состоянии вокруг основания проволоки.

В другом опыте, в котором в воде в состоянии крайнего разделения была распределена углекислая медь, отрицательная проволока была помещена в середину высверленного куба из цеолита, поставленного в воду; вокруг куба собрались зеленые кристаллы, так как частицы не были в состоянии пройти через него.

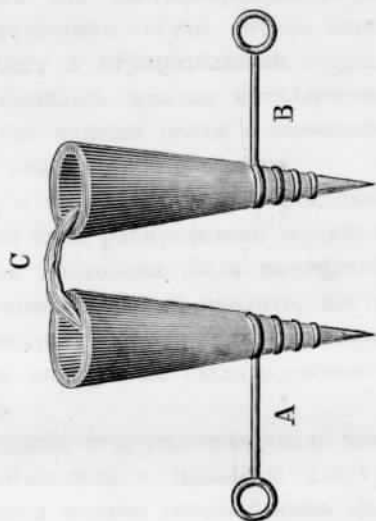
Можно предположить, что, умножая число таких опытов, удастся объяснить с помощью электрической силы переноса многие геологические явления. Вообразив последовательность слабых напряжений, можно будет найти условия образования нерастворимых металлических и землистых соединений, содержащих кислоты. Природное электричество до сих пор было мало исследовано, за исключением того случая, когда оно, концентрируясь в атмосфере, делается могущественным и очевидным.

Вероятно, что его медленное и бесшумное действие во всех частях поверхности земли окажется более непосредственным и существенным образом связанным с круговоротом сил в природе; исследования по этому вопросу, несомненно, прольют свет на науку о земле и, возможно, отдадут в наше распоряжение новые силы.

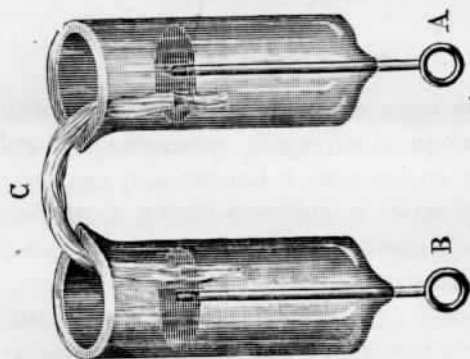




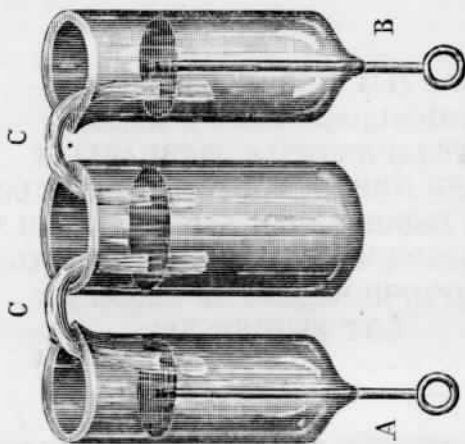
Фиг. 1. Агатные чашки



Фиг. 2. Золотые конусы.



Фиг. 3. Стекланные сосуды и соединенные с ними приспособления. На всех рисунках А, и В обозначают проводы, а другой отрицательным электричеством; С — соединяющий кусок стеклянного асбеста.



Фиг. 4. Стекланные сосуды с промежуточным сосудом.

На всех рисунках А, и В обозначают проводы, а другой отрицательным электричеством; С — соединяющий кусок стеклянного асбеста.

О

НЕКОТОРЫХ НОВЫХ СЛУЧАЯХ ХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ, ВЫЗВАННЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСТВОМ, В ЧАСТНОСТИ О РАЗЛОЖЕНИИ НЕЛЕТУЧИХ ЩЕЛОЧЕЙ И О ВЫДЕЛЕНИИ НОВЫХ ВЕЩЕСТВ, КОТОРЫЕ ЯВЛЯЮТСЯ ИХ ОСНОВАНИЯМИ, А ТАКЖЕ ОБ ОБЩЕЙ ПРИРОДЕ ЩЕЛОЧНЫХ ТЕЛ

*Читано перед Королевским обществом в Лондоне
в качестве Bakerian Lecture
19 ноября 1807 г.*

1. Введение

В Bakerian Lecture, которую я имел честь представить Королевскому обществу в прошлом году, я описал ряд разложений и химических изменений, производимых электричеством в телах известного состава. Я решился, исходя из общих принципов, на основании которых можно объяснить эти явления, высказать предположение, что новые методы исследования позволят нам ознакомиться с истинными составными частями тел ближе, чем это было возможно до сих пор.

Я счастлив, что в настоящее время могу подтвердить убедительными фактами свое предположение, высказанное тогда только на основании заключений по аналогии. Мне удалось, применяя в лабораторной обстановке силы электрохимического анализа к телам, которые, будучи исследованы обычными химическими методами, казались простыми или которые, по крайней мере, никогда не были разложены, получить новые и удивительные результаты.

Ниже будет изложен целый ряд моих опытов, более или менее законченных и могущих быть расположенными в определенном порядке; в особенности я буду останавливаться на опытах, доказывающих разложение, выясняющих состав неметучих щелочей и приведших к выделению новых и необычайных тел, лежащих в основе этих неметучих щелочей.

Говоря о методах исследования, я не стану избегать деталей. В тех же случаях, когда я ограничился привычными химическими методами, я буду упоминать только результаты. Подробное изложение хода всего исследования в его историческом порядке, всех трудностей, какие встретились по пути, и какие были преодолены мною, вышло бы за рамки этой лекции.

Необходимо, однако, сказать, что все факты, имеющие общее значение, были получены с помощью тщательно выполненных и многократно повторенных опытов.

2. О методах, применявшихся для разложения нелетучих щелочей

Исследования, произведенные мною над разложением кислот и нейтральных соединений щелочей и земель, доказали, что силы электрического разложения пропорциональны напряжениям противоположных электричеств в цепи, проводящей способности и концентрации применявшихся материалов.

При первых моих попытках разложения нелетучих щелочей я действовал на водные растворы кали и натра, насыщенные при обыкновенной температуре, самым мощным источником электричества, которым я только мог располагать. Последний был составлен из вольтаических батарей, принадлежащих Королевскому институту и состоящих из 24 пар пластин из меди и цинка в 12 кв. дюймов, 100 пар в 6 кв. дюймов и 150 пар в 4 кв. дюйма, заряженных растворами квасцов и азотной кислоты. Однако, несмотря на большую интенсивность реакции, разложению подверглась только входящая в состав раствора вода, причем выделение кислорода и водорода сопровождалось сильным нагреванием и бурным кипением.

Так как присутствие воды предохраняло, по видимому, щелочь от разложения, я воспользовался кали в огненно расплавленном состоянии. С помощью струи кислородного газа из газометра, которая вдувалась в пламя спиртовой горелки,

направленной на платиновую ложечку, содержащую кали, щелочь эта в течение нескольких минут поддерживалась в состоянии яркочерного каления и полной подвижности. Ложечка находилась в соединении с сильно заряженной положительной стороной батареи из 100 пластин в 6 дюймов, соединение же с отрицательной стороной осуществлялось с помощью платиновой проволоки.

При этом разложении наблюдался ряд блестящих явлений. Кали оказалось очень хорошим проводником, и до тех пор, пока цепь не была разомкнута, у отрицательной проволоки был виден чрезвычайно интенсивный свет и колонна пламени, которая, повидимому, находилась в связи с выделением горючего вещества и подымалась над точкой соприкосновения проволоки с кали.

Когда порядок соединения был обращен так, что платиновая ложечка была сделана отрицательной, яркое и постоянное свечение возникло у противоположной точки; явлений воспламенения вокруг нее не наблюдалось, но шарики, напоминающие пузырьки газа, подымались в кали и вспыхивали при соприкосновении с воздухом.

Платина, как и можно было ожидать, была заметно разъедена, и особенно сильно после соединения ее с отрицательным полюсом. Щелочь в этих опытах оставалась сухой, и представлялось вероятным, что горючее вещество происходило вследствие ее разложения. Оставшееся после опыта

кали казалось неизменным, если не считать того, что оно содержало некоторое количество темно-серых металлических частиц, которые, как выяснилось, отделились от платины.

Я произвел несколько опытов над электризацией кали, расплавленного нагреванием, в надежде собрать горючее вещество, однако безуспешно; мне удалось добиться желанного результата только тогда, когда я пользовался электричеством в качестве общего начала для плавления и разложения.

Кали, вполне высушенное нагреванием, не является проводником, но его можно сделать им, прибавляя минимальное количество влаги, которая не влияет заметно на его агрегатное состояние, и в этом виде оно легко плавится и разлагается мощными электрическими силами.

Маленький кусочек кали, который в течение нескольких секунд был выставлен на воздух, так что его поверхность сделалась проводящей, был помещен на изолированный платиновый диск, соединенный с отрицательным полюсом интенсивно действовавшей батареи в 250 пластин с поверхностью в 6 дюймов и в 4 дюйма; в то же время платиновая проволока, соединенная с положительным полюсом, была приведена в соприкосновение с верхней поверхностью щелочи. Весь прибор находился на открытом воздухе.

При этих условиях вскоре обнаружилось энергичное действие. Кали начало плавиться у обеих

точек электризации, причем у верхней поверхности наблюдалось энергичное выделение газа; у нижней отрицательной поверхности газ не выделялся, вместо этого появлялись маленькие шарики с сильным металлическим блеском, внешне ничем не отличавшиеся от ртути. Некоторые из них сейчас же после своего образования сгорали со взрывом и с появлением яркого пламени, другие же не сгорали, а только тускнели, и поверхность их покрывалась, в конце концов, белой пленкой.

Многочисленные опыты вскоре показали, что эти шарики состоят именно из того вещества, которое я искал и которое является легко воспламеняющимся основанием кали¹⁷. Я нашел, что платина связана с этим явлением лишь постольку, поскольку она служит средой, проводящей электрическую силу разложения; то же вещество получалось, когда для замыкания цепи употреблялись куски меди, серебра, золота, свинца или даже угля. Явление это не зависело от присутствия воздуха: я нашел, что оно наблюдается и в пустоте выкачанного приемника.

Вещество это получалось также из кали, расплавленного с помощью горелки в стеклянной трубке, залитой ртутью, причем электрическое действие передавалось с помощью герметически вняанных платиновых проволок. Однако опыт нельзя было продолжать в течение сколько-нибудь значительного времени, ибо стекло растворялось

под действием щелочи, которая быстро проникала через вещество трубки.

Натр, обработанный таким же образом, как и кали, давал подобные же результаты, однако разложение его требует большего напряжения действия батарей, или же щелочь надо брать в значительно более тонких кусках. С батареей в 100 пластин (6-дюймовых) в полном действии я добился хороших результатов, пользуясь кусками кали весом от 40 до 70 гран и такой толщины, что расстояние между наэлектризованными металлическими поверхностями равнялось $\frac{1}{4}$ дюйма. Однако с подобным источником силы в случае натра нельзя было наблюдать эффекта разложения, если вес кусков превышал 15—20 гран, и в этом случае эффект получался только тогда, когда расстояние между проволоками равнялось приблизительно $\frac{1}{8}$ или $\frac{1}{10}$ дюйма.

Вещество, получившееся из кали, оставалось жидким при температуре атмосферы¹⁸, вещество же из натра, которое было жидким при своем образовании, затвердевало, остывая, и приобретало серебряный блеск.

Когда для разложения натра применялась сильно заряженная батарея в 250 пластин, шарики в момент своего образования часто сгорали, а иногда взрывались, распадаясь на меньшие шарики; они проносились с большой скоростью через воздух в состоянии интенсивного горения, образуя удивительно красивые огненные струи.

3. Теория разложения нелетучих щелочей; их состав и получение

Так как во всех случаях разложения сложных веществ, изученных мною раньше, одновременно с образованием у отрицательной поверхности электрической цепи горючего основания, у положительной поверхности получался кислород, который или выделялся, или вступал в соединение, то можно было предположить, что вещества эти образуются подобным же образом при действии электричества на щелочи. Действительно, на ряде опытов, произведенных над ртутью, мне удалось показать правильность этого вывода.

Когда твердые кали или натр в проводящем состоянии были помещены в стеклянные трубки, снабженные платиновыми проволоками, соединенными с источником электричества, то новые вещества выделялись у отрицательной поверхности; у другой же поверхности выделялся газ, который, как показало самое тщательное исследование, состоял из чистого кислорода. У отрицательной поверхности газ не выделялся, если только не было избытка воды. К подобным же результатам привели, как мы увидим дальше, систематические опыты.

Я упомянул, что металлический блеск вещества из кали немедленно исчезал в атмосфере, причем на поверхности образовывалась белая корка. Я вскоре нашел, что последняя состояла из чистого кали,

которое быстро распылялось, открывая путь к образованию новых количеств кали, в свою очередь притягивающих воду из атмосферы до тех пор, пока весь шарик не исчезал, образуя насыщенный раствор щелочи *.

Когда шарики были помещены в подходящие трубки, содержащие обычный воздух или кислородный газ и запертые ртутью, происходило поглощение кислорода; на шарике моментально возникала щелочная кора, но вследствие отсутствия влаги, необходимой для ее растворения, процесс останавливался, так как внутренние слои были защищены от действия газа.

Вещество из натра имело такой же вид и давало те же эффекты.

Когда вещества эти были сильно нагреты с ограниченным количеством кислорода, происходило быстрое сгорание, появлялось блестящее белое пламя, а металлические шарики превращались в белую и твердую массу. В случае вещества из

* Вода также разлагается во время этого процесса. Мы увидим далее, что основания летучих щелочей действуют на это вещество с большей энергией, чем какое бы то ни было другое известное тело. Подробнее, окисление оснований щелочей на свободном воздухе происходит так: сначала притягивается кислород и образуется щелочь, которая быстро поглощает воду; вода эта, в свою очередь, подвергается разложению; вследствие этого во время превращения шарика в щелочной раствор происходит постоянное и быстрое выделение небольших количеств газа.

калии масса эта была не чем иным, как калии, а в случае вещества из натра—натром¹⁹.

При этой реакции поглощался кислородный газ, но не выделялось ничего такого, что могло бы загрязнить остаточный воздух.

Образующиеся щелочи были, повидимому, сухи или, по крайней мере, содержали не больше влаги, чем можно было предположить в поглощенном кислородном газе; вес их значительно превышал вес исчезнувших горючих веществ.

Опыты, на которых основаны эти выводы, будут описаны позже, по выяснении всех необходимых подробностей; тогда же будут указаны и соотношения между количеством кислорода и горючих веществ, которые вступают между собой в соединение при образовании щелочей.

Эти факты являются, повидимому, таким же доказательством разложения калии и натра на кислород и два особых вещества, какие имеются для случая разложения серной и фосфорной кислот, и разложения металлических окислов на кислород и соответствующие горючие основания.

При аналитических опытах нельзя было подозревать присутствия каких-либо веществ, способных разлагаться, за исключением щелочей и ничтожного количества влаги. Последняя, вероятно, имеет значение лишь постольку, поскольку она делает щелочи проводником с поверхности, ибо новые вещества не появляются до тех пор, пока сухие внутренние слои не начинают расплавляться.

Они взрывают, когда, подымаясь в расплавленной щелочи, приходят в соприкосновение с нагретой влажной поверхностью; они не могут быть получены из кристаллизованных щелочей, которые содержат много воды; наконец, эффект, получающийся при электризации расплавленного кали, которое не содержит заметных количеств воды, подтверждает предположение, что образование этих веществ, повидимому, не зависит от присутствия влаги.

Горючие основания нелетучих щелочей, как и другие щелочные вещества, отталкиваются положительно наэлектризованными поверхностями и притягиваются отрицательно наэлектризованными, в то время как кислород следует обратному закону*. Иначе говоря, так как кислород от природы обладает отрицательной энергией, а основания—положительной, то они не остаются соединенными, если одно из этих тел переводится в электрическое состояние, не свойственное ему от природы. Обратно—при синтезе природные энергии или притяжения взаимно уравниваются: когда энергии эти при низкой температуре находятся в состоянии слабого напряжения, происходит медленное соединение; когда же под влиянием жара они сильно напряжены, идет быстрая реакция, сопровождающая, как и в других подобных случаях, появлением пламени.

* Ср. Bakerian Lecture 1806 г. «Philosophical Transactions» 28, 1807.

Мы сейчас укажем еще ряд обстоятельств, касающихся действия оснований щелочей, которые подтверждают эти общие выводы.

4. О свойствах и природе основания кали

После того как я открыл основания нелетучих щелочей, мне было чрезвычайно трудно собрать и сохранить их так, чтобы можно было исследовать их свойства и проделать с ними опыты, ибо подобно «алкагестам», придуманным алхимиками, тела эти более или менее сильно действовали почти на каждое вещество, с которым они были приведены в соприкосновение.

Из всех жидких веществ, испробованных мною, наименьшее действие тела эти производили на свежеперегнанную нефть. В этом веществе, защищенные от действия атмосферы, они не изменяются заметно в течение многих дней. Физические свойства их могут быть легко изучены на воздухе, если только они покрыты тонким слоем нефти.

При 60° F, т. е. при температуре, при которой я впервые его исследовал, основание кали было получено в виде маленьких шариков, обладавших металлическим блеском, непрозрачностью и внешне похожих на ртуть, так что когда ртутный шарик помещался рядом с шариком этого вещества, то глазом нельзя было обнаружить разницу между ними.

Однако при 60° F основание кали не вполне подвижно, ибо оно не восстанавливает достаточно быстро своей шарообразной формы, если последняя была нарушена. Оно делается более подвижным при 70° . При 100° его подвижность совершенна, настолько, что несколько шариков легко сливаются в один шарик. При 50° F вещество это превращается в мягкое и ковкое твердое тело с блеском полированного серебра. Вблизи точки замерзания воды оно делается тверже и более хрупким; разбитое на кусочки, оно обнаруживает кристаллическое строение, так что под микроскопом оно кажется составленным из прекрасных кристалликов, совершенной белизны и безукоризненного металлического блеска.

Чтобы превратить его в пар, необходима температура, близкая к красному калению. И если опыт этот выполняется с достаточными предосторожностями, вещество остается неизменным после перегонки.

Вещество это является хорошим проводником электричества. Когда искра от вольтаической батареи в 100 пар 6-дюймовых пластин ударяет на воздухе в шарик значительных размеров, то наблюдается зеленый свет, а сгорание происходит только в одной точке.

Если тот же опыт произвести с маленьким шариком, то он совершенно распыляется со взрывом, превращаясь в щелочной дым; взрыв сопровождается появлением яркого пламени.

Вещество это является также прекрасным проводником тепла.

Уподобляясь металлам во всех этих существенных свойствах, оно все же замечательным образом отличается от них по своему удельному весу. Я нашел, что оно поднимается на поверхность перегнанной нефти с удельным весом, равным 0,861, и не погружается в дважды перегнанной нефти с удельным весом, равным 0,770, если удельный вес воды принять за единицу. Было чрезвычайно трудно определить значение плотности этого вещества более тщательно, так как оно получалось при действии самых больших электрических сил лишь в очень малых количествах. Я пробовал получить приблизительные данные, сравнивая вес абсолютно равных шариков из основания кали и ртути, пользуясь весьма чувствительными весами Королевского института, которые, нагруженные теми количествами, с которыми я работал (вес ртути никогда не превышал 10 гран), обладали чувствительностью, равною, по крайней мере, $\frac{1}{2000}$ грана. На основании 4 опытов, выполненных с большой тщательностью, я нашел, что удельный вес этого вещества ²⁰ при 62° F относится к удельному весу ртути, как 10 : 223, а следовательно, к удельному весу воды, как 6 : 10. Таким образом, оно является самым легким из всех известных нам жидких тел. В твердом виде вещество это несколько тяжелее, но и в этом состоянии при 40° F оно плавает на дважды перегнанной нефти.

Химические свойства основания кали еще более удивительны, чем его физические свойства.

Я уже упомянул об его горении и превращении в щелочь в атмосфере кислорода. Оно медленно и без пламени соединяется с кислородом при всех испытанных мною температурах, вплоть до температуры испарения, при которой происходит вспышка, сопровождающаяся выделением белого света и сильного жара. Если медленно нагреть основание кали ниже температуры воспламенения, примерно до 400° F, в присутствии недостаточного количества кислорода, то оно приобретает красно-коричневый оттенок; если же после этого прекратить нагревание, то оказывается, что весь кислород поглощен, причем образуется твердое тело серого цвета, которое состоит частью из кали, частью из основания кали в более низкой степени окисления, и которое превращается в кали, будучи приведено в соприкосновение с водой или будучи снова нагрето со свежим количеством воздуха.

Вещество, состоящее из основания кали, соединенного с меньшим количеством кислорода, может быть также получено сплавлением сухого кали и его основания при подходящих условиях. Основание быстро теряет свой металлический блеск, и оба вещества образуют соединение красно-коричневого цвета в жидком состоянии и темносерого в твердом; соединение это, будучи выставлено на воздух, скоро поглощает соответствующее коли-

чество кислорода и целиком превращается в кали. То же самое тело часто образуется и при аналитических опытах при интенсивном действии электричества и сильном нагревании кали.

Основание кали, будучи внесено в газообразную окисленную соляную кислоту, самопроизвольно сгорает с ярким красным светом, причем образуется белая соль, тождественная с солянокислым кали. Если нагреть шарик основания в водороде, не доходя до его точки испарения, то оно как будто бы растворяется в водороде, а если затем этот газ смешать с воздухом, то он взрывает с выделением яркого света и образованием щелочного дыма. При охлаждении эта способность самопроизвольно взрывать исчезает, и основание осаждается полностью или, по крайней мере, в большей своей части.

Действие основания кали на воду, находящуюся на воздухе, сопряжено с некоторыми очень красивыми явлениями. Брошенное в воду или приведенное в соприкосновение с каплей воды при обыкновенной температуре, оно чрезвычайно энергично разлагает ее, так что происходит мгновенный взрыв, появляется яркое пламя²¹, и в результате получается раствор чистого кали.

При этих опытах часто наблюдается явление, подобное тому, которое сопровождает горение фосфористого водорода, а именно—образуется кольцо белого дыма, которое мало-помалу расплывается, поднимаясь в воздухе.

Если действовать водой на основание кали, защищенное от доступа воздуха и находящееся в стеклянной трубке под нефтью, то разложение протекает очень энергично и сопровождается сильным шумом и выделением тепла, но не появлением света. При исследовании выделяющегося при этом газа в водяной или ртутной пневматической ванне, он оказывается состоящим из чистого водорода.

Если шарик основания кали поместить на лед, то он сейчас же загорается ярким пламенем, причем во льду образуется углубление, содержащее раствор кали.

Хотя при действии основания кали на воду при доступе воздуха и происходят сложные изменения, теория этого действия достаточно ясна.

Ход явлений определяется, повидимому, наличием сильного сродства основания к кислороду и образующегося кали к воде. Тепло, получающееся при этих двух реакциях (при разложении и при соединении), достаточно интенсивно, чтобы вызвать воспламенение. Вода—плохой проводник тепла; шарик плавает, соприкасаясь с воздухом; есть все основания предполагать, что часть его вещества растворяется в выделяющемся нагретом водороде, и так как образующееся при этом тело способно самопроизвольно возгораться, то оно взрывает и воспламеняет всю еще не вступившую в соединение часть основания.

Когда действию воды подвергается шарик, защищенный от воздуха, то теория разложения совсем

проста. Выделяющееся тепло быстро уносится, и воспламенения не происходит, и так как для растворения основания в водороде необходима высокая температура, то соответствующее соединение или совсем не образуется, или же во всяком случае существует только временно.

Образование щелочи при разложении воды основанием кали может быть весьма убедительно продемонстрировано, если поместить шарик этого вещества на увлажненную куркумовую бумажку. В тот момент, когда шарик приходит в соприкосновение с водой, он загорается и начинает быстро двигаться на бумаге, как бы разыскивая влагу, оставляя за собой темнокрасно-бурую полосу и действуя на бумажку так, как будто бы он состоял из сухого каустического кали.

Сродство основания кали к кислороду и энергия его действия на воду настолько велики, что с его помощью можно открыть и разложить те небольшие количества воды, которые содержатся в спирте и эфире, даже в том случае, если последние тщательно очищены.

Когда это разложение происходит в эфире, то оно связано с поучительным явлением. Кали нерастворимо в этой жидкости, так что щелочь, образующаяся благодаря соединению основания кали с кислородом и выделению водорода, делает эфир белым и непрозрачным.

В случае этих двух горючих соединений энергия действия пропорциональна количеству воды, со-

державшейся в них, и в результате реакции всегда получаются водород и кали.

Если бросить основание кали в раствор минеральной кислоты, то оно воспламеняется и горит на поверхности. Если же погрузить его под поверхность, защитив слоем нефти, то оно действует чрезвычайно интенсивно на кислород, и все наблюдающиеся явления можно объяснить его сильным сродством к этому веществу. В серной кислоте получается белое солеобразное вещество, покрытое желтой корой (вероятно, сернокислое кали и сера), и газ с запахом сернистой кислоты, состоящий, по всей вероятности, из смеси этого вещества с водородом. В азотной кислоте выделяются азотные газы и образуется азотнокислое кали. Основание кали легко соединяется с горючими элементарными твердыми телами и с металлами; с серой и с фосфором оно дает соединения, аналогичные металлическим сульфидам и фосфидам. Если привести его в соприкосновение с куском фосфора и надавить, происходит заметная реакция; оба тела расплавляются, горят и дают фосфорнокислое кали. Если же этот опыт произвести под нефтью, то соединение происходит без выделения газов, причем образуется тело с температурой плавления, значительно превышающей температуры плавления обоих компонентов, и размягчающееся только в кипящей нефти.

По своему виду оно в точности похоже на металлический фосфид. Цвет его свинцовый, а от дей-

ствия давления оно приобретает и блеск, напоминающий блеск полированного свинца. На воздухе при обыкновенной температуре оно медленно соединяется с кислородом, образуя фосфорнокислое кали. Нагретое на платиновой пластинке оно дымит, но не загорается, пока не достигнет температуры быстрого сгорания основания кали.

Если основание кали привести в соприкосновение с расплавленной серой в сосуде, наполненном парами нефти, они быстро соединяются с выделением света и тепла, причем образуется серое тело, по виду очень схожее с искусственным сернистым железом. Если же тело это оставить в расплавленном состоянии, оно быстро растворяет стекло и приобретает яркочерную окраску. Если опыт этот произвести в герметически запаивной трубке и затем открыть эту трубку под ртутью, то выделения газа не происходит, но если опыт произвести в трубке, соединенной с ртутным манометром, то выделяется небольшое количество сернистого водорода, так что явления будут аналогичны тем, которые имеют место при соединении серы с металлами, когда выделяется сернистый водород; только разогревание в этом случае сильнее*.

* Согласно остроумным исследованиям Бертолле младшего (Berthollet jun. «Annales de Chimie», февраль 1807 г., стр. 143), чрезвычайно вероятно, что сера содержит водород. Это же почти доказывается следующим опытом, сделанным в моем присутствии Клейфилом в Бристоле в 1799 г. Три части медных стружек и одна часть

Если реакцию соединения производить на воздухе, происходит сильная вспышка, и образуется сернистое кали; при действии воздуха сернистое основание также мало-по-малу окисляется и, в конце концов, превращается в сульфат.

Новое вещество дает также несколько удивительных и очень красивых реакций со ртутью.

Если прибавить одну часть основания кали к 9 или 10 частям ртути (по объему) при 60° F, то они сейчас же соединяются и образуют вещество, очень похожее на ртуть по цвету, но обладающее, повидимому, меньшим сцеплением, ибо небольшое количество его принимает форму сплюснутых шариков. Если же шарик основания кали соприкасается с шариком ртути, примерно, двойного размера, то они соединяются со значительным выделением тепла; образующееся соединение при температуре своего образования находится в жидком состоянии; при охлаждении оно становится подобным твердому металлу, по цвету напоминаю-

порошка серы, тщательно высушенные, нагревались совместно в реторте, соединенной с пневматическим ртутным аппаратом.

В момент реакции выделялось некоторое количество газа, объем которого в 9 или 10 раз превышал объем пущенных в ход материалов. Газ этот состоял из смеси сернистого водорода с сернистой кислотой. Есть основания предполагать, что первое упомянутое вещество надо отнести за счет серы, второе же — за счет меди, поверхность которой легко могла несколько окислиться во время процесса наполнения и сушки²².

шему серебро. Если еще увеличить количество основания кали, так чтобы оно равнялось приблизительно $\frac{1}{30}$ части количества ртути по весу, то получается амальгама более твердая и хрупкая.

Можно думать, что амальгама обладает, кроме того, свойствами твердого тела, ибо если на 1 часть основания по весу приходится 70 частей ртути, то такая амальгама весьма мягка и ковка.

Если выставить эти соединения на воздух, они быстро поглощают кислород; образуется кали, которое расплывается, и через несколько минут остается чистая и неизменная ртуть. Если же бросить в воду шарик амальгамы, то вода быстро разлагается с шипящим звуком; образуется кали, выделяется чистый водород и остается свободная ртуть.

Жидкая амальгама основания кали растворяет все металлы, которые я подвергал ее действию: связанная таким образом ртуть действует и на железо и на платину.

Если нагреть основание кали с золотом, серебром или медью в закрытом сосуде из чистого стекла, то оно быстро на них действует; если же бросить получающиеся соединения в воду, то жидкость разлагается, образуется кали, а металл выделяется в неизменном состоянии.

Основание кали соединяется с легковлажными металлами, причем образуются сплавы с точкой плавления более высокой, чем точка плавления металла.

Действие основания кали на сложные маслянистые вещества подтверждает остальные данные о силе его притяжения к кислороду.

Оно почти не действует на бесцветную и свежеперегнанную нефть, но в нефти, которая стояла на воздухе, оно быстро окисляется, и образуется щелочь, которая вместе с нефтью дает бурое тело, обволакивающее шарик основания.

На твердые жиры (сало, спермацет, воск) основание кали при нагревании действует медленно, причем выделяются продукты обугливания и немного газа*, и образуется мыло. При этих опытах

* Если внести шарик основания кали в какое-нибудь нагретое летучее масло, то сначала, вследствие разложения воды, поглощенной корой кали при соприкосновении с атмосферой, выделяется чистый водород. Я нашел, что газ, который выделяется, когда шарик освобожден от этой коры, состоит из углеводорода, который при взрыве требует для своего полного насыщения количество кислорода, превышающее по объему количество взятого углеводорода. Я произвел ряд опытов над действием основания кали на масло, однако я не буду приводить их со всеми подробностями, чтобы не уклоняться от темы своей лекции. При разложении оливкового масла, скипидара и нефти при повышенной температуре получались в различных соотношениях уголь, тяжелые горючие газы, эмпирические маслянистые вещества и вода, так что содержание кислорода в этих телах можно считать вполне доказанным. Возможно, что, разлагая эти тела основанием кали, можно получить и точные данные об их составе. Из всех исследованных тел меньше всех углекислоты и воды дала нефть, а больше всех скипидар.

необходимо, однако, брать большие количества масла.

Те же результаты, но медленнее, получаются и с жидкими нелетучими маслами.

При нагревании основание кали разлагает подобным же образом и нелетучие масла, причем получается щелочь, выделяется небольшое количество газа и образуется уголь.

Если бросить основание кали в расплавленную камфару, последняя скоро чернеет, причем при процессе разложения газов не выделяется, а получается продукт со свойствами мыла. Отсюда можно заключить, что камфара содержит больше кислорода, чем летучие масла.

Основание кали, нагретое вместе с металлическими окислами, легко их восстанавливает. Когда я нагревал его с небольшим количеством окиси железа до температуры, близкой к его точке кипения, то наблюдалась энергичная реакция; при этом получалась щелочь и серые металлические частицы, которые растворялись в соляной кислоте с выделением газа. Еще скорее восстанавливались окислы свинца и олова, и когда основание кали было в избытке, то оно давало с восстановленным металлом сплав.

Благодаря этим свойствам основание кали при слабом нагревании легко разлагает флинтглас и бутылочное стекло; при этом с помощью кислорода окислов тотчас же образуется щелочь, растворяющая стекло, так что реакция может идти дальше.

При красном калении основание кали разлагает даже самое чистое стекло: кислород щелочи, содержащийся в стекле, вероятно, распределяется между обоими основаниями (основанием кали и щелочным основанием стекла), причем образуются низшие степени окисления. Если нагревать основание кали в трубках из бесцветного стекла, наполненных парами нефти, то оно действует сначала на небольшие количества окислов кобальта и марганца, которые находятся на внутренней поверхности стекла; образуется немного щелочи. С приближением к температуре красного каления основание кали начинает испаряться и конденсироваться в более холодных частях трубки, но в тех точках, где жар достигает наибольшей силы, часть паров, повидимому, проникает в стекло, окрашивая его в темнокрасно-коричневый цвет. Если же подвергать это вещество повторному нагреванию и перегонке в такой запаянной трубке, то оно, в конце концов, теряет свой металлический вид, а внутренняя поверхность трубки оказывается покрытой толстой коричневой корой, во многих местах проникающей в стенки. Кора эта состоит из вещества, медленно разлагающего воду и соединяющегося с кислородом воздуха, образуя щелочь*.

* Такое объяснение кажется наиболее простым при современном состоянии вопроса; несомненно, однако, что кремнезем стекла также подвергается изменению и, вероятно, разложению. Я надеюсь, что буду еще иметь возможность коснуться этого вопроса впоследствии ²³.

Мне было очень трудно уяснить себе эти явления при моих первых опытах над перегонкой основания кали; однако я нашел удовлетворительное толкование для них, когда познакомился с первой ступенью соединения основания с кислородом.

5. О свойствах и природе основания натра

Как я уже упомянул, основание натра при обыкновенных температурах—твердое тело; оно белого цвета и непрозрачно; если рассматривать его под слоем нефти, то оно имеет блеск и общий вид серебра; оно чрезвычайно ковко и гораздо мягче, чем какое бы то ни было другое из обыкновенных металлических тел; если слегка надавить на него платиновым ножом, оно расплющивается в тоненькие листочки, так что шариком диаметром в $\frac{1}{10}$ или $\frac{1}{12}$ дюйма можно легко покрыть поверхность в $\frac{1}{4}$ дюйма*, причем способность эта сохраняется при охлаждении до 32° F.

Основание натра проводит электричество и тепло совершенно так же, как и основание

* Применяя сильное давление, легко заставить несколько шариков слепиться и образовать одно целое; следовательно, это вещество при обыкновенной температуре можно сваривать так же, как железо и платину при температуре белого каления.

кали; маленькие шарики из этого материала воспламеняются при действии электрической voltaической искры и горят ярким светом.

Удельный вес его меньше удельного веса воды. Оно плавает в масле с удельным весом в 1,096 (принимая воду за 1) и тонет в нефти с удельным весом в 0,861. Это и позволило мне точно выяснить значение удельного веса основания натра. Я смешивал масло и нефть до тех пор, пока я не получил жидкость, в которой основание натра оставалось в равновесии как на поверхности, так и на дне; жидкость эта состояла приблизительно из 12 частей нефти и 5 частей масла, так что удельный вес ее относился к удельному весу воды, как 9:10, или, точнее, как 0,9348:1.

Основание натра обладает гораздо более высокой точкой плавления, чем основание кали; сцепление между его частицами начинает исчезать приблизительно при 120° F, а при 150° оно делается совершенно жидким, так что оно легко плавится под кипящей нефтью²⁴.

Мне до сих пор не удалось установить, при какой температуре оно летуче. Во всяком случае оно не испаряется, а только раскаляется, будучи нагрето до точки плавления белого стекла.

Химические действия основания натра аналогичны действиям основания кали; однако между ними, как и можно было ожидать, существуют характерные различия.

Если выставить основание натра на воздух, оно сейчас же тускнеет и покрывается постепенно белой корой, которая распыляется гораздо медленнее, чем вещество, образующееся на основании кали. Тщательное исследование показывает, что это вещество состоит из чистого натра.

Основание натра медленно и без пламени соединяется с кислородом при обычной температуре; когда оно нагрето, соединение идет скорее, однако свет можно видеть лишь при приближении к температуре камильного жара.

В кислороде оно горит белым пламенем, разбрасывая яркие искры, что очень красиво. На воздухе пламя имеет цвет пламени горящего угля, но только оно гораздо ярче.

При нагревании основания натра в водороде какой-либо реакции заметно не было.

Внесенное в газообразную окисленную соляную кислоту, оно быстро сгорало, разбрасывая многочисленные искры яркокрасного цвета. При этом образовалось солеобразное вещество, оказавшееся, как этого можно было ожидать, солянокислым натром.

Действие основания натра на воду позволяет получить чрезвычайно убедительные данные об его природе. Если бросить его на эту жидкость, происходит бурное выделение газа, сопровождающееся громким шипящим звуком; оно соединяется при этом с кислородом воды, образуя натр, который растворяется, водород же выделяется; света при

этом не наблюдается, так что возможно, что водород даже в момент своего выделения неспособен соединяться с основанием натра*.

Если же бросить основание натра в горячую воду, то разложение происходит более энергично, и тогда на поверхности жидкости можно наблюдать несколько искорок; последние, однако, получаются вследствие того, что из воды выбрасываются маленькие частички основания, которые воспламеняются, пролетая через воздух. Однако, если шарик привести в соприкосновение с небольшим количеством воды или с увлажненной бумагой, то выделяющегося тепла за отсутствием среды, которая производила бы быстрое охлаждение, обычно достаточно, чтобы воспламенить основание. Основание натра действует на эфир и алкоголь совершенно так же, как основание кали. При этом содержащаяся в них вода быстро разлагается, образуется натр, и выделяется водород.

Помещенное на поверхность сильных кислот основание натра действует на них с большой энергией. Если взять азотную кислоту, то происходит яркая вспышка; с серной и соляной кислотой выделяется много тепла, но без появления пламени.

Если погрузить основание натра под поверхность

* Это обстоятельство находится в связи с тем, что, вероятно, только наиболее летучие металлы способны соединяться с водородом.

кислот, то оно быстро окисляется, при этом получается натр, а в остальном реакция идет так же, как в случае действия основания кали. По отношению к летучим и нелетучим веществам и нефти оба новые вещества ведут себя совершенно аналогично, если не считать различия во внешнем виде получающихся мылоподобных продуктов: вещества, образующиеся при окислении и соединении основания натра, темнее и, повидимому, менее растворимы.

Свойства различных степеней окисления основания натра также аналогичны свойствам соответствующих соединений основания кали.

Если сплавить его в определенной пропорции с сухим натром, то кислород распределяется между щелочью и основанием, и получается темнокоричневая жидкость, которая при охлаждении застывает в темносерую твердую массу: последняя притягивает из воздуха кислород и разлагает воду, превращаясь в натр.

То же самое тело часто получается и при процессе разложения натра током; оно же образуется, если основание натра сплавлять в трубках из чистого оконного стекла.

Действие основания натра на серу, фосфор и металлы с внешней стороны протекает так же, как и действие основания кали.

Основание натра очень энергично соединяется с серой в закрытых сосудах, наполненных парами нефти; происходит выделение света, тепла, а часто

также и взрыв от испарения части серы и образования газообразного сернистого водорода. Сернистое соединение основания натра имеет темно-серый цвет.

Фосфид по виду напоминает свинец; при лежании на воздухе и при горении он превращается в фосфорнокислый натр.

Если прибавить основание натра в отношении 1:40 к ртути, то последняя превращается в твердое тело серебряного цвета, причем реакция будет сопровождаться значительным выделением тепла.

Основание натра, не изменяя цвета, дает сплав с оловом. Будучи нагрето, оно действует на свинец и на золото. Я не исследовал его действия на другие металлы. В сплавленном состоянии основание натра при действии воздуха быстро превращается в натр; то же самое происходит и при действии воды, которую оно разлагает с выделением водорода.

Амальгама основания натра, повидимому, может давать тройное соединение с другими металлами. Я подвергал испытанию в этом смысле железо и платину; повидимому, эти металлы остаются связанными со ртутью и тогда, когда новое вещество исчезает из соединения под действием воздуха.

Амальгама основания натра подобным же образом соединяется с серой и образует тройное соединение темносерого цвета.

6. О содержании оснований и кислороды в кали и натре

Благодаря легкости, с которой основания щелочей сгорают, и быстроте, с которой они разлагают воду, я располагал подходящими методами для определения соотношений между весовыми составными частями щелочей.

Я могу вкратце изложить общую методику и результаты, полученные в различных сериях опытов. Эти результаты весьма близки друг к другу настолько, насколько вообще можно было этого ждать при работе со столь малым количеством вещества.

Для сжигания в кислороде я пользовался стеклянными трубками. Подлежащее сжиганию вещество, после того как оно было тщательно взвешено или сравнено с ртутным шариком равных размеров*, помещалось на маленькие лодочки, сделанные из тонких листочков серебра или другого благородного металла. Трубка с одного конца была сужена, изогнута и заканчивалась узким отверстием, которое оставалось открытым; другой конец был прикреплен к трубке, соединенной с

* Когда шарики были очень малы, я обычно пользовался для определения веса сравнением с весом шариков ртути таких же размеров, ибо размеры можно было легко определить с помощью микрометра и сейчас же ввести шарик в трубку; вес ртути можно было определить позже на досуге.

газометром, из которого вводился кислород, ибо для наполнения прибора нельзя было пользоваться ни водой, ни ртутью. Кислород пропусклся через трубку до тех пор, пока весь воздух не оказывался вытесненным (с целью контроля можно было отобрать небольшие количества кислорода ртутным аппаратом). Затем нижнее отверстие герметически запаивалось на спиртовой горелке, верхняя же часть трубки вытягивалась и тоже запаивалась, как только отверстие было настолько сужено, что необходимое для запаивания нагревание не могло существенно влиять на объем газа. Когда все это было сделано, я вызывал реакцию, нагревая стекло вблизи металлической ложечки.

При выполнении этих опытов встретился целый ряд трудностей. Если пламя горелки направлялось непосредственно на стекло, горение было очень интенсивно, так что трубка иногда трескалась; образовавшаяся щелочь при этом частью подымалась в виде белого дыма, который оседал на стекле. Если температура подымалась медленно, то основания щелочей действовали на металлическую ложечку и давали сплавы, после чего уже трудно было довести реакцию соединения с кислородом до конца, с одним же стеклом нельзя было обойтись, так как оно разлагалось щелочными основаниями. Что же касается фарфора, то он является настолько скверным проводником тепла, что его нельзя было разогреть до температуры, необходимой для реакции, не размягчая стекла.

Во всех случаях шарики оснований щелочей, раньше чем они вводились в трубку, тщательно очищались от нефти; конечно, при этом образовывалось на поверхности некоторое количество щелочи, которое, однако, не могло иметь существенного влияния на результаты. Без этих мер предосторожности обыкновенно происходил взрыв вследствие испарения слоя нефти, окружающего шарик.

После сжигания нижний конец трубки открывался под водой или ртутью для того, чтобы определить количество поглощенного газа. В некоторых случаях исследовалась чистота оставшегося газа, в других взвешивалась щелочь, образовавшаяся в лодочке.

Я приведу результаты двух опытов из числа тех, которые относятся к синтезу кали через сжигание, так как они были выполнены со всей возможной тщательностью, и возьму среднее из них.

В первом опыте было взято 0,12 грана основания кали. Сжигание было произведено на платине; оно пошло быстро и до конца; основание было, по видимому, вполне насыщено, ибо, когда платиновая лодочка была брошена в воду, выделения водорода не наблюдалось. Объем поглощенного кислорода равнялся объему, занимаемому 190 грамами ртути при барометрическом давлении, равном 29,6 дюймам, и температуре 62° F; если же это привести к температуре 60° F и к давлению в

30 дюймов*, получится объем, соответствующий 186,67 грапа, вес которого должен равняться приблизительно 0,1084 грапа**; далее, так как $0,0184 : 0,1384 = 13,29 : 100$, то, согласно этому определению, 100 частей кали должны состоять приблизительно из 86,7 части основания и 13,3 части кислорода. Во втором опыте 0,27 гран основания поглотили количество кислорода, занимающее при 63° F и барометрическом давлении, равном 30,1 дюйма, такой же объем, как 121 гран ртути; внося, как и в предыдущем случае, соответствующие поправки, мы находим, что вес поглощенного кислорода равнялся 0,01189 грапа. Так как $0,07 : 0,01189 = 0,08189$, а $0,08189 : 0,07 = 100 : 85$, то 100 частей кали должны содержать приблизительно 85,5 части основания и 14,5 части кислорода. Среднее из двух опытов: 86,1 части основания и 13,9 части кислорода на 100 частей кали.

* При поправке на температуру я исходил из определений Дальтона (Dalton) и Гей-Люссака (Gay-Lussac), согласно которым газы расширяются на $\frac{1}{480}$ своего первоначального объема на каждый градус Фаренгейта.

** Из определений удельного веса, которые я производил в 1799 г., следует, повидимому, что плотность кислорода относится к плотности воды, как 1 : 748, а к плотности ртути, как 1 : 10142 («Researches Chem. and Phil.», 9), это число почти в точности совпадает с результатами последних весьма тщательных исследований Аллена (Allen) и Перу (Peru) над сжиганием алмаза. «Philosophic Transactions», 1807, 275.

В наиболее точном опыте, произведенном мною над сожжением основания натра, 0,08 части основания поглотили количество кислорода, занимающее при 56° F и барометрическом давлении, равном 29,4 дюйма, такой же объем, как 206 гран ртути; приводя этот объем, как и выше, к средней температуре и давлению, мы находим, что вес этого количества кислорода равен 0,02 грана.

Так как $0,08 \div 0,02 = 0,10 : 0,08 = 100 : 80$, то по этим данным 100 частей натра содержат 80 частей основания и 20 частей кислорода.

Во всех случаях медленного сожжения, в которых щелочь не была выброшена из лодочки, я нашел значительное увеличение веса. Но так как взвешивание можно было производить только на воздухе, то данные вследствие поглощения влаги были неточны, что сказывалось на результатах вычисления веса поглощенного кислорода. В тех опытах, в которых взвешивание было выполнено возможно быстрее и в которых не было щелочи на стенках трубки, основание кали увеличивалось в весе, примерно, в отношении 2 : 10, а основание натра в отношении 3 : 10 или 4 : 10.

Гораздо легче и точнее, чем при сожжении оснований щелочей, можно было получить определенные данные, разлагая с их помощью воду.

Чтобы уменьшить скорость процесса, а в случае кали, чтобы избежать растворения части основания, я пользовался амальгамами. Я брал определенное количество основания и готовил амальгамы под

нефтью, причем на два объема ртути приходился один объем основания.

При первых опытах я помещал амальгамы в трубку с нефтью, переворачивал ее над сосудом с нефтью и медленно приливал воду к амальгаме вдоль стенок сосуда; однако я нашел вскоре, что действие воды не настолько энергично, чтобы водородный газ нельзя было полностью собрать и без этих предосторожностей.

Я дам теперь отчет о наиболее точных опытах над разложением воды основаниями кали и натра. В одном опыте, при выполнении которого я обращал возможное внимание на все мелочи, 0,08 грана основания кали, амальгамированные, примерно, с 3 гранами ртути, выделяли количество водорода, которое занимало такой же объем, как 298 гран ртути. К концу опыта термометр показывал температуру в 56° F, а барометр—атмосферное давление, равное 29,6 дюйма.

Чтобы сжечь это количество водорода*, необходимо количество кислорода, занимающее такой же объем, как и 154,9 грана ртути, откуда следует, что вес кислорода, необходимого для насыщения 0,08 грана основания кали, при средней температуре и давлении равняется 0,0151 грана. Далее, так как

$$0,08 : 0,0151 = 0,0951 : 0,08 = 100 : 84,1,$$

то по этим данным 100 частей кали содержат при-

* «Researches Chem. and Phil.», 287.

близительно 84 части основания и 16 частей кислорода.

В одном из опытов над разложением воды основанием натра, во время которого ртуть в барометре показывала давление в 30,4 дюйма, а ртуть в термометре—температуру в 52° F, объем водородного газа, выделившегося при действии 0,054 грана основания, равнялся объему, занимаемому 306 гранами ртути. Для того чтобы превратить это количество водорода в воду, нужно при средней температуре и давлении 0,0172 грана кислорода, а так как $0,054 : 0,0172 = 0,0712$ и $0,0712 : 0,054 = 100 : 76$, то по этим данным 100 частей натра состоят приблизительно из 76 частей основания и 24 частей кислорода.

В другом опыте, выполненном с большим старанием, я взял 0,052 грана основания натра; давление равнялось 29,9 дюйма, а температура 58° F. Объем выделившегося водорода равнялся объему, занимаемому 302 гранами ртути; для насыщения этого количества водорода кислородом при сжигании требуется 0,01549 грана кислорода при средней температуре и давлении; по этим данным 100 частей натра должны состоять приблизительно из 77 частей основания и 23 частей кислорода.

Здесь были подробно описаны те опыты, в которых были пущены в ход самые большие количества вещества; я сравнил, однако, их результаты с результатами нескольких других опы-

тов, в которых разложение воды выполнялось также весьма тщательно, но с еще меньшими количествами оснований. Самые высокие цифры для содержания кислорода, полученные в этих опытах, были: 17 частей на 100 в случае кали и 26 частей на 100 в случае натра, а самые низшие—соответственно 13 и 19. Сопоставляя эти результаты, я нахожу, что мы не уклонимся от истины, если будем считать, что кали состоит приблизительно из 6 частей основания и 1 части кислорода, а натр—из 7 частей основания и 2 частей кислорода²⁵.

7. Несколько общих замечаний о соотношениях между основаниями кали и натра и другими телами

Можно ли назвать основания кали и натра металлами? Большинство ученых, которым был поставлен этот вопрос, отвечали на него утвердительно. Действительно, тела эти сходятся с металлами по своему блеску, по своей прозрачности, ковкости, способности проводить тепло и электричество и по своим химическим свойствам.

Вряд ли можно считать их низкий удельный вес достаточной причиной для того, чтобы выделить их в новую группу тел, ибо и между металлами наблюдаются в этом отношении заметные колебания: так, платина в 4 раза тяжелее тел-

дура*, да и, кроме того, при установлении научного разделения тел на группы нужно руководствоваться аналогиями между возможно большим количеством свойств.

Поэтому я полагаю, что при построении названий для этих металлов нужно воспользоваться теми же окончаниями, что и для других новооткрытых металлов. Окончания эти по своему происхождению являются латинскими, но теперь они сделались у нас общеупотребительными.

«Калий» и «натрий» (potassium and sodium)— вот имена, которые я решился дать двум новым веществам, и какие бы изменения ни произошли впоследствии в теориях, касающихся строения тел, вряд ли в этих терминах может содержаться ошибка; их можно рассматривать просто как обозначения для металлов из кали (potash) и натра (soda). По поводу этого словообразования я советовался со многими выдающимися учеными нашей страны, и большинство одобрило мой выбор.

Возможно, что названия эти более выразительны, чем изящны, но я не мог найти других названий, говорящих о каком-нибудь специфическом

* Удельный вес теллура превышает удельный вес основания натра несколько больше, чем в 6 раз. Есть всякие причины предполагать, что существуют тела, по своей химической природе подобные основаниям натра и кали, по своей плотности лежащие между ними и наиболее легкими из обыкновенных металлов. Я еще вернусь ниже в тексте к рассмотрению этого вопроса.

свойстве, которое не было бы общим у обоих элементов. Для основания натра можно было бы еще подчеркнуть что-нибудь в греческом языке, но аналогичный метод нельзя было применить к основанию кали, ибо древние, повидимому, не знали различия между двумя видами щелочей.

С другой стороны, нужно тем более тщательно избегать каких бы то ни было теоретических представлений в этих терминах, что новые электрохимические явления, с каждым днем все яснее раскрывающиеся перед нами, определенно показывают, насколько мы еще далеки от общей классификации химических процессов. Хотя я исходил при объяснении разнообразных результатов описанных выше опытов последовательно из антифлогистической точки зрения, но я руководствовался при этом более сознанием ее красоты и ясности, чем убеждением в ее истинности и неизменности.

Исследование реакций газов опрокинуло гипотезу Сталя (Stahl). Возможно, что знакомство со свойствами и действием эфирных веществ сыграет такую же роль по отношению к более уточненной и остроумной гипотезе Лавуазье; однако при теперешнем состоянии наших познаний она, повидимому, является наилучшим приближением к совершенной химической системе. Какие бы перемены ни произошли впоследствии в теории, можно во всяком случае предполагать, что металлические основания щелочей и обыкновенные металлы будут

отнесены к одной и той же группе веществ; в настоящее время нет никаких данных, которые указывали бы на составную природу тел этой группы *.

Опыты, в которых щелочи, металлические окислы и земли возникали только из воздуха и воды при процессе роста растений, производились весьма неубедительно **, ибо перегнанная вода, как я ста-

* Конечно, можно защищать и флогистическую систему химии, считая, что металлы являются соединениями некоторых неизвестных нам оснований с тем веществом, которое содержится в водороде, а металлические окислы, щелочи и кислоты — соединениями тех же оснований с водой. Однако эта система требует большего числа неизвестных начал, чем общепринятая. Кроме того, она менее изящна и определена.

Побудило меня приложить к новым фактам теорию флогистона то обстоятельство, что при моих первых опытах над перегонкой основания калия я обычно обнаруживал образование водорода, и я нашел, что теория эта вполне пригодна для его объяснения. Более тщательное исследование доказало, однако, впоследствии, что в тех случаях, в которых появлялись горючие газы, присутствовала вода или какое-нибудь вещество, в котором принято допустить содержание водорода.

** Объяснение, которое дал ван-Гельмонт (van Helmont), замеченному им образованию земли при росте ивы, было совершенно опровергнуто исследованиями Вудварда («Phil. Transac.», 21, 793).

Выводы, сделанные в последнее время Браконно (Braconnot) на основании его остроумных опытов («Annales de Chimie», февраль 1807, 187), также теряют свое значение, принимая во внимание обстоятельства, указанные в тексте. В том единственном случае, в котором рост происходил без

рался показать * может содержать солеобразные и металлические загрязнения, в свободном же воздухе почти постоянно находятся во взвешенном состоянии разнообразные твердые тела.

Можно себе легко представить, как образовались все составные части живых существ при обычных природных процессах из известных нам форм материи. Соединения железа, щелочей и земель с кислотами широко распространены в почве. Благодаря разложению базальтов, порфиров** и гра-

достула свободного воздуха, семена росли на белом песке очищенном промыванием соляной кислотой; однако такая обработка еще недостаточна, чтобы освободить его от веществ, содержащих углерод или разнообразные горючие соединения. Во многих камнях, дающих белый или серый порошок, имеются углеродистые вещества, и, когда в какой-нибудь породе содержание углекислой извести мало (по сравнению с содержанием других землистых составных частей), она почти не подвергается действию кислот.

* Bakerian Lecture, 1806 г.

** В 1804 г. для специальной надобности геологического исследования я произвел анализ фарфоровой глины из St. Steven в Корнуэльсе, которая образуется благодаря разложению полевого шпата из мелкозернистого гранита. Я не мог обнаружить в ней ни малейшего количества щелочи. Когда же я произвел несколько опытов с образцами неизменной породы, взятыми на некоторой глубине, я натолкнулся на явные признаки присутствия какой-то летучей щелочи, познанию каки. Поэтому весьма вероятно, что процесс разложения обусловлен действием воды и угольной кислоты воздуха на щелочь, являющуюся одной из составных частей кристаллического вещества полевого шпата, который, будучи лишен ее, распадается.

нитов существует постоянный приток щелочно-земельных и железистых веществ к поверхности земли. В соке всех исследованных растений были обнаружены некоторые нейтральные соли, содержащие кали, натр или железо. Через посредство растений они могут попасть к животным. В общем химизм жизнедеятельности организмов направлен, повидимому, скорее к тому, чтобы соединять вещества в более сложные и разнообразные комбинации, чем к тому, чтобы разлагать их на простые элементы.

8. О природе аммиака и щелочных тел вообще вместе с некоторыми замечаниями о надеждах на новые открытия, которые обусловлены рассмотренными фактами

Аммиак является веществом, химический состав которого в течение последних лет считали весьма точно установленным. После его наглядного превращения в водород и азот в опытах Шееле (Scheele) и Пристлея и в более усовершенствованных и точных исследованиях Бертолле, в умах наиболее просвещенных химиков не оставалось никаких сомнений относительно его природы.

Однако новые факты всегда приводят к ряду заключений по аналогии и вызывают сомнения в правильности прежних выводов.

Раз обе нелетучие щелочи содержат небольшое количество кислорода в соединении с особыми основаниями, то не содержит ли его и летучая щелочь? Вот вопрос, который я часто ставил себе во время исследования. Просматривая отчеты о разнообразных относящихся сюда опытах, часть которых я тщательно повторил, я не обнаружил ничего такого, что бы доказывало невозможность высказанного мною предположения. Действительно, допустим, что водород и азот соединены с кислородом в небольшой пропорции; тогда последнее вещество легко может ускользнуть при опытах аналитического разложения теплом и электричеством в виде воды, которая осаждается на стенках сосудов или растворяется в образующихся газах.

Вскоре мне удалось убедиться в содержании кислорода в летучей щелочи. Когда тщательно выжженный и свободный от влаги уголь нагревался с помощью вольтаической батареи из 250 пар 6- и 4-дюймовых пластин в небольшом количестве очень чистого газообразного аммиака*, то проис-

* Прибор, с которым производился этот опыт, описан в «Journal of the Royal Institutions», 214. Газ находился над ртутью, предварительно нагретой до кипения, чтобы удалить все следы влаги, которые могли к ней пристать. Аммиак перед опытом был подвергнут действию чистого сухого кали; количество его, занимающее такой же объем, как 10 980 гран ртути, после поглощения дистиллированной водой давало остаток, соответствующий только 9 грамам ртути. Поэтому можно предполагать, что газ не содер-

ходило сильное расширение газа и получалось белое вещество, осаждавшееся на стенках стеклянного сосуда, которым я пользовался.

При действии на это вещество разбавленной соляной кислоты, наблюдалось выделение газа, так что, по всей вероятности, оно состояло из углекислого аммиака. Еще более определенные результаты дал опыт другого рода. Были использованы два ртутных газометра конструкции, предложенной Пени и описанной в № 14 «Philosophical Transactions» за 1807 г., в соединении с тем же самым прибором, которым пользовались Аллен и Пени для сжигания алмаза, причем названные лица весьма любезно согласились помогать мне при выполнении опыта.

Очень чистый аммиак проходил через изогнутую стеклянную трубку в платиновую трубку с раскаленными железными проволоками; затем он поступал во вторую стеклянную трубку, а оттуда—в газгольдер, служащий приемником. Обе стеклянные трубки были погружены в охлаждающую смесь.

Температура воздуха равнялась 55° ; при этих условиях оказалось, что в охлажденной трубке, через которую проходил неизмененный аммиак, не появляется заметных количеств воды, в то время как в трубке, через которую аммиак проходил

жал посторонних газообразных веществ, ибо даже этот ничтожный остаток можно отнести за счет растворенного в воде воздуха.

после нагревания, появление влаги было очень явственно, а в газгольдере был виден даже густой туман.

Этот опыт, несомненно, доказывает, что при разложении аммиака образуется вода, или же нужно допустить, что возникающие здесь водород и азот удерживают меньше воды в растворенном или взвешенном состоянии, чем разложенный аммиак, что противоречит выводам Дальтона* и опытам Дезорма и Клемана**.

После того как газ несколько раз переходил по нагретой трубке из одного газометра в другой, результаты опыта были исследованы. Железная проволока оказалась покрытой с поверхности окисью железа, вес ее увеличился на 0,44 грана. Около 0,4 грана воды были собраны после охлаждения стеклянных трубок с помощью фильтровальной бумаги. Объем газообразного аммиака увеличился с 33,8 до 55,3 куб. дюйма. Взрывая полученный газ с кислородом, я нашел, что содержание водорода в нем относится по объему к содержанию азота, как 3,2 : 1.

Бесполезно касаться здесь подробностей этого опыта, который, во всяком случае, не может дать вполне точных данных о составе аммиака, ибо не весь аммиак разлагался. Кроме того, так как газ приготовлялся нагреванием смеси нашатыря

* «Manchester Memoires», 2-я часть, т. 5, 535, 1783.

** «Annales de Chimie», 42, 123.

и извести, некоторое количество раствора аммиака могло попасть в газгольдер и, выделяя новые пропорции газа во время опыта, увеличить абсолютное количество исследуемого материала.

Рассматривая результаты весьма тщательных опытов Бертолле * над разложением аммиака электричеством, я был поражен, найдя, что вес выделявшихся водорода и азота в общем скорее превышал вес того количества аммиака, которое считалось разложенным, что явно противоречило взгляду, согласно которому аммиак содержит кислород. Указанное обстоятельство, а также расхождение между этими данными и данными Пристлея и ван-Марума (van Marum) побудили меня повторить опыты электризации аммиака, и вскоре я нашел, что отношение количества полученных продуктов к количеству газа, кажущемуся разложенным, зависит от ряда разнообразных факторов.

Собирая над сухой ртутью аммиак, полученный из смеси извести и нашатыря, я обнаружил влагу на стенках сосуда; и нелегко было так перевести газ в сосуд для электризации, чтобы в то же время туда не попала часть влаги, состоящей, вероятно, из насыщенного раствора аммиака.

При моих первых опытах над газом, переводившимся непосредственно из того сосуда, в котором он был собран в прибор, я нашел, что из 1 объема аммиака в различных случаях получалось от

* «Mémoires de l'Académie», 1785, 324.

2,2 до 2,8 объема продуктов разложения, однако отношение содержания азота к содержанию водорода, которое определялось взрывом смеси газов с кислородом, оставалось, повидимому, постоянным, а именно водорода по объему было в три раза больше, чем азота.

Чтобы совершенно избежать присутствия свободной влаги, я наполнил ртутный газгольдер тщательно приготовленным аммиаком и, после того как он стоял спокойно в течение нескольких часов, переводил некоторое количество его в трубку для разложения, наполненную сухой ртутью. В этом случае 50 объемов при электризации дали 103 объема; все же можно было предполагать существование источников ошибок.

Так, например, искра проскакивала между железными проволоками, не вполне свободными от ржавчины, и на стенках сосуда появлялся черный налет из ртути. Возможно также, что некоторая часть аммиака поглощалась металлическими окислами на поверхности как железа, так и ртути, и выделялась ими во время хода опыта.

В дальнейшем я пользовался платиновой проволокой и свежеперегнанной ртутью, не оставившей ни малейшего налета на стекле.

Аммиак находился в соприкосновении с сухим едким кали и по чистоте не уступал тому, о котором шла речь выше. Некоторое количество этого аммиака, занимавшее объем, равный объему 60 гран воды, было подвергнуто действию электри-

чества до тех пор, пока расширение не прекратилось; полученный после этого газ занимал объем, равный объему 108 гран воды. Температура при этом опыте равнялась 56°F , а барометрическое давление 30,1 дюйма. Платиновые проволоки, между которыми проскакивала искра, слегка потускнели*. После тщательного анализа оказалось, что на 108 объемов газа приходится 80 объемов водорода и 28 объемов азота.

На основании опыта, произведенного мною в 1799 г., я нашел, что 100 куб. дюймов аммиака при средней температуре и давлении весят 18,18 грана. Я имел, однако, основания предполагать, что это число несколько низко, и упомянул об этом обстоятельстве гг. Аллену и Пеппи. Последние любезно взялись за выяснение этого вопроса и вскоре сообщили мне следующие результаты. «В первом опыте 21 куб. дюйм аммиака весил 4,05 грана; во втором опыте то же количество весило 4,06 грана при барометрическом давлении, равном 30,65, и температуре 54°F ».

Если внести в эти данные поправки на температуру и давление и взять среднее, то получается, что 100 куб. дюймов аммиака должны весить 18,67 грана при барометрическом давлении в 30 дюймов и температуре, равной 60°F . Если

* Нужно думать, что это зависело от окисления. Подобным же образом платина быстро разъедается, если ее зарядить положительно в voltaической цепи в соприкосновении с раствором аммиака.

теперь пересчитать на кубические дюймы количество аммиака, которое разложено в описанном опыте, то оказывается, что оно должно было весить 11,2 грана*. Далее, выделенные 80 объемных частей водорода должны были весить 1,93 грана**, а 28 объемных частей азота—8,3 грана***. Наконец $1,9 + 8,3 = 10,2$ и $11,2 - 10,2 = 1$, причем все данные отнесены к той же температуре и к тому же давлению.

Итак, в этом опыте разложения аммиака вес выделившихся газов на $\frac{1}{11}$ меньше веса разложенного аммиака; эту разницу в весе можно объяснить только содержанием в щелочи кислорода, часть которого, вероятно, соединилась с платиновыми проволоками, а часть—с водородом. На основании этих соображений нужно считать, что в 100 частях аммиака содержится не менее 7 или 8 частей кислорода****. Возможно, что в действи-

* «Researches Chem. and Phil.», 62.

** Кубический дюйм водорода весит 0,0239 грана (Лавуазье, «Elements», 569).

*** «Researches Chem. and Phil.». По моим наблюдениям 100 куб. дюймов азота весят при нормальной температуре и давлении 29,6 грана.

**** В настоящее время невозможно получить скольконибудь безупречные данные о составе аммиака, ибо нельзя определить абсолютное количество воды в этом газе. Как показали остроумные исследования Генри (Henry), единственный метод, с помощью которого можно точно измерить содержание воды в газе, — это элек. тризация.

тельности его больше, так как выделяющиеся газы могли содержать больше воды, чем газы разложенные, в связи с чем могли получиться слишком высокие числа для их объема и абсолютного веса.

Явления образования и разложения аммиака также легко поддаются объяснению в предположении, что аммиак есть тройное соединение азота, водорода и кислорода, как и при общепринятом взгляде на его состав.

При образовании летучей щелочи всегда присутствует кислород, водород и азот; обычно летучая щелочь возникает при разложении тел, которые содержат слабосвязанный кислород, а также при разложении соединений азота и кислорода, растворенных в воде.

Можно предположить, что при обычной температуре и благоприятных условиях эти три элемента способны вступить в соединение и оставаться связанными; при действии же сильного жара сродство водорода к кислороду должно преобладать, образуется вода, и выделяются азот и водород.

С этой точки зрения аммиак находится в таком же отношении к нелетучим щелочам, в каком растительные кислоты со сложной основой находятся к минеральным кислотам с простой основой.

Таким образом можно считать, что кислород является составной частью всех настоящих щелочей, так что это вещество, которое по французской номенклатуре является посетителем кислотных

веществ, может быть также названо и носителем щелочных свойств²⁶.

По аналогии представляется вполне естественным предположить, что щелочные земли суть соединения, подобные нелетучим щелочам, состоящие из горючего металлического основания, соединенного с кислородом. Несколько опытов, произведенных мною над баритом и стронцианом, дали убедительные доказательства правильности этого предположения. Когда я действовал на барит и стронциан, смоченные водой, батареей из 250 4- и 6-дюймовых пластин, то происходила энергичная реакция; у обеих точек соприкосновения появлялся свет, а у отрицательной точки—даже пламя. Возможно, однако, что в этом случае результаты затемнялись присутствием воды. Более определенные данные были получены при других опытах.

Барит и стронциан, даже будучи нагреты в электрической цепи с помощью пламени, питаемого кислородом, до интенсивного белого каления, не оказываются проводниками. Однако они превращаются в проводники, если прибавить небольшое количество борной кислоты; тогда на их отрицательно наэлектризованной поверхности образуются горючие вещества, которые сгорают, испуская темнокрасный свет. Высокая температура помешала собрать эти вещества; по многим причинам можно предполагать, что они являются основаниями соответствующих щелочных земель.

Барит и стронциан из всех земель ближе всего стоят к щелочам*, но можно провести аналогию и дальше—через известь, магнезию, берилловую землю и глинозем, вплоть до кремнезема. Можно надеяться, что, пользуясь в подходящих условиях достаточно мощными батареями, под действием электрического притяжения и отталкивания удастся разложить даже и эти огнеупорные тела.

В электрической цепи мы располагаем источником разлагающей силы любой мощности, начиная с той, которая как раз достаточна для того, чтобы уравновесить слабое сродство, существующее между составными частями раствора нейтральной соли, и кончая той, которая настолько сильна, что может разъединить наиболее прочно соединенные элементы в телах, неразложимых при других условиях.

При действии слабых сил кислоты отделяются от щелочей и металлических окислов; если не-

* Сходство между свойствами земель и металлических окислов было замечено уже в ранний период развития химии. Ядовитость и высокий удельный вес барита и стронциана натолкнули Лавуазье на мысль о металлической природе этих тел. Но никто не предполагал, что металлы могут содержаться в нелетучих щелочах. Вследствие сходства этих тел с аммиаком обычно считали, что они содержат азот и водород.

Удивительно, что раньше всего удалось доказать идентичность с металлическими окислами в случае именно тех тел этой группы, которые, казалось бы, менее всего на них похожи.

сколько повысить их напряжение, то* обычные металлические окислы и сложные кислоты разлагаются; при еще более высоких напряжениях освобождаются и составные части щелочей.

Поскольку мы можем судить о составе тел, несомненно, что положительным электричеством притягиваются только кислород или вещества, которые содержат избыток кислорода; горючие тела или тела, состоящие преимущественно из горючего вещества, притягиваются отрицательным электричеством.

Эти факты чрезвычайно подкрепляют предположение, что соляная, плавиковая и борная кислоты содержат кислород, а также только что высказанное предположение о природе земель.

Я обнаружил, что при электризации увлажненной борной кислоты на отрицательной поверхности выделяется окрашенное в темный цвет горючее вещество; это, повидимому, указывает на разложение; однако мои исследования над щелочами помешали мне продолжить работы в этом направлении.

Соляная и плавиковая кислоты в газообразном состоянии являются непроводниками. И так как есть все основания предполагать, что основания их обладают более сильным сродством к кислороду, чем вода, то нельзя надеяться разложить их в водном растворе, даже применяя самые высокие напряжения. Скорее можно рассчитывать на успех, электризуя некоторые соединения этих кислот.

Широкое поле для исследования открывается благодаря активности и сродству новых металлов, выделенных из щелочей.

Металлы эти, несомненно, станут могущественными средствами анализа, и, обладая сродством к кислороду, которое превышает сродство всех других известных веществ, они, возможно, окажутся более действительными, чем электричество, по отношению к некоторым из еще неразложенных тел.

Так, я нашел, что основание кали окисляется в углекислоте, разлагая ее; будучи нагрето с углекислой известью, оно выделяет углерод. Подобным же образом оно окисляется и в соляной кислоте (я не имел случая произвести этот опыт настолько точно, чтобы выяснить, что происходит).

Знакомство с природой щелочей и выводы по аналогии, к которым оно приводит, открывают ряд новых горизонтов. Быть может, оно позволит решить многие геологические проблемы и покажет, что в образовании горных пород принимали участие силы, о существовании которых до сих пор и не подозревали.

Легко было бы еще более распространить эти гипотетические соображения, но я не хочу отнимать далее время у общества, тем более, что целью моей лекции было не построение гипотез, а изложение ряда новых фактов.



ПРИМЕЧАНИЯ

¹ Bakerian Lecture—ежегодная лекция, читаемая перед Королевским обществом согласно воле, высказанной в завещании натуралиста Генри Бэкера (1698—1774).

² Объяснение образования азотной кислоты и аммиака, которое дает Дэви, неправильно; как показали опыты Рэлея (Rayleigh) и Тиде (Tiede), выделяющийся при электролизе водород не восстанавливает азот (см., например, Tiede и Scheede, «Zeitschrift f. Elektrochemie», 1921, 27, 112). По всей вероятности, при опытах Дэви некоторое количество аммонийных солей попадало в воду из воздуха.

³ Медленность, с которой в этом случае появляются продукты разложения, зависит от малой растворимости сернистого бария, насыщенный раствор которого чрезвычайно плохо проводит ток.

⁴ «Окисленной соляной кислотой» Дэви называет хлор.

⁵ Здесь и далее Дэви принимает, что кислоты и основания являются теми телами, которые переносятся током к обоим электродам.

То же мнение было одновременно высказано и Берцелиусом и привело к построению известной электрохимической теории химических соединений, согласно которой соли рассматриваются как соединения метал-

лических окислов и ангидридов кислот. Ошибка эта, однако, тем простительнее, что Дэви впоследствии сам (см. второй мемуар) обнаружил сложность состава щелочей. В действительности ток переносит ионы $2K$ и SO_4 , а так как кислая и щелочная реакции определяются присутствием соответственно ионов H и OH , которые образуются только у электродов (вследствие разложения воды), то эти реакции могут обнаружиться только у электродов, но не посредине проводника (Оствальд).

⁶ Образование хлористого серебра должно начаться сейчас же после включения тока, так как последний переносит ион Cl из раствора $NaCl$ в раствор $AgNO_3$; гидрат же окиси серебра мог получиться только через некоторое время после того, как в последний раствор были перенесены образующиеся у катода ионы гидроксила.

⁷ Гипотеза о последовательных соединениях и разложениях внутри проводящего ток электролита была подробно развита Гротгусом (Grotthus, «*Annales de Chimie*», 58, 54, 1806),—откуда сохранившееся до сих пор название «цепь Гротгуса» для приведенного в тексте механизма электролиза. Все явления электролиза, в частности и опыты, описываемые Дэви, могут быть гораздо проще объяснены, исходя из аррениусовской теории свободно и независимо движущихся ионов. Однако представление о «цепи Гротгуса» применяется и в последнее время некоторыми исследователями, например Гошем (Gosch) и совсем недавно Гюккелем (Hückel)* для объяснения аномально высокой подвижности ионов водорода и гидроксила в воде.

* «*Zeitschr. f. Elektrochem.*», 34, 546, 1928.

⁸ При таком расположении приборов электролиз мог происходить частью, благодаря несовершенной изоляции сосуда, частью, благодаря ионизации окружающего воздуха, который служил проводником электричества.

⁹ Объяснение действия гальванических элементов, построенных из одного металла, которое дает Дэви, неправильно. Мы знаем, что знак электромоторной силы такого элемента определяется величиною концентрации ионов соответствующего металла в обеих жидкостях, а именно: тот металлический электрод заряжается положительно, который погружен в жидкость с большей концентрацией ионов. Кислотность или щелочность жидкости при этом имеют значение только в той мере, в которой они влияют на концентрацию ионов металла.

¹⁰ Опыты Кноблауха (Knoblauch) («Zeitschrift f. physikalische Chemie», 1902, 339, 225) показали, что твердые кислоты, действительно, заряжают большинство тел при трении положительно, а твердые основания отрицательно. Сера, однако, заряжает при соприкосновении обыкновенно положительно, что несогласно с наблюдениями Дэви. Механизм этих весьма капризных явлений не может считаться вполне выясненным; несомненно, однако, что главную роль здесь играет адсорбция и распределение различных ионов, в частности ионов водорода и гидроксила, а также, быть может, и переход электронов из одной фазы в другую (см. Freundlich, «Kolloidchemie», 4-е изд., стр. 339 и «Handbuch der Physik», т. XIII, 1928, стр. 332).

¹ Обращение обычного знака электромоторной силы в этом случае объясняется чрезвычайно малой растворимостью серпигестой меди и связанным с ней понижением концентрации ионов меди в растворе при прибавлении серпигестой щелочи.

¹² Электрическая теория химического сродства, формулированная Дэви и развитая Берцелиусом, была впоследствии заброшена, главным образом, вследствие выяснившейся ее неплототворности в области органической химии. Одно время, после работ Косселя (Cossel) и др., казалось, что мы присутствуем при полном возрождении электростатической теории. Мы знаем, однако, теперь, что электростатическими схемами можно объяснить строение только части химических соединений (гетерополярное сродство, тип NaCl ; между тем как связь между атомами, скажем, молекулы H_2 (гомополярное сродство), обусловлена силами совсем другого рода.

Дэви не делает различия между незаряженным и заряженным ионизированным атомом; отсюда и неясность его представления о механизме химического взаимодействия; что же касается его схемы структуры готового соединения (аналогия с обкладками конденсатора), в котором атомы находятся уже в заряженном состоянии, то она достаточно четка и в почти неизменном виде приемлема в наше время.

¹³ Как известно, минимальное напряжение, необходимое для разложения какого-нибудь химического соединения, при определенных условиях, действительно, является точной мерой химического сродства между его составными частями.

¹⁴ Только гениальному ассистенту Дэви—Михаилу Фарадею—было суждено внести полную ясность в теорию электролиза, показав, что количество выделяющихся продуктов электролиза непосредственно определяется не величиною разности напряжений, как это предполагал Дэви, а количеством электричества, прошедшим через раствор.

¹⁵ Объяснение действия столба Вольта, которое дает Дэви, не отличается ни простотой, ни ясностью. Заме-

чительно только, с какой определенностью он подчеркивает необходимость постоянно идущей химической реакции для непрерывного функционирования цепи.

¹⁶ Аргументы, которые Дэви приводит здесь против химической теории гальванической цепи, основаны на приписываемом последней утверждению, согласно которому всякий химический процесс должен быть источником электромоторной силы. Если не делать этой ошибки, то приведенные возражения отпадают. Правда, лишь сравнительно недавно удалось определить условия, при которых химическая энергия превращается в электрическую. Условия эти могут быть сформулированы следующим образом: необходимо пространственно разделить части процесса, относящиеся к обоим ионам, так, чтобы последний мог идти только при замкнутой цепи, пропорционально проходящему количеству электричества (Оствальд).

¹⁷ Мы сохраняем терминологию Дэви, который называет калий основанием кали («basis of potash») и натрий основанием натрия («basis of soda»).

¹⁸ Калий плавится при 52.5°C ; если вещество Дэви при комнатной температуре оставалось жидким, то это, быть может, зависит от того, что едкое кали, которым он пользовался, содержало едкий натр, так что получался сплав обоих металлов, сохраняющий жидкое состояние и при обыкновенной температуре (Оствальд).

¹⁹ Дэви ни здесь, ни в других местах не видит разницы между окисями щелочных металлов и гидратами этих окисей.

²⁰ Удельный вес калия равен 0,865. Шарик Дэви, вероятно, содержал пустоты (Оствальд).

²¹ Дэви не обратил внимания на характерный цвет пламени калия, очевидно, вследствие того, что его калий

содержал значительное количество натрия (см. примечание 19).

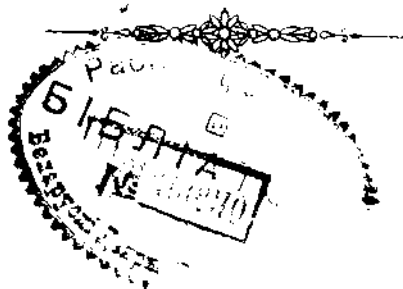
²² В своей третьей Bakerian Lecture Дэви возвращается к вопросу о сложности состава серы (а также фосфора и углерода); впоследствии он, однако, убедился в ошибочности этого представления.

²³ Описанные явления объясняются, главным образом, выделением из кремниекислоты кремния, о существовании которого Дэви в то время, впрочем, и не знал (Оствальд).

²⁴ Эти определения гораздо ближе к истине, чем те, которые относятся к калию. Удельный вес натрия равен 0,974 вместо 0,935. Следует обратить внимание на первое применение метода висения для определения плотности твердых тел (Оствальд).

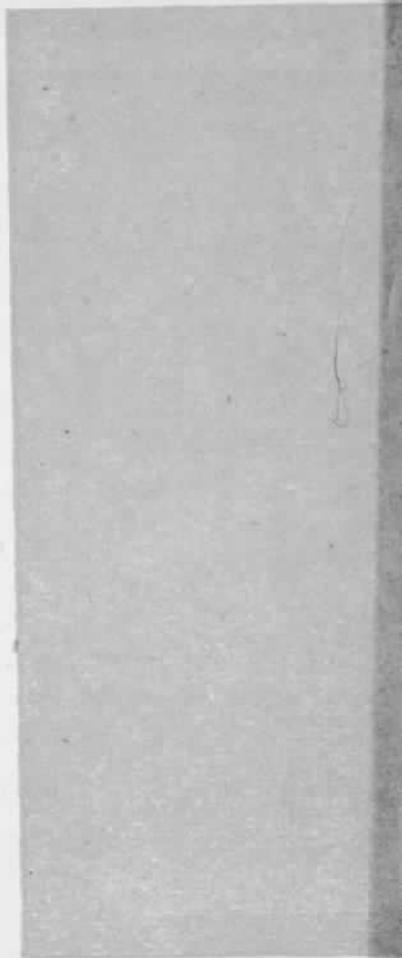
²⁵ Правильное отношение для окиси калия 4,89 : 2, а для окиси натрия 5,75 : 2.

²⁶ Хотя приводимые Дэви доказательства присутствия кислорода в аммиаке и ошибочны, тем не менее вывод его, согласно которому кислород является носителем щелочных свойств, удивительным образом соответствует современному представлению, по которому щелочные свойства связаны с присутствием гидроксильной группы OH.



Ц. 1 р. 75 к. П. 1 р. 25 к.

Т 14-5-4



- 409366

PLS



0000000581081

1933