

5414
К 93 X



2
ПРОВЕРЕНО
1950 г.

X
Пров. 1965

ДѢЙСТВІЕ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

НА

СОЕДИНЕНІЯ ДВУХАТОМНЫХЪ МЕТАЛЛОВЪ,

ПЕРЕКИСИ КОТОРЫХЪ НЕИЗВѢСТНЫ.

Мв
2. 12.

524062

Установа адукацыі
"Віцебскі Дзяржаўны ўніверсітэт
імя П. М. Машэрава"
БІБЛІЯТЭКА

Студ. В. В. Курилова.

~~ВІЦЕБСКА
0-ва д...
В. К. КУРИ...~~

Сочиненіе, удостоенное золотой медали на Университетскомъ
агтѣ 5 ноября 1889 года.

104080
ПОГАЩЕНО

КАЗАНЬ.

Типографія Императорскаго Университета.
1889.



ПРОВЕРЕНО
1956 г.

215
24.116,3
23

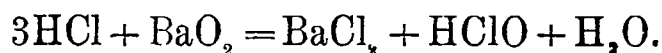
Печатано по опредѣленію Физико-математическаго факультета.

Деканъ Ворошиловъ.

27 іюля 1818 года, слишкомъ семьдесятъ лѣтъ назадъ, въ засѣданіи французской академіи наукъ, баронъ Поль Тенаръ прочиталъ мемуаръ свой подъ заглавіемъ: „Наблюденіе надъ новыми соединеніями между кислородомъ и различными кислотами“.

Растворяя перекись барія въ азотной кислотѣ, Тенаръ получилъ „окисленную азотную кислоту“. Такое же отношеніе перекиси барія получено имъ къ кислотамъ: мышьяковой, фосфорной, сѣрной, уксусной. Взявши соляную кислоту, Тенаръ, вмѣсто ожидавшагося выдѣленія хлора, получилъ растворъ, который, при нагрѣваніи, выдѣлялъ соляную кислоту и кислородъ.

Поэтому продуктъ дѣйствія хлороводородной кислоты на перекись барія Тенаръ принялъ за окисленную хлороводородную кислоту, по реакціи:



Прибавляя къ ней баритовую воду, Тенаръ получилъ кристаллическую двуокись барія. Подобный же результатъ былъ полученъ съ известью и стронціаномъ, почему Тенаръ, въ концѣ своего мемуара, выразилъ надежду обекислить и многія другія металлическія окиси ¹⁾. Во второмъ своемъ мемуарѣ Тенаръ показалъ, что и самая вода можетъ обекисляться.

Обработавши перекись барія сѣрною кислотою такимъ образомъ, чтобы, по отдѣленіи сѣрноокислаго барія, въ раст-

¹⁾ Fremy. Encyclopédie chimique t. II, I sect. Paris 1883, p. 289.

Первыми тремя мемуарами Тенара, опубликованными въ 1818 году въ «Annales de chimie et de physique», t. 8, 9 и 10, я не имѣлъ возможности пользоваться въ подлинникѣ.

воръ не было ни кислоты, ни барита, Тенаръ получилъ „окисленную воду“ (eau oxugénée).

Обнаруживши способность ея, при выпариваніи въ безвоздушномъ пространствѣ, выдѣлять воду, не уменьшая абсолютнаго содержанія присоединившагося кислорода, Тенаръ воспользовался этимъ для полученія образца, содержащаго наибольшее количество кислорода.

Такимъ образомъ имъ была получена сиропообразная жидкость, анализъ которой обнаружилъ содержаніе кислорода вдвое болѣе, чѣмъ въ водѣ.

Теперь вопросъ объ „окисленіи кислотъ“ рѣшался просто: „перекись водорода“ — такъ названо было Тенаромъ новое соединеніе — относилась къ нимъ, какъ растворимое къ растворителю, а значить могла быть во всевозможныхъ относительныхъ количествахъ.

Въ работѣ своей, по вопросу о новомъ полученномъ имъ соединеніи, Тенаръ изслѣдуетъ отношеніе перекиси водорода къ различнымъ металламъ, металлоидамъ, органическимъ веществамъ и главное, что для насъ важно, къ металлическимъ окисямъ. Съ одной стороны онъ находитъ, что баритовая, стронціановая и известковая вода осаждаются водною перекисью водорода, съ другой стороны — нѣкоторыя вещества, сами не претерпѣвая никакого видоизмѣненія, разлагаютъ перекись водорода, каковы: окись серебра, уголь, золото, платина, перекись марганца. Мало того — перекись водорода дѣйствуетъ даже возстановляющимъ образомъ: не только разрушается сама, но и разлагаетъ то соединеніе (напр: перекись свинца, окиси серебра золота), которое въ нее введено ¹⁾. Дѣйствіе послѣдняго и предыдущаго рода вообще называется „каталитическимъ“, — происходящимъ только отъ присутствія одного вещества въ условіяхъ взаимодѣйствія съ другимъ. Явленія такого рода такъ мало объяснены, что самое названіе „каталитическихъ явленій“, едва-ли не является общимъ именемъ непонятнаго.

Цѣль моей настоящей работы — изучить, хотя отчасти, дѣйствіе перекиси водорода на нѣкоторыя изъ металличе-

¹⁾ Thénard. Mémoire sur la combinaison de l'oxygène avec l'eau et sur les propriétés extraordinaires, qui possède l'eau oxugénée. Mémoires de l'academie royale des sciences de l'institut de France. Année 1818, p. 411—440.

скихъ окисей двухатомныхъ металловъ, принадлежащихъ къ той же группѣ, какъ и щелочно-земельные металлы, отношеніе къ которымъ H_2O_2 является наиболѣе извѣстнымъ.

Прежде, чѣмъ перейти къ изложенію своихъ изслѣдованій, я коснусь нѣсколько самой перекиси водорода, ея приготовленія, опредѣленія, а главное — ея основныхъ физическихъ и химическихъ свойствъ.

ПРИГОТОВЛЕНІЕ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА.

Тенаръ ¹⁾, въ мемуарѣ своемъ, посвященномъ подробному изложенію его изслѣдованій перекиси водорода, описываетъ слѣдующимъ образомъ ея приготовленіе:

Съ одной стороны берется опредѣленное количество воды, напр. 2 децилитра, къ которой прибавляютъ чистой хлороводородной кислоты въ количествѣ, способномъ растворить 15 граммъ перекиси барія. Кислая жидкость помещается въ стаканъ, который окружается льдомъ. Съ другой стороны берется 12 граммъ перекиси барія, которая предварительно растирается въ агатовой ступкѣ и смачивается. Въ кислую жидкость вносятъ постепенно перекись барія, гдѣ она немедленно начинаетъ растворяться, особенно при взбалтываніи. Когда раствореніе произошло, вливаютъ въ растворъ, капля по каплѣ, чистой концентрированной сѣрной кислоты, вводя небольшой ея избытокъ. Растворяютъ затѣмъ новое количество перекиси барія и вновь удаляютъ барій въ видѣ сѣрнокислой соли. За второю операціею слѣдуютъ третья, четвертая и т. д. до тѣхъ поръ, пока жидкость не сдѣлается довольно богатою кислородомъ.

Когда жидкость насыщена кислородомъ до желаемой степени, тогда, тщательно охлаждая стаканъ съ веществомъ, прибавляютъ еще избытокъ перекиси барія. Тотчасъ выдѣляется осадокъ кремнезема и глинозема, обыкновенно окрашенный въ желтобурый цвѣтъ небольшимъ количествомъ окисей желѣза и марганца. Тогда нужно быстро перенести все содержимое стакана на полотно и отдѣлить перекись водорода отъ осадка. Поспѣшность нужна потому, что даже малое количество окиси марганца способно произвести до-

¹⁾ Thénard. Loco cit. p. 389 и слѣд.

вольно замѣтное разложеніе перекиси водорода. Такъ какъ послѣ этого въ жидкости еще остается немного кремнезема, окисей желѣза и марганца, то для окончательнаго удаленія этихъ веществъ въ жидкость, все время тщательно охлаждаемую, капля по каплѣ, при помѣшиваніи, вливаютъ баритовой воды и процѣживаніемъ удаляютъ новый осадокъ.

Соляную кислоту, введенную въ самомъ началѣ, Тенаръ удаляетъ сѣрносеребряною солью, при чемъ образуется сѣрная кислота и нерастворимое хлористое серебро. Новое прибавленіе перекиси барія удаляетъ сѣрную кислоту.

Вслѣдъ за Тенаромъ, за истекшее семидесятилѣтіе, дано было весьма много способовъ приготовленія перекиси водорода, которые въ большинствѣ, впрочемъ, сводились къ обработкѣ перекисей щелочныхъ или щелочно-земельныхъ металловъ различными неорганическими и органическими кислотами, кои даютъ нерастворимыя соли.

Такъ напр., Гоффманъ предлагалъ для обработки перекиси калия виннокаменную или кремнефтористоводородную кислоты ¹⁾, Пелузъ для обработки перекиси барія — плавиковую ²⁾, Берцелиусъ — кремнефтористоводородную, другіе — щавелевую, фосфорную и т. д.

Не останавливаясь на оцѣнкѣ указанныхъ методовъ, что завело бы слишкомъ далеко, я обращаю вниманіе только на методъ Броди, которому слѣдовалъ проф. Шене при приготовленіи перекиси водорода для своихъ опытныхъ изслѣдованій ея.

„Нѣтъ сомнѣнія“, говоритъ Шене, „что лучшею кислотой, для приготовленія чистой перекиси водорода изъ перекиси барія, должна была бы быть сѣрная (По Фрезениусу 1 ч. Ва SO₄ требуетъ для растворенія болѣе 400000 ч. воды). Однако незадолго до настоящаго времени повсюду полагали, что, при дѣйствіи ея на перекись барія, не образуется перекиси водорода. Отто, кажется, первый показалъ, что это невѣрно. Впослѣдствіи сѣрная кислота употреблялась для полученія перекиси водорода также Вельтциномъ и мною.

¹⁾ Hoffman. Ann. Chem. Pharm Bd. 136 S. 193. (Шене. Опытн. изслѣд. надъ перекисью водорода, Москва 1875 г. стр. 8).

²⁾ Pelouze et Fremy. Traité de chimie Paris 1860. III Ed, I, p. 290. Fremy Encyclopédie Chimique Paris 1883 t. II 1-er sect. p. 294.

Въ новѣйшее время сѣрная кислота вновь рекомендована Томсеномъ. Онъ совѣтуетъ брать для разложенія свѣже осажденный и еще влажный гидратъ перекиси барія, такъ какъ при употребленіи перекиси барія, приготовленной сухимъ путемъ, а также осажденной, но высушенной, разложеніе происходитъ весьма медленно и несовершенно¹⁾.

Что касается самаго процесса приготовленія перекиси водорода, то Шене, со свойственною ему тщательностью, описываетъ слѣдующимъ образомъ предварительное очищеніе перекиси барія:

„При приготовленіи гидрата перекиси барія, я вообще поступалъ какъ Броди, но съ нѣкоторыми измѣненіями. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ я количественно слѣдовалъ за ходомъ операціи и при томъ переработалъ всего 5045 граммъ сухой перекиси барія, содержащей 3433 грам. чистой двуокиси. Для растворенія употреблялась не соляная кислота, а азотная, дабы возстановлять азотнокислый барій, служившій первоначальнымъ исходнымъ матеріаломъ. Необходимо было 4117 куб. ц. или 5764 грамма азотной кислоты удѣльнаго вѣса 1,4. Кислота разбавлялась 131 литр. перегнанной воды. Для осажденія примѣсей (окисей желѣза, марганца и алюминія, а также—части кремневой кислоты—послѣдней въ случаѣ, когда употреблялась продажная перекись барія) служили 5600 куб. сент. баритовой воды, содержавшихъ 220 граммъ $\text{Ba}(\text{OH})_2$, а для осажденія самаго гидрата перекиси барія ($\text{BaO}_2 + 8\text{Aq}$) 157 лит. баритовой воды, содержавшей 4225 граммъ $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Промываніе осадка производилось сливаніемъ, въ большихъ бутылкахъ, которыя во время отстаиванія закупоривались; для этого требовалось около 800 литровъ воды. Затѣмъ осадокъ собирался на тщательно очищенной хлопчато-бумажной матеріи, промывался тутъ еще два раза водой и освобождался потомъ отъ послѣдней почти совершенно выжиманіемъ посредствомъ сильнаго пресси. Такимъ образомъ добыто всего 4789 граммъ гидрата, въ которомъ находились 2533 грамма безводной перекиси барія, т. е. при очищеніи потеряно 26,2 проц. перекиси барія“²⁾.

¹⁾ Шене. *Loco cit.* стр. 10—11.

²⁾ *Ibid*, стр. 12.

Способъ Шене-Броди отличается отъ Тенарова, главнымъ образомъ, тѣмъ, что Тенаръ, исходя изъ нечистой перекиси барія, приготовлялъ перекись водорода и уже послѣднюю очищалъ, Броди и Шене исходили изъ абсолютно чистаго матеріала, достигнувъ чистоты его указаннымъ выше путемъ. Методъ Тенара — приготовлять перекись водорода обработкою перекиси барія соляною кислотою, затѣмъ, по удаленіи барія сѣрною кислотою, ввести послѣднюю какъ средство для достиженія наибольшей концентраціи, принимая во вниманіе окончательное удаленіе соляной кислоты сѣрно-серебряною солью, — долженъ давать отличные результаты.

Слабою стороною метода является то обстоятельство, что рядъ послѣдовательныхъ обработокъ можетъ сопровождаться переходами черезъ щелочную реакцію въ то время какъ въ осадкѣ находятся примѣси окисей желѣза, алюминія и др., въ сильной степени разлагающихъ перекись водорода ¹⁾. Самъ Тенаръ, какъ извѣстно, имѣлъ много случаевъ убѣдиться въ этомъ.

Сверхъ указаннаго недостатка необходимо отмѣтить и то, что для полученія нейтральной перекиси приходится удалять соляную кислоту сѣрно-серебряною солью, матеріаломъ весьма дорогимъ, вслѣдствіе чего методъ Тенара является мало экономичнымъ, что особенно имѣетъ значеніе въ тѣхъ случаяхъ, когда приходится готовить перекись водорода въ большомъ количествѣ.

Методъ Броди-Шене, имѣя выгоды съ чисто экономической стороны, сравнительно съ методомъ Тенара, обладаетъ также многими недостатками. При приготовленіи чистой перекиси барія по этому способу, для растворенія послѣдняго, берется почти теоретически необходимое количество азотной кислоты, межъ тѣмъ какъ азотная кислота никогда на цѣло не разлагаетъ продажной перекиси барія, какъ бы препаратъ не растирался и не смачивался. Свободная кислота, далѣе, нейтрализуется окисью барія, при введеніи избытка которой и выпадаютъ осадки окисей металловъ. Осажденіе

¹⁾ Это разложеніе тѣмъ болѣе имѣетъ мѣсто, что у Тенара подвергаются манипуляціямъ относительно крѣпкіе растворы перекиси водорода.

примѣсей гидратомъ окиси барія необходимо влечетъ значительную потерю „дѣйствующаго кислорода“ ¹⁾ какъ вслѣдствіе разложенія при щелочной реакціи, такъ и благодаря тому, что необходимый для осажденія примѣсей избытокъ гидрата окиси барія, стремясь перейти въ гидратъ перекиси, отнимаетъ часть дѣйствующаго кислорода.

Если методъ Броди-Шене и имѣетъ передъ методомъ Тенара то преимущество, что при переходѣ черезъ щелочную реакцію перекись водорода находится въ сильно разбавленномъ состояніи, и потому является меньшая потеря дѣйствующаго кислорода, за то получаютъ менѣе концентрированные растворы перекиси водорода и при сгущеніи ея будетъ имѣть мѣсто новая потеря дѣйствующаго кислорода.

СГУЩЕНІЕ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА.

Вопросъ о сгущеніи водныхъ растворовъ перекиси водорода имѣетъ весьма важное значеніе, такъ какъ, по способамъ приготовленія, это вещество можетъ получаться только въ разбавленномъ состояніи.

Въ цитированномъ выше сочиненіи, Шене разбираетъ всѣ три предложенные до него способа: 1) вымораживаніе, 2) выпариваніе при возвышенной температурѣ и 3) выпариваніе въ безвоздушномъ пространствѣ.

Опыты сгущенія по первому методу, поставленные Шене, дали мало удовлетворительный результатъ: ледъ удержалъ почти половину всего количества перекиси, а процентное содержаніе возросло лишь отъ 0,33 до 1 проц. ²⁾

Относительно метода сгущенія перекиси водорода при возвышенной температурѣ, выпариваніемъ на водяной банѣ, имѣются данныя весьма противорѣчивыя. Съ одной стороны Ассмутъ ³⁾, Мейсснеръ ⁴⁾ и Беттгеръ ⁵⁾ высказываются за

¹⁾ Кислородъ перекиси водорода, благодаря которому она даетъ реакціи, отличающія ея отъ воды, я и въ дальнѣйшемъ изложеніи принялъ называть «дѣйствующимъ».

²⁾ Шене. Loco cit. стр. 15.

³⁾ Assmut U. d. Einwirk. d. Wasserstoffhyp. auf d. physiol. Verbr. Dorpat 1864, S. 10. (Шене. Loco cit стр. 15).

⁴⁾ Meissner. Untersuch. ü. d. Sauerst. Hannover. 1863, S. 337. (Ibid).

⁵⁾ Böttger. Neues Repert. f. Pharm. 1872 Bd. 21. S. 239, (Ibid).

то, что перекись водорода можетъ быть сгущаема на водяной банѣ до 3-хъ проц. концентраціи безъ слѣда разложенія. Съ другой стороны Тенарь ¹⁾, Шенбейнъ ²⁾, Ал. Шмидтъ ³⁾, Вельтцинъ и Свѣнтковскій ⁴⁾, Гузо ⁵⁾ и, наконецъ, самъ Шене ⁶⁾ высказываютъ мнѣніе, что сгущеніе перекиси водорода соединено при этомъ методѣ со столь значительными потерями, что примѣненіе его не можетъ имѣть мѣста.

Разбирая далѣе способъ сгущенія перекиси водорода, Шене останавливается на методѣ Озанна ⁷⁾, какъ дающемъ нѣсколько лучше результаты и состоящемъ въ выпариваніи перекиси водорода передъ душикомъ калорифера (60°—72°), при чемъ выпаривающійся растворъ принималъ температуру 30°—40°.

Въ заключеніе Шене говоритъ: „для точныхъ опытовъ остается, такимъ образомъ, одинъ третій способъ сгущенія—выпариваніе въ безвоздушномъ пространствѣ“ ⁸⁾.

Новѣйшія изслѣдованія Ганріо ⁹⁾ измѣняютъ существеннымъ образомъ выводы Шене, по крайней мѣрѣ, относительно сгущенія перекиси водорода до извѣстной концентраціи и оправдываютъ, такимъ образомъ, мнѣніе Ассмута и др. относительно возможности сгущенія H_2O_2 на водяной банѣ до 3-хъ процентовъ. Правда, сгущеніе у него сопровождалось незначительною потерей, которая обуславливалась разложеніемъ перекиси водорода.

Положеніе Шене, что причиною потери при выпариваніи на водяной банѣ является также улетучиваніе перекиси водорода, едва ли было имъ достаточно провѣрено.

¹⁾ Thénard. Loco cit. p. 410.

²⁾ Schönbein. Ueber die Bildung des Wasserstoffsperoxyd. bei höhern temperaturen. Journ. f. pract. Chem. Bd. 8. S. 14.

³⁾ Schmidt. Hämatologische Studien Dorpat 1865. S. 10 (Ibid).

⁴⁾ Weltzien u. Swiontkowsky. Ann. Chem. Pharm. Bd. 138, S. 148.

⁵⁾ Houzeau. Ann. Chim. et Phys. t. 13, S. 124 (Ibid).

⁶⁾ Шене. Loco cit. Стр. 15.

⁷⁾ Osann. Chem. Central 1862, S. 98 (Ibid, стр. 16).

⁸⁾ Шене. Loco cit. стр. 16.

⁹⁾ Hanriot. Sur l'eau oxygénée. Comptes rendus 1885, t. 100, p. 57.

По крайней мѣрѣ Ганріо отмѣчаетъ тотъ фактъ, что онъ не замѣчалъ значительнаго улечиванія перекиси водорода.

Относительно метода вымораживанія Ганріо также даетъ новыя данныя. Оказывается, что этимъ способомъ можно получить, вымораживаніемъ и плавленіемъ, порціи съ разнымъ содержаніемъ H_2O_2 . Такъ, взявъ 10651 граммъ съ 13 об. O, при вымораживаніи, онъ получилъ 4200 гр. съ содер. 19,5 об. кислорода, 180 гр. съ содерж. 25,74 об., 650 гр. съ содерж. 23,08 об., 1250 гр. съ 14,62, 2650 съ 3,93, 1700 съ 1,06 об. Подобнымъ же вымораживаніемъ и выплавленіемъ Ганріо получилъ растворъ перекиси водорода съ содержаніемъ до 140 объемовъ кислорода.

Но уже при содержаніи 70 объемовъ этотъ приемъ становился затруднительнымъ, такъ какъ такой растворъ требовалъ для застыванія низкой температуры. Для полученія раствора съ такимъ содержаніемъ дѣйствующаго кислорода Ганріо совѣтуетъ поступать такъ: приготовивши растворъ съ содержаніемъ 6—8 объемовъ кислорода, (при этомъ Ганріо совѣтуетъ употреблять плавиковую кислоту, что едва ли практично), сгущать его выпариваніемъ на водяной банѣ до 15 объемовъ кислорода. Послѣ 4—5 вымораживаній такой растворъ уже приводится къ указанной крѣпости (70—80 объемовъ)¹⁾.

¹⁾ Опредѣленіе крѣпости по объемному содержанію перекиснаго кислорода легко перевести на содержаніе въ граммахъ чистой перекиси водорода въ 100 куб. сант. раствора. Если 100 куб. сант. раствора H_2O_2 содержатъ n объемовъ кислорода, то вѣсовое количество чистой перекиси въ этихъ 100 куб. сант. (x) будетъ:

$$x = \frac{an \cdot 100 \cdot 34}{1000 \cdot 16},$$

гдѣ a есть вѣсъ въ граммахъ 1 литра кислорода, равный, какъ извѣстно, 1,43 гр. Изъ указаннаго выраженія получаемъ приближительную формулу:

$$x = 0,3 n.$$

ОПРЕДѢЛЕНІЕ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА.

Не касаясь всѣхъ методовъ опредѣленія перекиси водорода, кои въ достаточной полнотѣ собраны Шене, я для послѣдовательности моего изложенія останавлиюсь нѣсколько на двухъ изъ нихъ, которыми мнѣ приходилось пользоваться:

- 1) титрованіе марганцово-кислымъ кали и
- 2) способъ разложенія перекиси водорода катализирующими веществами и опредѣленія перекиси по объему выдѣлившася дѣйствующаго кислорода.

Первый изъ этихъ методовъ основывается на томъ принципѣ, который былъ доказанъ Ашоффомъ въ 1860 году и подтвержденъ другими изслѣдователями: Броди, Вельтциномъ, Шретгеромъ и, наконецъ, въ 1874 г. Томсеномъ ¹⁾. Этотъ замѣчательный принципъ состоитъ въ томъ, что для раскисленія перекиси водорода въ воду потребно количество KMnO_4 , равное количеству, способному перевести столько закиси желѣза въ окись, сколько переводится даннымъ количествомъ перекиси водорода ²⁾. На основаніи этого, путемъ титрованія раствора перекиси KMnO_4 возможно точное опредѣленіе количества H_2O_2 .

Относительно опредѣленія путемъ разложенія катализирующими веществами имѣемъ данныя Тенара. Для разложенія перекиси водорода онъ вводилъ въ нее перекись марганца при условіи, когда перекись водорода не содержала свободной кислоты, для чего Тенаръ насыщалъ ее ѣдкимъ кали ³⁾.

Имъ было окончательно опредѣлено этимъ путемъ отношеніе между кислородомъ и водородомъ перекиси: перваго было 88,29 проц. и втораго 11,71 проц.

Такимъ образомъ, напр., 10-ти объемный растворъ будетъ содержать въ 100 куб. сант. 3 гр. H_2O_2 или около 3%. При высшемъ содержаніи H_2O_2 разница между содержаніемъ въ 100 к. с. и проценти. содержаніемъ, конечно, должна проявляться все болѣе и болѣе.

¹⁾ Шене. Loc. cit. стр. 21.

²⁾ Aschoff. Journ. f. pract. Chem. Bd. 81, S. 404.

³⁾ Thénard. Loco cit. p. 400.

Тенарь-находитъ, такимъ образомъ, разложеніе перекисью марганца перекиси водорода совершеннымъ и пригоднымъ для анализа.

Совершенно другое мнѣніе высказалъ упомянутый уже выше Ганріо ¹⁾:

„что касается до разложенія (перекиси водорода) перекисью марганца, то оно не болѣе полно (чѣмъ разложеніе теплотою), потому что марганцовая соль еще обезцвѣчивается, будучи приведена въ соприкосновеніе съ перекисью водорода. Количество, ускользящее отъ разложенія, постоянно и равно 0,3 объема. Пользуясь этой поправкой получимъ точный результатъ“.

СВОЙСТВА ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА.

Свойства перекиси водорода прежде всего были изучаемы Тенаромъ, ее получившимъ. Онъ показалъ, что перекись водорода въ чистомъ видѣ, при обыкновенной температурѣ, жидка, имѣетъ видъ сиропа, безъ цвѣта и запаха, но обладаетъ весьма характерно выраженнымъ металлическимъ вкусомъ и производитъ обильное слюотеченіе. Дѣйствіе перекиси водорода на лакмусовую бумажку не характеризуетъ ни кислоты, ни щелочи: лакмусовая бумажка ею обезцвѣчивается ²⁾. Отношеніе къ теплотѣ и холоду было также изучено Тенаромъ. При дѣйствіи теплоты перекись водорода весьма легко разлагается, особенно при температурѣ около 20°. По мѣрѣ ея разложенія освобождающаяся вода тѣснѣе связывается съ перекисью водорода, и потому разложеніе становится медленнѣе. Когда жидкость содержитъ не болѣе 8 объемовъ кислорода, разложеніе нечувствительно даже и при 50° ³⁾. Отношеніе къ холоду было таково, что Тенару не удалось заморозить наиболѣе чистую перекись водорода и при 30° ниже нуля ⁴⁾.

Изслѣдованіе, произведенное надъ дѣйствіемъ свѣта на перекись водорода, привело Тенара къ заключенію, что свѣтъ

¹⁾ Hanriot. Loco cit. p. 174.

²⁾ Thénard. Loco cit. p. 406—407

³⁾ Ibid. p. 410.

⁴⁾ Ibid. p. 407.

на нее не дѣйствуетъ, а если разложеніе и происходитъ, то это обуславливается различными порошковатыми примѣсьями, которыя случайно находятся въ ея растворѣ ¹⁾).

Изслѣдователей свойствъ перекиси водорода, отъ Тенара до нашего времени, было весьма много. Работы ихъ достаточно систематизированы въ трактатѣ профессора Шене, уже не разъ мною цитируемомъ. То новое, что вносилось работою самого Шене въ число указанныхъ мною выше фактовъ, касается главнымъ образомъ дѣйствія на перекись водорода солнечнаго свѣта. Цѣлымъ рядомъ опытовъ Шене доказалъ саморазложеніе перекиси водорода подъ вліяніемъ свѣта даже въ весьма слабыхъ растворахъ ²⁾).

Что касается дѣйствія на перекись водорода теплоты, то вопросъ этотъ ко времени Шене, какъ уже было видно изъ разбора способовъ сгущенія перекиси водорода, имѣлъ весьма много разнорѣчивыхъ рѣшеній и самъ Шене, въ сущности, не приходитъ относительно его къ окончательному заключенію: съ одной стороны, отвергая сгущеніе на водяной банѣ, съ другой — самъ онъ указываетъ на Озанна, какъ достигавшаго, по его мнѣнію, лучшихъ результатовъ, межъ тѣмъ, какъ послѣдній также сгущалъ перекись водорода при температурѣ 60°—70°. Сгущеніе перекиси водорода на водяной банѣ, по мнѣнію Тенара, проф. Шене и др., сверхъ того сопровождалось еще и улетучиваніемъ перекиси. Мнѣніе противниковъ ихъ допускало сгущеніе перекиси водорода такимъ путемъ, безъ потери, лишь до тѣхъ поръ, пока содержаніе перекиси въ растворѣ не превосходило 3-хъ проц. ³⁾ (т. е. около 10 объемовъ, считая по Тенарову способу на объемы).

Въ настоящее время вопросъ о дѣйствіи теплоты на перекись водорода представляется въ новомъ видѣ. По изслѣдованіямъ Ганрію оказалось:

1) Перекись водорода, содержаніемъ отъ 5—10 объемовъ (т. е. около 1—3 граммъ въ 100 сс.), не разлагается даже при перегонкѣ.

¹⁾ Thénard. Loco cit. p. 410—411.

²⁾ Шене. Loc. cit. стр. 39 и слѣд.

³⁾ Ibid. стр. 15.

2) Сгущение на водяной банѣ безъ большой потери можетъ производиться до содержанія 72 объемовъ (т. е. до 20 гр. въ 100 к. с.), сгущение же до 15 объемовъ совершается почти безъ потери.

3) Употребленіемъ выпариванія въ значительно разрѣженномъ пространствѣ можно безъ большихъ потерь получить почти абсолютно чистую перекись водорода (до 267 объем.)¹⁾

Кромѣ этихъ фактовъ, имѣющихъ значеніе не только чисто теоретическое, но и практическое по вопросу о сгущеніи перекиси водорода, Ганрію сдѣлалъ указанія на многія свойства этого соединенія, указанія, которыя во многомъ расходятся съ показаніями Тенара.

Прежде всего Ганрію показалъ, что перекись водорода имѣетъ кислую реакцію. Кромѣ непосредственнаго испытанія перекиси водорода въ отсутствіи кислотъ—у Ганрію фтористоводородной, служившей для приготовления, онъ произвелъ еще опытъ такого рода: взявъ перекись водорода съ содержаніемъ 30—40 объемовъ кислорода и прибавленіемъ гидрата перекиси барія доведя растворъ до щелочной реакціи, отфильтровывалъ жидкость и начиналъ ее перегонять; тогда лакмусовая бумажка краснѣла отъ вліянія пара, межъ тѣмъ какъ растворъ дѣлалъ ее синюю.

Со стороны запаха Ганрію указываетъ на то, что пары перекиси водорода весьма замѣтно напоминаютъ по запаху азотноватую окись²⁾.

Кромѣ указанныхъ фактовъ Ганрію еще прибавилъ новый фактъ къ дѣйствию электричества на перекись водорода. Въ то время, какъ Тенаръ только указываетъ на разлагаемость перекиси водорода электрическимъ токомъ, не собирая разлагающихся газовъ для точнаго опредѣленія³⁾ Шене изслѣдуетъ довольно подробно дѣйствіе тока на слабые растворы перекиси водорода (въ присутствіи слабой H_2SO_4).

Результаты, полученные имъ, доказывали разлагаемость перекиси водорода гальваническимъ токомъ, при чемъ на катодѣ газа не выдѣляется, а на анодѣ выдѣляется вдвое

¹⁾ Hanriot. Loco cit. p. 58 et 173.

²⁾ Ibid. p. 174.

³⁾ Thénard. Loco cit. p. 411.

больше того, чѣмъ, въ то же время, при дѣйствіи того же тока на чистую воду. Шене приходитъ также къ заключенію, что перекись водорода не есть электролитъ, равно какъ и не проводникъ электричества ¹⁾).

Наблюденія Ганрію относительно дѣйствія электричества были слѣдующія: на отрицательномъ полюсѣ выдѣляется мало газа, состоящаго изъ смѣси кислорода и водорода, при чемъ кислородъ является отъ разложенія перекиси водорода платиновымъ электродомъ. Водородъ же, количество коего достигаетъ лишь до $\frac{1}{30}$ количества газа на положительномъ полюсѣ, является результатомъ разложенія воды токомъ, при чемъ перекись водорода служитъ проводникомъ. Выводъ Ганрію относительно дѣйствія электричества на перекись водорода слѣдующій:

1) Перекись водорода разлагается токомъ на кислородъ и воду.

2) Перекись водорода лучше проводитъ электричество чѣмъ чистая вода, и потому

3) ее можно разлагать токомъ и не прибавляя кислоты ²⁾).

Резюмируя все вышеизложенное, свойства перекиси водорода въ настоящее время представляются такими:

Перекись водорода есть сиропистая жидкость, плотности 1,452—1,455 ³⁾ (по отношенію къ водѣ). Въ жидкомъ видѣ она не имѣетъ запаха, но пары ея напоминаютъ запахъ азотноватой окиси; она обладаетъ весьма выразительнымъ металлическимъ вкусомъ. Въ твердомъ видѣ это соединеніе неизвѣстно. Растворы перекиси водорода содержаніемъ отъ 5—10 объемовъ стойко выносятъ температуру до 100° и при обыкновенномъ давленіи могутъ быть безъ потери перегоняемы; подъ уменьшеннымъ давленіемъ соединеніе воды съ кислородомъ представляется еще постояннѣе.

При дѣйствіи свѣта перекись водорода въ водномъ растворѣ, хотя и самой слабой концентраціи, претерпѣваетъ замѣтное разложеніе.

¹⁾ Шене. *Loc. cit.* стр. 156—157.

²⁾ *Hanriot. Loco cit.* р. 174—175.

Мнѣ кажется нельзя считать рѣшеніе вопроса окончательнымъ по отношенію къ дѣйствію электрическаго тока въ виду недостаточныхъ данныхъ въ работѣ Ганрію.

³⁾ 1-ое число Тенара, 2-ое Шене.

Перекись водорода проводит электричество и разлагается токомъ въ растворѣ, не содержащемъ кислоты.

При пробѣ на лакмусовую бумажку пары перекиси водорода характеризуются кислой реакціей ¹⁾.

Перейдемъ теперь къ чисто химической сторонѣ вопроса, ограничиваясь лишь химическими дѣйствіями перекиси водорода, кои проявляются на тѣхъ изъ окисей, которыя ближе всего подходятъ къ щелочнымъ землямъ, являющимся въ настоящее время наиболѣе изученными по отношенію къ H_2O_2 . Ближайшими по атомности аналогами металламъ щелочныхъ земель представляются Mg, Zn и Cd, и потому отношеніе окисей этихъ трехъ металловъ къ перекиси водорода имѣетъ особый интересъ.

ДѢЙСТВИЕ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА НА СОЕДИНЕНІЯ ДВУХАТОМНЫХЪ МЕТАЛЛОВЪ.

Тенаръ, впервые получившій перекись водорода, изслѣдовавъ главнѣйшія ея свойства, обратился къ изученію дѣйствія ея на окиси весьма многихъ металловъ. Методы, которыми онъ пользовался, были двухъ родовъ:

1) Дѣйствіе перекиси водорода на растворъ азотнокислой соли и выдѣленіе окиси щелочами (методъ А).

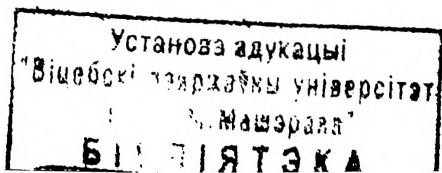
2) Непосредственное дѣйствіе перекиси водорода на гидратъ окиси (методъ В) ²⁾.

По обоимъ методамъ опыты производились при тщательномъ охлажденіи. Подвергнувши такому дѣйствію гидраты окисей барія, кальція и стронція, Тенаръ легко получилъ соединенія, отвѣчающія составу MO_2 и дававшія, по обработкѣ кислотами, соль металла и снова перекись водорода. Такимъ образомъ, соединенія эти вполне соответствовали названію перекисей.

Другое было относительно цинка и кадмія. Опыты, поставленные съ окисью перваго изъ нихъ, дали нерѣшитель-

¹⁾ При изслѣдованіяхъ свойствъ перекиси водорода не обращено вниманія на вліяніе взбалтыванія, сотрясенія и переливанія въ соприкосновеніи съ различными средами. Это могло бы, по моему мнѣнію, имѣть большой интересъ.

²⁾ Thénard. Loco cit. p. 478 и слѣд.



ный результат ¹⁾), опыты съ окисью кадмія дали отрицательное рѣшеніе—при условіяхъ взаимодействія не было обнаружено никакой перемѣны въ гидратѣ этой окиси и лишь замѣчено было „слабое“ разлагающее дѣйствіе ея на перекись водорода ²⁾).

Опыты Тенара съ гидратомъ окиси цинка показали, что при дѣйствіи на нее перекиси водорода, получается соединеніе весьма непостоянное, разлагающееся въ сильнѣйшей степени при точкѣ кипѣнія воды. Сѣрная, хлороводородная, азотная кислоты растворяютъ его, давая соли окиси и перекись водорода.

„Я постоянно находилъ“, говоритъ Тенаръ „что количество кислорода, которое можетъ выдѣлать новое соединеніе цинка, немного болѣе половины того, что содержитъ окись. Я склоненъ думать поэтому, что окись, которая имѣлась, не нацѣло окислена: новое изслѣдованіе представляется необходимымъ“ ³⁾).

Въ виду столь нерѣшительнаго результата послѣдующіе ученые относятся съ большою осторожностью къ вопросу о новомъ соединеніи цинка: такъ у Берцелиуса находимъ замѣчаніе относительно перекиси цинка, что ея количественное содержаніе еще не опредѣлено ⁴⁾); у Гмелина же при названіи полученнаго Тенаромъ соединенія „перекисью“ поставленъ вопросительный знакъ, и сдѣлано замѣчаніе, что „быть можетъ это соединеніе окиси цинка съ перекисью водорода ⁵⁾“.

За длинный промежутокъ времени въ химической литературѣ мы не находимъ указаній по интересующему насъ предмету. Только около пяти лѣтъ тому назадъ появилась

¹⁾ Thénard. Loco cit. p. 481.

²⁾ Thénard. Lehrbuch der theoretischen u. practisch. Chemie, deutsche Uebersetzung, von Gustav Fechner, Leipzig 1826, Bd. 2, S. 52.

³⁾ Thénard. Mémoire sur la comb. etc. p. 481.

⁴⁾ Berzelius. Lehrbuch der Chimie, übersetzt von Wöhler, Dresden 1826, Bd. 2. Abth. I, S. 311.

⁵⁾ Leopold Gmelin. Handbuch der anorg. Chemie, fünfte Auflage, von List, Heidelberg 1853, Bd. 3, S. 11.

замѣтка Гасса, касающаяся соединеній перекиси водорода съ гидратами окисей кадмія, цинка и магнія ¹⁾).

Повторивши опыты Тенара, строго соблюдая его условія, т. е. дѣйствуя H_2O_2 при тщательномъ охлажденіи, авторъ подтвердилъ относительно цинка наблюденія Тенара. Обративши вниманіе на замѣчаніе Гмелина, Гассъ подвергалъ соединеніе, полученное изъ окиси цинка, дѣйствію температуры до 120° , и послѣ этого качественная реакція указывала ему на присутствіе „гипотетической ZnO_2 “.

Результаты количественнаго опредѣленія, полученные имъ для новыхъ соединеній кадмія и цинка съ кислородомъ, были представлены въ слѣдующихъ двухъ таблицахъ.

Таблица I (для цинка).

	1	2	3
Исслѣдуем. соединеніе получено:	по I-му мет. Тенара.	по I-му мет. Тенара послѣ 24 ч. стоянія.	по II-му мет. по 2 дневномъ стояніи.
ZnO	89,76	89,48	88,30
Op	10,24	10,52	11,70
	<u>100</u>	<u>100</u>	<u>100</u>
ZnO:Op	1:0,58.	1:0,60.	1:0,67.
Формула	$Zn_2O_{3,16}$ Zn_5O_8	$Zn_2O_{3,20}$ Zn_5O_8	$Zn_2O_{3,34}$ Zn_5O_8

Таблица II (для кадмія).

Проз. сод.	1	2	3	4	5
CdO	93,1	92,3	92,9	91,3	92,04
Op	6,9	7,7	7,1	8,7	7,96
	<u>100</u>	<u>100</u>	<u>100</u>	<u>100</u>	<u>100</u>
Cd:Op.	1:0,59	1:0,61	1:0,60	1:0,76	1:0,68
Формула	Cd_5O_8	Cd_3O_5	Cd_5O_8	Cd_4O_7	Cd_3O_5

¹⁾ K. Haass. Berichte d. deutsch. Chem. Gesellsch. 1884, S. 2249.

При условіяхъ полученія такихъ химическихъ соединеній для Zn и Cd, Гассъ получилъ для Mg аналогичное соединеніе съ составомъ Mg_2O_6 , слѣдовательно съ значительно меньшимъ содержаніемъ дѣйствующаго кислорода ¹⁾.

Соединенія эти, давшіе автору поводъ считать утвердительно рѣшеннымъ вопросъ о существованіи для кадмія и цинка соединеній типа чистыхъ перекисей MO_2 , были получены такимъ же методомъ, какимъ пользовался Тенаръ, т. е. при условіяхъ возможно полнаго охлажденія. Такимъ образомъ, возраженіе, сдѣланное Гмелиномъ о возможности образованія соединенія H_2O_2 съ ZnO , остается въ силѣ по отношенію къ веществамъ, полученнымъ Гассомъ.

Затѣмъ его методъ опредѣленія состава далеко не удовлетворялъ требованіямъ точныхъ изслѣдованій. При своихъ количественныхъ опредѣленіяхъ авторъ поступалъ слѣдующимъ образомъ: онъ бралъ опредѣленный объемъ взмученнаго въ водѣ осадка гидрата окиси, уже подвергнутой дѣйствию перекиси водорода и, по обработкѣ кислотою, титрованіемъ опредѣлялъ количество дѣйствующаго кислорода (Op). Такой же объемъ, съ другой стороны, подвергался выпариванію и прокаливанію, и опредѣлялось количество безводной окиси (MO). Переводя получаемыя абсолютныя количества на 100 и дѣля на атомныя вѣса, авторъ выводилъ формулу состава.

Такимъ образомъ, Гассу можно сдѣлать слѣдующія возраженія:

1) Вслѣдствіе невозможности равномернаго взмучиванія такихъ сравнительно тяжелыхъ осадковъ, какъ получаемый изъ $Zn(OH)_2$, а особенно изъ $Cd(OH)_2$, нельзя поручиться, чтобы въ данномъ объемѣ всегда заключалось одинаковое количество взмученнаго осадка, и

2) Количество дѣйствующаго кислорода, получаемое при опредѣленіи Гассомъ, могло едва ли не съ большимъ правомъ принадлежать перекиси водорода, связанной, быть можетъ, какъ указываетъ Гмелинъ, съ гидратомъ окиси цинка, чѣмъ кислороду перекиси изслѣдуемыхъ металловъ, особенно принимая во вниманіе, что перекись водорода находилась въ условіяхъ наибольшей прочности ²⁾.

¹⁾ Ibid. S. 2249 и слѣд.

²⁾ Сколь мало вниманія на работу Гасса обратили компетентные химики видно уже изъ одного того, что Менделѣевъ, въ но-

Въ виду этихъ обстоятельствъ: съ одной стороны, неправильно поставленному методу, съ другой—благодаря возможному представленію, высказанному Гмелиномъ, вопросъ о существованіи перекисей и, вообще, высшихъ степеней окисленія интересующихъ насъ металловъ остался столь же нерѣшеннымъ и требующимъ новыхъ изслѣдованій, какъ то было при Тенарѣ.

Изложивши вкратцѣ историческій ходъ развитія вопроса, я перехожу къ собственнымъ своимъ изслѣдованіямъ, при изложеніи придерживаясь того же порядка, которому я слѣдовалъ до сихъ поръ. Въ началѣ я коснусь своего способа приготовленія перекиси водорода, а затѣмъ изложу опыты, поставленные съ гидратами окисей кадмія, цинка и магнія съ цѣлью полученія и изслѣдованія высшихъ степеней окисленія ихъ.

Въ томъ изданіи своихъ «Основъ» (Спб. 1889 г.), при перечисленіи всѣхъ извѣстныхъ до сихъ поръ перекисей, не ввелъ перекисей кадмія, цинка и магнія даже съ вопросительнымъ знакомъ, что онъ сдѣлалъ для перекиси мѣди, изслѣдованіе которой Крюссомъ было сообщено въ томъ же томѣ «Berichte», въ которомъ помѣщена и работа Гасса. Именно, на стр. 458 Менделѣевъ говоритъ: «изъ перекисей», отвѣчающихъ перекиси водорода, до сихъ поръ извѣстны: H_2O_2 , Na_2O_2 , S_2O_7 , K_2O_4 , K_2O_2 , CaO_2 , TiO_2 , Cr_2O_7 , CuO_2 (?) Rb_2O_2 , SrO_2 , Ag_2O_2 , CsO_2 , Cs_2O_2 , BaO_2 и UO_4 .

СОБСТВЕННЫЯ ИЗСЛѢДОВАНІЯ.

ПРИГОТОВЛЕНІЕ И ОПРЕДѢЛЕНІЕ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА.

Имѣя передъ собою изложенные выше методы Тенара и Броди-Шене, я прежде всего обратился ко второму изъ нихъ въ виду того, что при выполненіи онъ не требуетъ дорогихъ матеріаловъ, съ чѣмъ связанъ методъ Тенара. Исходя изъ продажной нечистой перекиси барія, я сначала обработывалъ ее HNO_3 для полученія H_2O_2 , потомъ изъ раствора выдѣлялъ окиси алюминія и желѣза, а затѣмъ, изъ очищенной такимъ образомъ H_2O_2 , получалъ чистую BaO_2 , изъ которой и приготовлялъ перекись водорода для опытовъ.

Въ самомъ началѣ я уже замѣтилъ, что при обработкѣ перекиси барія такимъ количествомъ азотной кислоты, какое предписывается по методу Шене, продажная перекись барія нацѣло не растворялась, несмотря на то, что она предварительно тщательно растиралась и смачивалась.

При нейтрализаціи оставшейся свободною азотной кислоты обнаружились два неудобства: 1) баритовой воды требовалось весьма много, что заставляло производить работу въ весьма большихъ сосудахъ; 2) нерастворимый осадокъ дѣйствовалъ въ высшей степени разлагающимъ образомъ въ теченіи того времени, когда жидкость была уже нейтрализована и происходило осажденіе окисей желѣза, марганца и алюминія, а также и кремнезема. При малѣйшемъ замедленіи операціи отдѣленія разлагающаго осадка, послѣ нейтрализаціи азотной кислоты, можно было даже потерять всю перекись, что однажды и случилось со мною.

При приготовленіи перекиси водорода, слѣдуя, въ общемъ, указанному методу Шене, въ частности, я нѣсколько уклонялся отъ него. Мой пріемъ полученія чистой BaO_2 .

отличался въ томъ отношеніи, что брался избытокъ не азотной кислоты какъ у Шене, а, напротивъ, избытокъ нечистой BaO_2 .

Для приготовленія перекиси водорода какъ уже сказано, бралась продажная перекись барія. Она представлялась въ видѣ тяжелыхъ кусковъ зеленовато-бураго цвѣта, иногда съ грязно-краснымъ окрашиваніемъ. Передъ обработкою куски перекиси разбивались и растирались въ фарфоровой ступкѣ. Смоченный порошокъ подвергался обработкѣ азотной кислотой слѣдующимъ образомъ: въ большую колбу, окруженную льдомъ, вливался слабый растворъ азотной кислоты, въ который порошокъ вносился небольшими порціями до тѣхъ поръ, пока реакція изъ кислой не становилась нейтральной. Тогда начинали осаждаться примѣси: глиноземъ, кремнеземъ, окись желѣза и пр. Прибавивши еще незначительное количество перекиси барія, я пробовалъ растворъ на присутствіе окиси желѣза роданистымъ калиемъ. Когда реакція эта показывала полноту осажденія, мнѣ можно было отдѣлить жидкость, содержащую перекись водорода и азотно-кислый барій, отъ осадка. Осажденіе примѣсей той же перекисью барія, а не гидратомъ окиси, было полезно съ двухъ сторонъ: 1) значительный выигрышъ времени и 2) часть перекиси водорода, что бываетъ при методѣ Шене при осажденіи примѣсей гидратомъ окиси барія, не уходила на образованіе перекиси барія.

Итакъ, убѣдившись отдѣльно взятою пробой въ полнотѣ осажденія, какъ сказано, реакціею на роданистый калий, я старался отдѣлить жидкость отъ осадка въ наивозможно скорое время, чтобы избѣгнуть разложенія перекиси водорода, благодаря катализирующему дѣйствию выпадающихъ окисей. Осадокъ переносился на полотняный фильтръ, устроенный въ видѣ длиннаго конуса, благодаря которому фильтрованіе шло сравнительно очень скоро. При тщательномъ устройствѣ фильтра иногда одно фильтрованіе давало жидкость, свободную отъ осадковъ ¹⁾.

До фильтрованія, при раствореніи, а особенно при нейтрализаціи жидкости и выпаденіи осадка, необходимо было,

¹⁾ Передъ каждой операціею фильтрованія фильтръ тщательно промывался щелокомъ и затѣмъ нѣсколько разъ обрабатывался кипящей перегнанной водой.

какъ уже я упоминалъ, самое тщательное охлажденіе. При осажденіи же перекиси барія охлажденіе уже излишне и даже возможно вносить нагрѣтый растворъ гидрата окиси барія, что очень важно, такъ какъ это позволяетъ употреблять болѣе крѣпкую баритовую воду и, слѣдовательно, избѣгать излишняго разбавленія водой. Промываніе осадка я, подобно Шене, производилъ сливаніемъ въ большихъ колбахъ и затѣмъ окончательнымъ промываніемъ на фильтрѣ.

При приготовленіи перекиси водорода обработкою полученнаго препарата при помощи сѣрной кислоты, необходимо тщательное охлажденіе, ибо, вообще, присутствіе посторонняго тѣла, при обыкновенной температурѣ, въ растворѣ перекиси водорода, сильно разлагаетъ ее. Для достиженія наибольшей концентраціи я уже пользовался методомъ Тенара — рядъ послѣдовательныхъ обработокъ сѣрною кислотой, — при чемъ я постепенно увеличивалъ крѣпость ея. Результатомъ такого хода приготовленій былъ растворъ, содержащій 2 — 3 гр. чистой перекиси въ 100 к. с. Растворъ такого содержанія могъ уже идти въ дѣло при моихъ опытахъ. Какъ впоследствии оказалось для цѣлей моего изслѣдованія возможно было употреблять перекись водорода еще меньшей концентраціи, до 0,4 грамма содержанія въ 100 к. с.

Опредѣленіе перекиси водорода велось, сообразно принципу Ашоффа, путемъ титрованія марганцовокислымъ кали. Результаты, получаемые при этомъ, отличаются болѣею точностью. Напримѣръ, если устанавливается титръ по двойной желѣзно-аммоніевой соли, берутъ для растворенія въ 25⁰ к. с. навѣску до 7 граммъ. Беря для каждой пробы по 25 к. с. раствора, ошибку при взвѣшиваніи ¹⁾, простирающуюся до $\frac{1}{70}$ ‰, уменьшаютъ еще въ 10 разъ. Но и столь незначительная погрѣшность метода еще разъ можетъ компенсироваться, ибо самое опредѣленіе по установленному титру ведется приблизительно въ тѣхъ же условіяхъ, при какихъ устанавливался титръ. При тщательной постановкѣ дѣла, при двухъ послѣдовательныхъ опредѣленіяхъ титра, по расчету на металлическое желѣзо, можно достигать совпаденія четырехъ десятичныхъ знаковъ.

¹⁾ Я предполагаю взвѣшиваніе съ возможною точностью до 0,1 миллиграмма.

Въ виду этого не лишнею оказывается и пятая десятичная, для провѣрки. Писать шестой десятичный знакъ, какъ дѣлаютъ нѣкоторые изслѣдователи, мнѣ кажется излишнимъ; мало того, даже произойдетъ ошибка въ томъ случаѣ, когда анализируемое вещество требуетъ для своего окисленія бѣльшаго количества $K Mn O_4$, чѣмъ употреблено было при установкѣ титра на окисленіе навѣски. Въ самомъ дѣлѣ, тогда ошибочная шестая цифра повторится бѣльшее число разъ, чѣмъ она была раздѣлена при вычисленіи титра и, благодаря этому, уже не будетъ компенсироваться.

Кромѣ бѣльшей точности, методъ опредѣленія титрованіемъ выгоденъ съ той стороны, что титръ, установленный разъ, остается постояннымъ на долгій промежутокъ времени.

Чтобы лучше показать это, приведу здѣсь вкстати послѣднее опредѣленіе титра и его повѣрку по истеченіи нѣкотораго времени. Для установленія я пользовался съ одной стороны щавелевою кислотою и съ другою—двойною солью желѣза и амміака.

I.

а) Опредѣленіе по $C_2H_2O_4$.

3, 2048 грамма $C_2H_2O_4 + 2 Aq.$, очищенной вторичнымъ перекристаллизированіемъ, растворено въ 500 к. с. воды.

50 к. с. раствора требовали для насыщенія 29, 95 к. с. раствора $K Mn O_4$, въ среднемъ изъ 5 отсчетовъ бюретки.

На основаніи этихъ данныхъ титръ, переведенный на металлическое желѣзо.

$$T = \frac{3,2048.8}{9.299,5} = 0,00951^1).$$

б) Опредѣленіе по $Am_2SO_4FeSO_4 + 6 Aq.$

6,4098 перекристаллизованной соли тщательно высушенной подъ эксикаторомъ, но безъ слѣдовъ вывѣтриванія, растворены въ 250 к. с. воды.

Для насыщенія 20 к. с. раствора потребовалось 7,75 к. с. $K Mn O_4$, въ среднемъ также изъ 5 отсчетовъ бюретки.

¹⁾ Количественный анализъ Фрезеніуса, переводъ подъ редакціей Тавилдарова Сиб. 1875, стр. 262.

На основаніи этихъ данныхъ титръ по металлическому желѣзу

$$T = \frac{6,4098.20}{7,0014.7,75.250} = 0,00945 \text{ } ^1).$$

Въ среднемъ изъ двухъ достаточно согласныхъ опредѣленій (разница 0,00006) получаемъ для титра по желѣзу число 0,00948.

Переводя по принципу Ашоффа на перекись водорода, получимъ

$$T = \frac{0,00948.34}{112} = 0,00288,$$

число, совпадающее съ результатомъ первоначальнаго (за два мѣсяца передъ этимъ) опредѣленія титра, при которомъ было получено въ среднемъ изъ четырехъ наблюденій по желѣзу число 0,00960 и по перекиси водорода. $T = 0,0029$.

II.

Черезъ три мѣсяца титръ снова былъ провѣренъ мною по двойной соли желѣза и амміака, при чемъ получены слѣдующіе результаты:

4,2505 граммъ $\text{Fe SO}_4 \text{ Am}_2 \text{ SO}_4 + 6\text{Aq}$ были растворены въ 250 к. с. и 20 к. с. раствора требовали для своего окисленія 5,30 KMn O_4 , откуда величина новаго титра по желѣзу 0,00916, а переведенная на перекись водорода, дается числомъ 0,00278.

Сравнивая всѣ три полученные результата видимъ весьма незначительную разницу, при переведеніи на перекись водорода, именно, результаты эти

$$0,00290, 0,00288, 0,00278,$$

что указываетъ, дѣйствительно, на малую измѣнчивость титра отъ времени.

Я пробовалъ также производить анализъ по методу Тенара, путемъ разложенія перекиси водорода перекисью

¹⁾ Ibid, стр. 261.

марганца. Результаты, полученные при этомъ, были неудовлетворительны. Поправка, данная Ганрио, также не исправляла ихъ. Въ виду этого, мнѣ казалось бы не лишнимъ произвести новыя изслѣдованія по вопросу о пригодности этого метода.

ДѢЙСТВІЕ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА НА ОКСИДЫ МЕТАЛЛОВЪ КАДМІЯ И ЦИНКА

Первоначально для опытовъ служили гидраты окисей указанныхъ металловъ, полученные путемъ осажденія ѣдкимъ кали изъ раствора сѣрнокислыхъ солей.

Опыты были поставлены по 2 методу Тенара, т. е. непосредственнымъ присоединеніемъ дѣйствующаго кислорода перекиси къ гидратамъ окисей. При первыхъ опытахъ растворъ перекиси водорода содержалъ не болѣе 1 или 2 граммъ H_2O_2 въ 100 к. с.

Тщательно отмытый отъ сѣрнокислой соли и ѣдкаго кали, гидратъ окиси кадмія вносился въ стаканъ, содержащій перекись водорода указанной крѣпости и окруженный тающимъ льдомъ, при непрерывномъ помѣшиваніи палочкой содержаемаго стакана для того, чтобы не образовывалось скученныхъ массъ гидрата окиси, кои могутъ вредить ходу присоединенія, будучи только верхнимъ слоемъ своимъ открыты дѣйствию перекиси водорода. Операція такого рода продолжалась полчаса и болѣе съ тою предосторожностью, чтобы не внести избытка гидрата окиси сравнительно съ количествомъ дѣйствующаго кислорода перекиси.

Послѣ указанныхъ манипуляцій содержащійся въ стаканѣ осадокъ промывался сначала декантацией, потомъ на фильтрѣ, дабы, съ одной стороны, отдѣлить образующуюся сѣрнокислую соль, такъ какъ растворъ перекиси водорода содержитъ нѣкоторое количество H_2SO_4 , а съ другой — и что самое важное — промываніемъ отдѣлить перекись водорода, остающуюся свободною. Для скорости промыванія я употреблялъ при воронкѣ обыкновенно служащій въ такихъ обстоятельствахъ насосъ въ видѣ трубки, имѣющей въ двухъ мѣстахъ кольцевыя изгибы.

Итакъ, тщательно промытый осадокъ (что доказывалось соответствующими пробами: 1) на полноту отдѣленія пере-

киси водорода хромовою смѣсью въ присутствіи эфира и 2) на полноту отдѣленія сѣрвокислой соли—хлористымъ баріемъ) обрабатывался кислотою, что ядѣлалъ, исходя изъ того предположенія, что, въ случаѣ образованія высшей степени окисленія кадмія, при обработкѣ кислотою, это соединеніе вновь должно давать соль металла и перекись водорода. Однако, несмотря на нѣсколько разъ повторенные опыты, даже когда въ условіяхъ взаимодѣйствія изслѣдуемая вещества были оставляемы на сутки и болѣе, при обработкѣ кислотою промытаго осадка, присутствіе перекиси водорода не было замѣчено при помощи столь чувствительной реакціи, какъ слабый растворъ двухромокислаго кали съ сѣрною кислотою ¹⁾. Только, когда случайно была взята нейтральная перекись водорода той же крѣпости, содержащая слѣды окиси желѣза, осадокъ гидрата окиси кадмія изъ чисто бѣлаго сдѣлался желтоватымъ. Послѣ тщательнаго промыванія осадокъ этотъ былъ растворенъ въ сѣрной кислотѣ, при чемъ хромовою смѣсью обнаружено было въ растворѣ присутствіе перекиси водорода. Для цинка, однако, качественной реакціи на перекись водорода не было обнаружено въ аналогично поставленныхъ условіяхъ опыта.

Получивши такіе результаты съ перекисью водорода указаннаго содержанія, я приготовилъ болѣе концентрированный растворъ (до 3-хъ граммъ въ 100 в. с.) перекиси водорода и поставилъ снова опыты въ описанныхъ условіяхъ съ гидратами окисей кадмія и цинка. Осадокъ гидрата окиси цинка послѣ всѣхъ указанныхъ манипуляцій далъ, какъ и кадмій, по обработкѣ кислотою, реакцію перекиси водорода. Цвѣтъ гидрата окиси цинка не измѣнялся, гидратъ же окиси кадмія, какъ и въ первомъ опытѣ, желтѣлъ. Последнее обстоятельство важно, какъ указывающее на то, что желтый

¹⁾ Замѣчено, что реакція на перекись водорода всего чувствительнѣе въ томъ случаѣ, когда берется самый слабый растворъ двухромокислаго кали съ H_2SO_4 . При этомъ наивыгоднѣйшій порядокъ манипуляцій слѣдующій: вносится въ пробирку первоначально испытываемый растворъ перекиси водорода, затѣмъ приливается эфиръ и, наконецъ, по каплямъ, прибавляется растворъ двухромокислаго кали, при чемъ немедленно, при взбалтываніи, эфиръ окрашивается въ синій цвѣтъ.

цвѣтъ присущъ новому соединенію кадмія, а не обусловливается примѣсью желѣза, ибо въ указанныхъ условіяхъ реакція производилась съ совершенно чистымъ растворомъ перекиси водорода.

Эти два ряда опытовъ выяснили бѣольшую склонность $\text{Cd}(\text{OH})_2$ сравнительно съ $\text{Zn}(\text{OH})_2$, къ образованію соединенийъ, способныхъ давать при обработкѣ кислотою H_2O_2 , и показали вмѣстѣ съ тѣмъ, что, при охлажденіи названные гидраты окисей реагируютъ только съ растворами перекиси водорода сравнительно крѣпкими.

То обстоятельство, что въ присутствіи окиси желѣза въ растворѣ перекиси водорода происходило образованіе такого соединенія кадмія, какого при данной крѣпости раствора H_2O_2 безъ окиси Fe не замѣчалось, естественно было объяснить вліяніемъ послѣдняго. Вліяніе это, конечно, слѣдуетъ приписать разложенію перекиси водорода, а въ такомъ случаѣ необходимо принять, что въ условіяхъ разложенія она болѣе способна къ образованію новыхъ соединенийъ.

Не считая возможнымъ полагаться на одни свои наблюденія при столь важномъ выводѣ, я обратился къ литературѣ, въ надеждѣ найти подтвержденіе высказаннаго взгляда. Въ литературѣ, касающейся вопроса о перекиси мѣди, обращаетъ на себя вниманіе взглядъ В. Шмида, который изъ наблюденій надъ дѣйствіемъ перекиси водорода на гидратъ окиси мѣди въ аналогичныхъ съ нашими условіяхъ взаимодействія вывелъ заключеніе, что образованіе перекиси мѣди происходило лишь тогда, когда сѣрнокислая соль мѣди содержала желѣзо ¹⁾.

Фактъ, замѣченный Шмидомъ, нашелъ подтвержденіе и въ работѣ Крюсса; послѣдній говоритъ: „если гидратъ окиси мѣди содержитъ слѣды окиси желѣза, то окисленіе идетъ, конечно, скорѣе, что должно приписать гидрату окиси желѣза какъ переносителю кислорода („Sauerstoffüberträger“) ²⁾.

Не вдаваясь въ оцѣнку объясненія того предполагаемаго хода реакціи, при которой гидратъ окиси желѣза дѣйствуетъ

¹⁾ Werner Schmid. Journal für praktische Chemie. Bd. 98, S. 137.

²⁾ Gerhard Krüss. Berichte der Deutsch Chem. Gesellsch. 1884 S. 2594.

разлагающе на перекись водорода, можно лишь благодаря указаніямъ Шмида и подтвержденію Крюсса, прочно поставить положеніе о наибольшей окислительной энергіи перекиси водорода въ моментъ ея разрушенія. Что же касается вопроса о раскислительномъ дѣйствіи гидрата окиси желѣза при введеніи въ растворъ перекиси водорода, то фактъ этотъ достаточно установленъ всѣми приготовлявшими перекись водорода отъ Тенара до послѣдняго времени.

Итакъ, высказавши положеніе о болѣе энергичномъ дѣйствіи перекиси водорода при условіяхъ ея разложенія, оставалось подтвердить его опытомъ, который вполне оправдалъ мои представленія по этому вопросу.

Такъ какъ перекись водорода разлагается при нагрѣваніи, то ближе всего было поставить испытаніе именно въ этомъ направленіи. Я взялъ перекись водорода крѣпости перваго опыта, когда не получалось результатовъ при условіяхъ охлажденія. При нагрѣваніи въ пробиркѣ, на газовой горѣлкѣ, гидрата окиси кадмія съ перекисью водорода, я сразу замѣтилъ переходъ бѣлаго цвѣта гидрата окиси Cd въ желтый цвѣтъ новаго соединенія, образованіе котораго было констатировано обычнымъ пріемомъ, т. е. послѣ промыванія соединенія оно растворилось въ слабой H_2SO_4 , и полученный растворъ съ хромовой смѣсью далъ характерное окрашиваніе. Однако же, при нагрѣваніи гидрата окиси цинка съ перекисью водорода въ тѣхъ же условіяхъ, по тщательномъ отмываніи перекиси водорода и обработкѣ осадка кислотой, реакціи на перекись водорода не получено, и только, когда была взята перекись водорода съ содержаніемъ 2—3 граммъ въ 100 к. с. былъ полученъ благопріятный результатъ.

Изъ послѣдняго факта можно бы было сдѣлать ложное заключеніе, что, вообще, для образованія высшей степени окисленія цинка необходима нѣкоторая крѣпкость перекиси водорода, ниже которой образованія новаго соединенія не происходитъ. Однако, при болѣе тщательномъ изученіи условій опыта, при выпариваніи раствора H_2O_2 , т. е. при полномъ разрушеніи перекиси водорода было доказано образованіе „перекиси“ цинка, какъ будемъ называть высшія степени окисленія кадмія и цинка, и въ томъ случаѣ, когда перекись водорода содержала лишь 0,4 грамма H_2O_2 въ 100 к. с., и даже вещество, приготовленное для анализа, въ одномъ

случаѣ было получено съ растворомъ H_2O_2 , именно такого содержанія.

Для того, чтобы окончательно установить методъ получения перекисей кадмія и цинка, путемъ выпариванія, или полнаго разрушенія перекиси водорода, необходимо было еще тщательное сравненіе съ единственнымъ имѣющимся методомъ полученія Тенара. Такъ какъ у Гасса, повторившаго опыты Тенара, какъ мы видѣли выше, имѣются нѣкоторыя числовыя данныя относительно присоединенія дѣйствующаго кислорода къ гидратамъ окисей, то прежде всего казалось удобнымъ провѣрить результаты Гасса, получая перекиси по другому методу, но опредѣляя подобно ему, для того, чтобы получить результаты сравнимыми. При этомъ, конечно, нельзя думать, что наблюденія и опредѣленія по методу Гасса, хотя бы и провѣренныя, могли установить взглядъ на составъ перекисей кадмія и цинка въ виду тѣхъ недостатковъ метода, на которые я уже указывалъ въ исторической части моего изслѣдованія.

Взята была мною перекись водорода крѣпостью 2—3 грамма въ 100 к. с., какъ и у Гасса ¹⁾. Она послѣ введенія въ нее гидрата окиси кадмія, выпаривалась на водяной банѣ. Будучи промыта и взмучено, полученное соединеніе было по методу Гасса подвергаемо анализу

Результатомъ первой обработки, соединенной съ выпариваніемъ, полученъ былъ образецъ, анализъ котораго далъ въ 5 куб. сент. взмученной массы:

CdO въ грамм.	0,0649,	въ проц.	93,25
Op t. e. Op ²⁾)	0,0047,	—	6,75
			100

Отношеніе

$$CdO : Op = 72 : 42 = 1 : 0,58,$$

что отвѣчаетъ составу $Cd_{1,2} O_{1,9}$ или почти $Cd_3 O_5$

¹⁾ Титръ при этихъ опредѣленіяхъ по перекиси водорода дается числомъ 0,00288.

²⁾ Кислородъ перекиси я отмѣчаю вмѣстѣ съ Гассомъ знакомъ Op.

Послѣ вторичной обработки методомъ выпариванія, съ измельченіемъ гидрата окиси путемъ растиранія, полученъ былъ образчикъ такого содержанія:

CdO	въ грамм.	0,0356,	въ проц.	91,28
Op	—	0,0034.	—	<u>8,72</u>
				100

$$\text{CdO: Op} = 71: 55 = 1: 0,77,$$

что отвѣчаетъ составу Cd_4O_7 .

Послѣдній образчикъ уже нѣсколько богаче самаго высшего, по содержанію кислорода, образчика Гасса, у котораго какъ мы видѣли, образчикъ гидрата окиси, подвергнутой дѣйствию перекиси водорода втеченіи ночи, обладалъ отношеніемъ

$$\text{CdO: Op} = 1: 0,76 \text{ } ^1).$$

Третичная обработка дала образчикъ состава:

CdO	въ грамм.	0,0423,	въ проц.	92,97
Op	—	0,0032,	—	<u>7,03</u>
				100

Отношеніе

$$\text{CdO: Op} = 73: 44 = 1: 0,60,$$

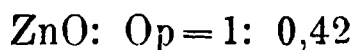
что отвѣчаетъ составу Cd_5O_8 .

Послѣдняя обработка вмѣсто увеличенія кислорода, какъ слѣдовало бы ожидать по аналогіи съ первыми тремя обработками, повлекла за собою уменьшеніе его.

Результатомъ первой обработки гидрата окиси цинка перекисью водорода было вещество, содержащее:

ZnO	въ грамм.	0,0525,	въ проц.	92,27
Op	—	0,0044,	—	<u>7,73</u>
				100.

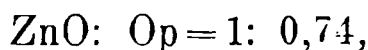
¹⁾ См. выше, стр. 19.



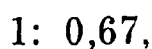
что почти отвѣчаетъ составу $\text{Zn}_2 \text{O}_3$.

Слѣдующая обработка дала результаты:

ZnO	въ грам.	0,0258,	въ проц.	87,16
Op	—	0,0038,	—	<u>12,84</u>
				100



что отвѣчаетъ составу $\text{Zn}_{10} \text{O}_{17}$. — вещество, въ отношеніи богатства кислорода, превосходящее образчики, анализируемые этимъ же путемъ Гассомъ. у котораго предѣльнымъ отношеніемъ составныхъ частей было

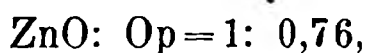


которое представлялъ образчикъ, полученный благодаря взаимодѣйствию перекиси водорода и гидрата окиси втеченіи двухъ дней ¹⁾.

Третичная послѣдовательная обработка дала образчикъ, результаты анализа коего слѣдующіе:

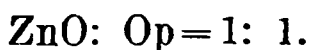
ZnO	въ грамм.	0,0365	въ проц.	87,12
Op	—	0,0054	—	<u>12,88</u>
				100

Дѣля, какъ и прежде, на частичные вѣса и беря отношеніе



что отвѣчаетъ составу $\text{Zn}_5 \text{O}_8$.

Такимъ образомъ, увеличеніе количества кислорода все продолжалось, приближаясь еще болѣе къ теоретическому отношенію, отвѣчающему соединенію ZnO_2 :



¹⁾ См. выше, стр. 19.

Слѣдующая обработка уже убавила количество дѣйствующаго кислорода подобно тому, какъ мы видѣли и при обработкѣ гидрата окиси кадмія

$$\begin{array}{r} \text{Zn O} — 87,71 \% \\ \text{Op} — 12,29 \% \\ \hline 100 \end{array}$$

что отвѣчаетъ отношенію

$$\text{ZnO: Op} = 1: 0,70.$$

Такимъ образомъ результаты, полученные для цинка при изслѣдованіи методомъ Гасса, были совершенно аналогичны полученнымъ уже результатамъ для кадмія.

Въ виду полученныхъ изъ сравненія фактовъ, методъ выпариванія является наиболѣе удобнымъ путемъ полученія перекисей указанныхъ металловъ кадмія и цинка. Методъ этотъ имѣетъ за собою два важныхъ преимущества: 1) Требуется мало времени для манипуляцій приготовленія, производя выпариваніе въ фарфоровыхъ чашкахъ на песчаной, а потомъ на водяной банѣ, и 2) что самое важное — реакція присоединенія дѣйствующаго кислорода перекиси идетъ при всякомъ содержаніи H_2O_2 въ растворѣ, между тѣмъ какъ при обыкновенной температурѣ, а тѣмъ болѣе при охлажденіи, для полученія перекисей кадмія и цинка необходимъ растворъ не ниже извѣстной концентраціи.

Установивши опытами достаточно твердо полученіе перекисей кадмія и цинка путемъ выпариванія раствора перекиси водорода съ гидратами окисей этихъ металловъ, я перейду теперь къ изученію свойствъ полученныхъ мною соединеній. Первоначально я изложу сравнительную энергію образованія новыхъ соединеній, далѣе дамъ детальное изслѣдованіе состава каждаго соединенія, и, наконецъ, приведу данныя, характеризующія ихъ прочность.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ ПРИСОЕДИНЕНІЯ ДѢЙСТВУЮЩАГО КИСЛОРОДА H_2O_2 КЪ ГИДРАТАМЪ ОКИСЕЙ КАДМІЯ, ЦИНКА И МАГНІЯ.

Доказавши фактъ полученія высшихъ степеней окисленія кадмія и цинка при разложеніи перекиси водорода нагрѣваніемъ, ближе всего было, для изученія сравнитель-

ной способности образованія этихъ соединеній, обратиться къ наблюденію количества кислорода перекиси, присоединяющагося при одинаковыхъ условіяхъ нагрѣванія къ гидратамъ окисей изучаемыхъ металловъ.

Свѣже-приготовленные гидраты окисей кадмія и цинка помѣщались въ длинныя стеклянныя трубки одинаковаго діаметра. Количество окисей бралось приблизительно одинаковое; болѣе точное его опредѣленіе не могло имѣть мѣста, ибо важно было взять свѣже осажденные и еще влажные гидраты. Гидраты окисей обливались количествомъ перекиси водорода, точно опредѣленнымъ путемъ титрованія ¹⁾. При всѣхъ поставленныхъ мною опытахъ съ цѣлью обнаружить взаимное отношеніе гидратовъ окисей къ перекиси водорода, бралось количество 5 к. с. раствора, содержащаго 0,1067 грамма H_2O_2 , ибо содержаніе перекиси водорода было 2,1345 граммъ въ 100 к. с. раствора.

Снаряженныя такимъ образомъ трубки помѣщались въ водяную ванну, нагрѣваемую паромъ кипятильника, при чемъ притокъ пара можно было регулировать нарочно для этой цѣли устроеннымъ краномъ ²⁾.

По истеченіи опредѣленнаго времени нагрѣваемая трубка вынималась изъ ванны, и содержимое ихъ переносилось на фильтръ. Промывныя воды собирались въ мѣрную колбу, и въ нихъ титрованіемъ опредѣлялось количество перекиси водорода, ушедшее на образованіе новаго соединенія. Осадокъ же растворялся въ H_2SO_4 и въ растворѣ титрованіемъ опредѣлялось количество H_2O_2 . Вычитая сумму опредѣленныхъ такимъ образомъ величинъ H_2O_2 изъ первоначальнаго количества взятой H_2O_2 , по остатку можно было судить о количествѣ перекиси водорода, разложившейся вслѣдствіе разрушительнаго дѣйствія нагрѣванія, а быть можетъ и каталитическаго дѣйствія введенныхъ гидратовъ окисей.

Такимъ образомъ поставлено было три опыта при различныхъ условіяхъ, при чемъ первый изъ нихъ, для сравненія, при обыкновенной температурѣ.

¹⁾ При этихъ опытахъ титръ $KMnO_4$ по перекиси водорода выражался числомъ 0,0029.

²⁾ Такія ванны употребляются обыкновенно въ физическихъ кабинетахъ для сравненія термометренныхъ шкалъ.

О П Ы Т Ъ I.

Температура ванны обыкновенная (16° — 17°C), время взаимодействія 24 часа.

		А.	В.	С.
		Количество H_2O_2 , ушедшее на образо- ваніе новаго соеди- ненія.	Количество H_2O_2 , оставшееся нераз- ложившимся.	Количество H_2O_2 , разложившееся въ слѣдствіе катали- тического дѣйствія.
$Cd(OH)_2$	Вѣс.	0,0928.	0.	0,0139.
+ H_2O_2 .	Проц.	86,98	0.	13,02.
$Zn(OH)_2$	Вѣс.	0,0725.	0,0072.	0,027.
+ H_2O_2 .	Проц.	68,2	6,7.	25,1.

О П Ы Т Ъ II

Нагрѣваніе ванны въ теченіи трехъ часовъ отъ 40°—60°C. Образование новаго соединенія цинка не замѣчено.

		А.	В.	С.
$Cd(OH)_2$	Вѣс.	0,0232.	0,0624.	0,0211.
+ H_2O_2 .	Проц.	21,8	58,4.	19,8.
$Zn(OH)_2$	Вѣс.	0.	0,0885.	0,0182.
+ H_2O_2 .	Проц.	0.	82,9.	17,1.

О П Ы Т Ъ III.

Нагрѣваніе въ теченіи того же времени отъ 60°—80°C.

		А.	В.	С.
$Cd(OH)_2$	Вѣс.	0,029.	0,0348.	0,0429.
+ H_2O_2 .	Проц.	27,2.	32,6.	40,2.
$Zn(OH)_2$	Вѣс.	0,0122.	0,0522.	0,0423.
+ H_2O_2 .	Проц.	11,4.	48,9.	39,7.

Для сравненія съ полученными результатами, я взялъ еще гидратъ окиси магнія и поставилъ его послѣдовательно въ тѣже условія, какъ гидраты окисей цинка и кадмія. Гидратъ окиси магнія при всѣхъ трехъ опытахъ не обнаружилъ никакого измѣненія. Отношеніе его къ разложенію перекиси водорода было таково:

	Количество неразложившейся перекиси.	Разложившейся от катал. дѣйствія.
I опытъ.	Грам. 0,0638 (59,7%).	0,0429 (40,3%)
II опытъ.	0,0319 (29,8%).	0,0743 (70,2%)
III опытъ.	0,0145 (13,5%).	0,0922 (86,5%)

Въ виду такого отношенія гидрата окиси магнія къ перекиси водорода интересно было поставить „*experimētum crucis*“ моему методу выпариванія. Гидратъ окиси магнія, послѣ выпариванія съ перекисью водорода, тщательно промытый и обработанный сѣрною кислотою, далъ реакцію на перекись водорода. При этомъ замѣчено было, что какой бы крѣпости не была перекись водорода, реакція на перекись водорода, по обработкѣ кислотою, была одинаково интенсивна. лишь бы только выпариваніе производилось до суха. Такой фактъ ставитъ совершенно прочно мое положеніе о наилучшемъ относительномъ дѣйствіи перекиси водорода при ея полномъ разрушеніи.

Изъ этихъ трехъ опытовъ очевидна ббольшая способность присоединенія дѣйствующаго кислорода перекиси въ гидрату окиси кадмія. Изъ нихъ видно также, что дѣйствіе перекиси водорода втеченіи сутокъ заставляеть болѣе дѣйствующаго кислорода присоединяться къ гидратамъ окисей изслѣдуемыхъ металловъ, чѣмъ нагрѣваніе перекиси водорода въ менѣе продолжительное время. Однако же, при повышеніи температуры, втеченіи одного и того же промежутка времени, перекись водорода дѣлается энергичнѣе,—такъ, сравнивая II и III опыты, видимъ, что въ то время, какъ при II опытѣ на образованіе высшей степени окисленія кадмія ушло 21,8 проц. взятой перекиси водорода, при III опытѣ, когда температура ванны до 80° С, перекиси водорода уже пошло 27,2 процента. Въ то время, какъ образованія новаго соединенія цинка при температурѣ отъ 40° до 60° не замѣчено, при температурѣ третьяго опыта (60°—80°) уже на образованіе его ушло 11,4 проц. всего количества взятой перекиси водорода. Чѣмъ выше темп-ра, тѣмъ, какъ замѣчено, перекись водорода болѣе способна разлагаться, и вмѣстѣ съ тѣмъ, какъ видимъ, увеличивается ея способность реагировать на гидраты окисей. Цифры третьяго столбца II и III опытовъ достаточно иллюстрируютъ усиливающееся постепенно разложеніе перекиси во-

дорода, которое будучи въ ходѣ прямо, такъ сказать, пропорціонально количеству присоединяющейся перекиси, идетъ при этомъ несравненно быстрѣе.

Сравнивая количества разложившейся перекиси водорода въ томъ случаѣ, когда она была въ условіяхъ взаимодѣйствія съ гидратомъ окиси кадмія, съ количествомъ ея, разложившейся при гидратѣ окиси цинка, видимъ, что какъ при II, такъ и III опытахъ, количества эти почти совпадаютъ, именно, при II опытѣ перекиси водорода находящейся съ гидратомъ окиси кадмія, разложилось 19,8 проц. взятаго количества и съ гидратомъ окиси цинка 17,1 проц.; при III опытѣ перекиси водорода разложилось: съ гидратомъ окиси кадмія 40,2 проц., съ гидратомъ окиси цинка—39,7 проц.

Еслибы гидраты окисей изслѣдуемыхъ металловъ, дѣйствуя разлагающимъ образомъ на перекись водорода, увеличивали бы съ температурою эту способность, то числа для гидратовъ окисей кадмія и цинка, полученные при высшей температурѣ 60°—80°, отличались бы отъ чиселъ, полученныхъ при температурѣ 40°—60°. Опытъ говоритъ противное; мало того, такъ какъ самыя числа, при каждомъ отдѣльномъ опытѣ, мало отличаются другъ отъ друга, можно сказать, что катализирующее дѣйствіе гидратовъ окисей кадмія и цинка, если оно и существуетъ, то почти одинаково.

Такимъ образомъ, изъ поставленныхъ опытовъ можно вывести слѣдующія заключенія:

1) Гидратъ окиси кадмія болѣе способенъ присоединять къ себѣ кислородъ, чѣмъ гидратъ окиси цинка, а тѣмъ болѣе гидратъ окиси магнія. Слѣдовательно, вліяніе атомныхъ вѣсовъ, такое же, какъ и въ группѣ Ca, Sr и Ba, гдѣ окись послѣдняго болѣе всего способна къ образованію перекиси.

2) Количество присоединяющагося кислорода идетъ быстро увеличиваясь при повышеніи температуры или, что то же, по мѣрѣ разложенія перекиси водорода.

3) Разлагающее дѣйствіе гидратовъ окисей кадмія и цинка на перекись водорода измѣняется съ повышеніемъ температуры сходно, т. е. это дѣйствіе, если и существуетъ, одинаково, или почти одинаково для гидратовъ окисей обоихъ металловъ, и потому

4) Увеличивающееся разложеніе перекиси водорода съ

повышеніемъ температуры можно считать исключительно обязаннымъ дѣйствию теплоты.

СОСТАВЪ ВЫСШЕЙ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНІЯ КАДМІЯ.

Вещество, употреблявшееся для анализа, было приготовлено методомъ выпариванія раствора H_2O_2 съ гидратомъ окиси кадмія. Послѣдній получался изъ металлическаго кадмія, первоначально переведеннаго въ азотнокислый кадмій и затѣмъ осажденнаго избыткомъ ѣдкаго кали. По внѣшнему виду гидратъ окиси кадмія представлялъ мелко зернистую массу. При обработкѣ гидрата окиси перекисью водорода по методу выпариванія зернистость какъ бы увеличивалась, и масса являлась во влажномъ видѣ интенсивно окрашенной въ желтый цвѣтъ. При высушиваніи желтизна значительно ослабѣвала, но желтый оттѣнокъ сохранялся даже много мѣсяцевъ, по видимому, нисколько не измѣняя своей интенсивности.

Приготовленное для анализа вещество, прожатое въ бумагѣ, снималось съ фильтра и высушивалось сначала при обыкновенной температурѣ подѣ эксикаторомъ надъ сѣрною кислотой, а затѣмъ, когда это нужно было, переносилось для сушенія на водяную или воздушную баню. Считая, что присоединенная перекись водорода надѣло разрушается при 100° , я высушивалъ анализируемые мною образцы при температурѣ до 100°C , что служило мнѣ полной гарантіей того, что вещество, подвергнутое моему изслѣдованію, не содержитъ перекиси водорода, какъ-бы гидратной примѣси ¹⁾.

¹⁾ Основаніемъ для такой увѣренности служило слѣдующее соображеніе. Естественно считать, что соединеніе $\text{BaO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ представляется наиболѣе прочнымъ изъ всего ряда подобныхъ соединеній. Но BaH_2O_2 въ присутствіи воды разрушается вполне уже при 60° по опытамъ Шене. (Шене. Loco cit, стр. 108). По показанію того же автора «соединеніе BaH_2O_2 , если оно разлагается при температурахъ, не прерывающихъ 100° , по улетучиваніи всей воды, оставляетъ порошокъ, окрашенный слегка въ красноватый цвѣтъ и содержащій нѣсколько больше кислорода, чѣмъ соотвѣтствуетъ формулѣ BaO_2 ; но остающійся такимъ образомъ порошокъ теря-

Преслѣдуя ту основную цѣль, чтобы опредѣленіе всѣхъ составныхъ частей (безводной окиси, воды, углекислоты ¹⁾, дѣйствующаго кислорода) получаемыхъ соединений производилось прямымъ путемъ, я прибѣгнулъ къ слѣдующему методу: анализируемое вещество помещалось въ прямой трубкѣ съ діаметромъ средняго размѣра, длиною около четверти, почти въ срединѣ которой выдувался шарикъ, заключающій въ себѣ вещество, всыпаемое въ него изъ специально устроенной длинной и тонкой трубочки. Шариковая трубка съ одной стороны непосредственно соединялась съ газометромъ, наполненнымъ кислородомъ ²⁾, съ другой стороны трубка помощью пробки соединялась съ обыкновенными хлорокальціевою трубкою и кали-аппаратомъ, употребляемыми при органическихъ анализахъ. Всѣ шариковой трубки, до и послѣ прокаливанія на газовой горѣлкѣ, давалъ количество безводной окиси. Хлорокальціевая трубка и кали-аппаратъ служили для опредѣленія воды и углекислоты. Количество дѣйствующаго кислорода я опредѣлялъ не по разности, а отдѣльнымъ опытомъ—путемъ титрованія новой навѣски изслѣдуемаго вещества.

Данныя, получаемыя такимъ путемъ, легко могли быть проверяемы, ибо, при перечисленіи на процентное содержаніе каждой составной части въ данномъ образцѣ, въ суммѣ должны давать 100, допуская колебаніе до 1 процента въ виду сложности манипуляцій.

Указаннымъ выше путемъ я анализировалъ четыре образца, сообразно четыремъ послѣдовательнымъ обработкамъ

еть при высшей температурѣ этотъ излишекъ кислорода, а вмѣстѣ съ тѣмъ и окрашиваніе». (стр. 111).

Если температура 100° является критическою для наиболѣе прочнаго соединенія, то для всѣхъ прочихъ—тѣмъ болѣе.

¹⁾ Присутствіе CdCO_3 обуславливалось какъ тѣмъ, что для приготовления $\text{Cd}(\text{OH})_2$ брался продажный KNO_3 въ палочкахъ, никогда не свободный вполне отъ CO_2 , а также вслѣдствіе способности KNO_3 и $\text{Cd}(\text{OH})_2$ притягивать CO_2 . Относительно этой способности $\text{Cd}(\text{OH})_2$ мы имѣемъ указаніе еще у Тенара (Thénard. *Traité de chimie etc.*, sixième édition, tom. II, Paris 1834. p. 291).

²⁾ Для того, чтобы избѣгнуть даже слѣдовъ углекислоты и воды, къ обыкновенному сушильно-очистительному аппарату присоединялось нѣсколько вульфовыхъ склянокъ, наполненныхъ KOH и H_2SO_4 .

гидрата окиси кадмія перекисью водорода методомъ вы-
париванія.

А) Вещество, полученное результатомъ первичной об-
работки интенсивно окрашено въ желтый цвѣтъ. Тщатель-
но прожатое и высушенное на воздушной банѣ до постоян-
го вѣса, оно было подвергнуто анализу.

АНАЛИЗЪ I.

	Навѣска	0,5412	—	въ проц.
	H ₂ O	0,0270	—	4,08.
	CO ₂	0,0367	—	6,77.
При титрованіи раствора 0,1753 гр. вещества было употреблено 6 к. с. KMnO ₄ ¹⁾ , откуда — — —	CdO	0,4582	—	84,66.
	Op		—	4,63
				<u>101,04</u>

АНАЛИЗЪ II.

	Навѣска	0,4112	—	въ проц.
	H ₂ O	0,0217	—	5,27.
	CO ₂	0,0295	—	7,17.
При титрованіи раствора 0,2758 гр. вещества было употреблено 8,75 к. с. KMnO ₄ откуда — — —	CdO	0,3447	—	83,82.
	Op		—	4,30
				<u>100,56</u>

Въ среднемъ изъ двухъ анализовъ получаемъ количе-
ства составныхъ частей

CdO	—	84,24.
Op	—	4,46.
CO ₂	—	6,97.
H ₂ O	—	5,12.
		<u>100,79</u>

В) Вещество, полученное вторичною обработкою, окра-
шено въ желтый цвѣтъ менѣе интенсивно, высушиваніе въ
условіяхъ перваго образца. Результаты анализа слѣдующіе:

¹⁾ При всѣхъ этихъ опредѣленіяхъ титръ на перекись водо-
рода выражался числомъ 0,00288.

	Навѣска	0,3864	—	въ проц.
	H ₂ O	0,0212	—	5,48.
	CO ₂	0,0250	—	6,47.
При титрованіи раствора 0,2476 гр. вещества было употреблено 7,5 к. с. KMnO ₄ откуда — — —	CdO	0,3259	—	84,34.
	Op		—	4,10
				<u>100,40</u>

С) Вещество, полученное третьей обработкою, окрашено, подобно образцу первичной обработки, въ интенсивно желтый цвѣтъ; оно, безъ прожиманія въ бумагѣ, было высушено подъ эксикаторомъ и затѣмъ перенесено на воздушную баню, гдѣ сушилось при температурѣ близъ 100° до тѣхъ поръ, пока не замѣчено было нѣкотораго увеличенія вѣса при двухъ послѣдовательныхъ взвѣшиваніяхъ, благодаря постепенному переходу CdO въ CdCO₃. Результаты анализа были слѣдующіе:

	Навѣска	0,5725	—	въ проц.
	H ₂ O	0,0281	—	4,90.
	CO ₂	0,0287	—	5,01.
При титрованіи раствора 0,2203 гр. вещества было употреблено 8,25 к. с. KMnO ₄ , откуда — — —	CdO	0,4846	—	84,64.
	Op		—	5,07.
				<u>99,62.</u>

Д) Вещество, полученное результатомъ четвертой послѣдовательной обработки даже менѣе окрашено, чѣмъ вещество вторичной обработки. Сушеніе, въ условіяхъ образца предыдущей обработки. Результаты анализа получены слѣдующіе:

	Навѣска	0,4632	—	въ проц.
	H ₂ O	0,0242	—	5,22.
	CO ₂	0,0387	—	8,35.
При титрованіи раствора 0,2937 гр. вещества было употреблено 9 к. с. KMnO ₄ откуда — — —	CdO	0,3840	—	82,90.
	Op.		—	4,15.
				<u>100,62,</u>

Во всѣхъ четырехъ образцахъ, полученныхъ послѣдовательными обработками, количество углекислаго кадмія различно. Чтобы сдѣлать результаты сравнимыми, а вмѣстѣ съ тѣмъ и дать формулу состава полученнаго соединенія, я долженъ исключить углекислый кадмій. Результаты, полученные послѣ исключенія, я представляю въ слѣдующей таб-

лицъ, при чемъ полученное содержаніе составныхъ частей: перечислено на 100:

		CdO.	Op.	H ₂ O.	Сумма.
Продукты последовател. обработокъ:	I. ¹⁾	86,98.	6,06.	6,96.	100
	II.	87,24.	5,46.	7,30.	100
	III.	87,42.	6,33.	6,25.	100
	IV.	86,22.	6,10.	7,68.	100

Сопоставленіе это показываетъ, что колебаніе въ содержаніи составныхъ частей веществъ, полученныхъ при разныхъ условіяхъ, было сравнительно въ узкихъ предѣлахъ. Въ виду опредѣленія углекислаго кадмія по вѣсу выдѣлившейся углекислоты, можно бы было ожидать даже большаго расхожденія. количество углекислаго кадмія во всѣхъ образцахъ, изслѣдованныхъ мною, подвергалось значительнымъ колебаніямъ, представляя слѣдующія процентныя количества въ продуктахъ разныхъ обработокъ:

- I. — 27,24.
- II. — 25,29.
- III. — 19,58.
- IV. — 32,64.

Колебанія въ составѣ обусловливаются не только переменными количествами углекислаго кадмія, но и самымъ методомъ опредѣленія, требующимъ весьма большой тщательности. Въ самомъ дѣлѣ, употребляя для прокаливанія навѣску около 0,5 грамма, видимъ, что количество углекислоты около 0,04 грамма. Ошибка при взвѣшиваніи на миллиграммъ уже влечетъ за собою ошибку около 0,2 проц. CO₂ и при переводеніи на углекислый кадмій

$$\frac{0,2 \cdot 43}{11} = 0,79,$$

почти доходящую до процента.

Можно бы избѣгнуть отчасти этого, беря для анализа большее количество испытуемаго вещества, однако, въ этомъ случаѣ, самое прокаливаніе значительно затруднялось бы и, благодаря трудности манипуляцій, могла произойти еще болѣе значительная ошибка.

¹⁾ Среднее изъ двухъ опредѣленій.

Беря среднее изъ приведенныхъ результатовъ для ис-
ключенія съ одной стороны, ошибокъ опредѣленія, а съ дру-
гой — случайностей, могущихъ нѣсколько измѣнять истинный
составъ соединенія, имѣемъ:

CdO	—	86,96.
Op.	—	5,99.
H ₂ O	—	7,05.

Дѣля на частичные вѣса и беря отношеніе, получаемъ:

$$\text{CdO} : \text{Op} : \text{H}_2\text{O} = 68 : 39 : 37 = 1 : 0,54 : 0,57.$$

Такое взаимное отношеніе составныхъ частей, прини-
мая во вниманіе ошибку наблюденія, даетъ формулу соста-
ва полученнаго мною соединенія $\text{CdO}_2 \cdot \text{Cd}(\text{OH})_2$, т. е. сое-
диненія, въ которомъ частица перекиси связана съ части-
цей гидрата окиси. Дѣйствительно, сравнивая процентное со-
держаніе составныхъ частей соединенія типа $\text{CdO}_2 \cdot \text{Cd}(\text{OH})_2$,
даваемое теоріей, съ полученнымъ результатомъ анализа,
имѣемъ довольно близкія числа:

		Теорія	Найдено
(CdO) ₂	— 256 —	88,27%	— 86,96%
Op	— 16 —	5,52%	— 5,99%
H ₂ O	— 18 —	6,21%	— 7,05%
	290	100,00	100,00

Такъ какъ составъ этотъ отвѣчаетъ препаратамъ, при-
готовленнымъ въ различныхъ случаяхъ. то можно сказать,
что полученное вещество вполнѣ опредѣленнаго характера,
при томъ кислородъ перекиси водорода тѣсно связанъ съ
окисью кадмія, ибо образцы, подвергнутые анализу, были
высушены до 100°, температуры, при которой существованіе
перекиси водорода въ видѣ гидратнаго соединенія невозможно
въ виду вышеуказанныхъ соображеній.

Такимъ образомъ, анализъ полученнаго мною соедине-
нія обнаружилъ существованіе особаго вида двойныхъ оки-
сей состава $\text{MO}_2 \cdot \text{M}(\text{OH})_2$, въ которыхъ на двѣ частицы оки-
си приходится лишь половинное количество дѣйствующаго
кислорода сравнительно съ чистыми перекисями типа MO_2 .

Оставалось указать, не получается ли изъ гидрата оки-
си кадмія, при дѣйствіи перекиси водорода, соединенія, от-

вѣчающаго состава MO_2 , т. е. составу чистыхъ перекисей. Быть можетъ оно, полученное вначалѣ, затѣмъ разлагается до соединенія типа $\text{MO}_2\text{M}(\text{OH})_2$ благодаря сушенію при возвышенной температурѣ, которое, по необходимости, пришлось ввести для устраненія возраженія Гмелина. Имѣя въ виду подобное соображеніе, я, получивши тѣмъ же методомъ выпариванія перекись кадмія, тщательно промывъ и высушивъ только подъ эксикаторомъ, по возможности, вскорѣ по полученіи подвергалъ анализу. При высушиваніи я не добивался достигнуть постояннаго вѣса, ибо для этого потребовалось бы много времени, при томъ же количество воды мало меня интересовало въ данномъ случаѣ. Для того, чтобы предупредить вліяніе свѣта во время сушенія, вещество тщательно закрывалось, и съ этой стороны разложенія произойти не могло.

Привожу результаты двухъ анализовъ приготовленнаго и высушеннаго указаннымъ способомъ вещества:

АНАЛИЗЪ I.

	Навѣска 0,4018	— въ проц.
	CdO 0,3062	— 76,20.
	H ₂ O 0,0584	— 14,53.
При титрованіи раствора 0,3984 гр. вещества было употреблено 2,4 к. с. KMnO_4 откуда — — —	CO ₂ 0,0200	— 4,97.
	Op —	— 4,09.
		<u>99,79.</u>

Исключая количество окиси кадмія, отвѣчающее углекислому кадмію (14,45 проц.) и переводя остальные количества на 100, имѣемъ:

CdO	—	76,84
Op	—	5,09
H ₂ O	—	18,07
		<u>100,00</u>

откуда, по раздѣленіи на частичные вѣса, получимъ отношеніе:

$$\text{CdO: Op: H}_2\text{O} = 61: 31: 100 = 1: 0,50: 1,64.$$

Отношеніе это, какъ и прежде, отвѣчаетъ составу CdO_2 , $\text{Cd}(\text{OH})_2 + n\text{H}_2\text{O}$.

АНАЛИЗЪ II.

Результаты II анализа были слѣдующіе:

	Навѣска 0,3842	—	въ проц.
	CdO 0,3027	—	78,78.
	H ₂ O 0,0344	—	8,95.
При титрованіи раствора 0,3540 гр.	CO ₂ 0,0350	—	9,11.
вещества было употреблено 2,1 к. с.	Op —	—	3,88.
KMnO ₄ откуда ¹⁾ , — — —			<hr/> 100,72.

Исключая количество окиси, приходящейся на углекислый кадмій, изъ общаго процентнаго содержанія составныхъ частей и остатокъ перевода на 100, получимъ

CdO	—	80,31
Op	—	5,94
H ₂ O	—	13,75,
		<hr/> 100,00.

откуда, по раздѣленіи на частичные вѣса, получимъ отношеніе.

$$\text{CdO:Op:H}_2\text{O} = 62:37:76 = 0,9:0,5:1,2.$$

При неизмѣнности отношенія CdO къ Op количество воды было отлично, какъ и слѣд. ожидать.

Результатомъ приведенныхъ изслѣдованій является установленнымъ фактъ постоянства отношенія CdO къ дѣйствующему кислороду, какъ при обыкновенной температурѣ такъ и нагрѣваніи, равно и при обработкѣ растворомъ H₂O₂ различной концентраціи, фактъ, доказывающій опредѣленный характеръ полученнаго вещества, какъ химическаго соединенія.

Послѣ такого заключенія выступилъ на очередь, въ виду состава полученнаго соединенія MO₂M(OH)₂, новый вопросъ, нельзя ли изъ этого соединенія выдѣлить M(OH)₂ какимъ либо химическимъ путемъ.

¹⁾ Титръ по перекиси водорода дается числомъ 0,00278, полученнымъ передъ анализомъ.

Такъ какъ гидратъ окиси кадмія и его углекислая соль растворимы въ амміакѣ, то весьма важно было изучить отношеніе послѣдняго къ полученному соединенію. Для этого вещество указаннаго состава $\text{CdO}_2 \cdot \text{Cd}(\text{OH})_2 + n\text{H}_2\text{O}$ свѣже приготовленное и только промытое, но не высушенное, обливалось амміакомъ и такъ оставлялось на сутки въ условіяхъ взаимодѣйствія. Затѣмъ осадокъ промывался, по возможности скоро высушивался и анализировался, какъ въ предъидущихъ случаяхъ.

	Навѣска 0,4108 гр. въ проц.
	CdO 0,3023 гр.—73,58.
	H ₂ O 0,0677 гр.—16,47.
При титрованіи раствора 0,3530 гр. вещества было употреблено 11,1 к. с. KMnO_4 , откуда — — —	CO ₂ 0,0248 гр.— 6,03.
	Op — — 4,12.
	100,20.

Исключая количество углекислаго кадмія и переводя на 100 количества остальныхъ частей, получаемъ:

CdO—73,14.
Op — 5,36.
H ₂ O—21,50.
100,00.

Отсюда

$$\text{CdO}:\text{Op}:\text{H}_2\text{O} = 57:33:119 = 1:0,57:2,$$

что отвѣчаетъ составу



Такимъ образомъ, составъ вещества и послѣ обработки амміакомъ получился такимъ же, какъ и раньше, исключая содержанія воды. Послѣднее различіе, разумѣется, объясняется тѣмъ, что вещество не было достаточно просушено, такъ какъ необходимо было, для цѣлей поставленнаго изслѣдованія, по возможности скоро, по осажденіи, произвести опредѣленіе состава.

СОСТАВЪ ВЫСШЕЙ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНІЯ ЦИНКА.

Анализируемое вещество получено было мною обработкою гидрата окиси цинка перекисью водорода также методомъ

последовательныхъ выпариваній. Гидратъ окиси цинка былъ полученъ осажденіемъ ѣдкимъ кали изъ сѣрнокислой соли. При обработкѣ перекисью водорода гидратъ окиси терялъ свой порошковатый видъ и какъ бы сливался въ сплошную массу, имѣя при концѣ выпариванія видъ густыхъ сливокъ.

Обработавши гидратъ окиси цинка перекисью водорода, по методу выпариванія, последовательно четыре раза, я пытался произвести анализъ по тому же методу, какъ и анализъ перекиси кадмія, предполагая, что гидратъ окиси кадмія можетъ содержать углекислоту. Она дѣйствительно оказалась, но въ несравненно меньшемъ количествѣ, чѣмъ при $\text{CdO}_2, \text{Cd}(\text{OH})_2$. Кромѣ того, при анализѣ цинковаго соединенія я встрѣтился съ такою особенностью, вслѣдствіе которой оказалось затруднительнымъ опредѣленіе H_2O и CO_2 безъ нѣкоторыхъ предосторожностей. Причина этому была та, что въ моментъ разложенія цинковое соединеніе, и при осторожномъ, постепенномъ нагрѣваніи, сильно распыляется и можетъ даже быть унесено въ хлоро-кальціевую трубку. Вслѣдствіе этого, несмотря на всѣ предосторожности, при четырехъ попыткахъ произвести анализъ, имѣ одинъ разъ только удалось избѣжать распыленія и то, надо думать, благодаря только малому количеству взятаго для анализа вещества ¹⁾.

Для предупрежденія распыленія при прокаливаніи я обратился къ разьединенію частицъ цинковаго соединенія при помощи посторонняго индифферентнаго вещества, для чего мною взяты были тщательно прокаленный азбестъ и введенъ въ шариковую трубку. Встряхиваніемъ и вращеніемъ вещество распредѣлялось, по возможности, на бо́льшей поверхности азбеста и, кромѣ того, на случай могущаго произойти распыленія, на пути выдѣленія CO_2 и H_2O клались азбестовые гыжи. Распыливанія въ этомъ случаѣ болѣе не замѣчались.

Для рѣшенія вопроса о высшей степени окисленія цинка, есть ли она типа MO_2 или же типа $\text{M}(\text{OH})_2$, достаточно

¹⁾ При малой же навѣскѣ (до 0,3 гр.), вліяніе ошибки въ 1 миллигр. при взвѣшиваніи произведетъ ошибку:

$$\frac{0,001.100}{0,3} = \frac{1}{3} \text{ проц.}$$

было изучить составъ этого соединенія возможно скоро по полученіи, въ условіяхъ наименьшаго разложенія, если такое имѣетъ мѣсто. Въ виду этого, продуктъ четырехъ послѣдовательныхъ обработокъ, прожатый въ шведской бумагѣ и высушенный только подъ эксикаторомъ, былъ подвергнутъ двумъ анализамъ.

I анализъ.

	Навѣска 0,2626.—Проц.
	ZnO 0,2125—80,92
	H ₂ O 0,0289—11,00
При титрованіи раствора 0,2354 гр. вещества было употреблено 12,5 куб. с. KMnO ₄ ¹⁾ , откуда — — — — —	CO ₂ 0,0050— 1,90.
	Op — 6,95
	<u>100,77.</u>

II анализъ.

	Навѣска 0,2225—Проц.
	Zn O 0,1809—81,30
	H ₂ O 0,0248—11,14.
При титрованіи раствора 0,2019 гр. вещества было употреблено 11,00 к. с. KMnO ₄ , откуда — — — — —	CO ₂ 0,0025— 1,12.
	Op — 7,13
	<u>100,69.</u>

Совпадающіе результаты для количествъ ZnO, H₂O, Op заставляютъ особенно отмѣчать разицу въ CO₂. Беря изъ двухъ анализовъ среднее, чтобы по возможности компенсировать ошибку, получаемъ

Zn O—81,11.
H ₂ O—11,07.
Op — 7,04.
CO ₂ — 1,51.
<u>100,73.</u>

Исключая изъ количества составныхъ частей количество окиси (2,78%), отвѣчающее углекислому цинку (4,29%) и переводя остальные показанія на 100, получаемъ:

¹⁾ Титръ, отвѣчающій времени анализа, данъ былъ по пере-киси водорода числомъ 0,00278.

Zn O	—	81,22
H ₂ O	—	11,48
Op	—	7,30
		100,00

откуда, дѣля на частичные вѣса, получаемъ отношеніе

$$\text{Zn O} : \text{Op} : \text{H}_2\text{O} = 100 : 46 : 63 = 1 : 0,46 : 0,63,$$

которое, принимая во вниманіе погрѣшности наблюденія, отвѣчаетъ составу



гдѣ n нѣкоторое дробное число, обусловленное сушеніемъ.

Такимъ образомъ и для цинка мы видимъ при дѣйствіи на гидратъ его перекисью водорода образованіе соединенія того же типа $\text{MO}_2 \cdot \text{M(OH)}_2$, что мы имѣли для кадмія.

Изученіе состава высшей степени третьяго аналога цинкъ—магніевой группы за недостаткомъ времени, которымъ я располагалъ, мнѣ пришлось отложить.

ПРОЧНОСТЬ ПЕРЕКИСЕЙ КАДМІЯ И ЦИНКА.

Прочность полученныхъ мною соединеній я изслѣдовалъ такимъ образомъ: изслѣдуемое вещество подвергалось нагрѣванію на воздушной банѣ втеченіе опредѣленнаго времени и при извѣстной температурѣ. Затѣмъ брались двѣ навѣски и опредѣлялось: прокачиваніемъ одной—количество окиси металла, титрованіемъ другой—количество дѣйствующаго кислорода въ анализируемомъ образцѣ.

Чтобы сдѣлать результаты сравнимыми, полученные числа переводились на процентное содержаніе.

А.

(I) Изъ послѣдняго анализа вещества, полученнаго при обыкновенной температурѣ, видно, что на 78,78 частей окиси Cd приходилось 3,88 части дѣйствующаго кислорода. Переводя полученные числа на 100, имѣемъ соотвѣтствующія количества безводной окиси и кислорода перекиси при обыкновенной температурѣ.

Числа эти

CdO	—	95,31.
Op	—	4,69.
		100,00.

(II) Втеченіе двухъ часовъ вещество нагрѣвалось отъ 100° до 120°, 0,4332 граммъ его при прокаливаніи дали 0,3670 CdO₂; 0,5830 грамма при титрованіи потребовали для раскисленія 16,25 к. с. KMnO₄ ¹⁾, откуда

относ. кол., перечисляя на 100	
CdO	84,71 — 95,88
Op	3,64 — 4,12
	88,35 — 100,00.

(III) Вещество нагрѣвалось втеченіи трехъ часовъ выше 120°, преимущественно 135° — 145°, не заходя далѣе этого предѣла. Въ нижнихъ слояхъ вещества, помещеннаго на часовое стекло, замѣтно было уже побуреніе гидрата перекиси—первое указаніе на переходъ въ безводную окись кадмія, которая интенсивно бураго цвѣта.

0,9602 грамма вещества послѣ прокаливанія доли 0,8106 грамма CdO; 0,598 грам. при титрованіи требовали 15,00 к. с. KMnO₄, откуда

относ. кол., перечисляя на 100	
CdO	84,42 — 96,60
Op	2,98 — 3,40
	87,40 — 100,00.

При 160° все количество взятой перекиси кадмія начало переходить въ бурый цвѣтъ и въ предѣлахъ 160°—170°, при нагрѣваніи втеченіе полчаса, приняло однообразную окраску безводной окиси. Все таки, обработанное кислотою, вещество это дало съ хромовою смѣсью довольно явственно выраженную реакцію перекиси водорода.

¹⁾ Титръ при всѣхъ этихъ опредѣленіяхъ дается числомъ 0,00278.

В.

(I) Для образчика перекиси цинка анализированного послѣ сушенія при обыкновенной температурѣ, на основаніи послѣдняго полнаго анализа, въ среднемъ изъ двухъ приведенныхъ выше опредѣленій, имѣли

относ. кол., перечисляя на 100

ZnO—81,30	—	91,94
Op — 7,13	—	8,06
<u>88,43</u>		<u>100,00</u>

(II) Перекись цинка, нагрѣваемая втеченіе двухъ часовъ отъ 100°—120°, дала слѣдующіе результаты анализа:

0,2506 грамма вещества послѣ прокаливанія дали 0,2022 грамма ZnO; 0,1998 грамма при титрованіи потребовали 8,25 к. с. KMnO₄, откуда

относ. кол., перечисляя на 100

ZnO—80,68	—	93,73
Op — 5,40	—	6,27
<u>86,08</u>		<u>100,00</u>

(III) Послѣ тр-хчасоваго нагрѣванія выше 120°, преимущественно 135°—145°, не заходя далѣ этого предѣла, при анализѣ вещества получены слѣдующіе результаты:

0,6424 грамма вещества, послѣ прокаливанія, дали 0,5292 грамма ZnO; 0,5588 гр. при титрованіи требовали 15,75 к. с. KMnO₄, откуда

относ. кол., перечисляя на 100

ZnO—82,37	—	95,71
Op — 3,69	—	4,29
<u>86,06</u>		<u>100,00</u>

Перекись цинка давала весьма хорошую реакцію на перекись водорода и послѣ получасоваго нагрѣванія въ предѣлахъ 160°—170°. Во внѣшнемъ видѣ ея измѣненія не происходило и только около 178° она приняла какъ бы сѣроватый оттѣнокъ и реакція на перекись водорода сдѣлалась значительно слабѣе.

Для удобства сравнения представляю въ видѣ слѣдующей таблицы полученные данныя для сравнительной прочности обѣихъ перекисей, при чемъ каждый разъ взято отношеніе $MO:Op$ по раздѣленіи на частичные вѣса, и количество MO принято за единицу.

	Отношеніе при обыкновенной температурѣ.	При нагреваніи отъ 100° — 120° втеч. 2 часовъ.	При нагреваніи отъ 120° — 145° втеч. 3 часовъ.
$CdO:Op$	1:0,40	1:0,34	1:0,28
$ZnO:Op$	1:0,46	1:0,33	1:0,23

Изъ приведенной таблицы видно, что разлагаемость перекисей цинка и кадмія является почти одинаковою.

Достаточная прочность этихъ соединеній доказываетъ еще разъ вполне опредѣленный характеръ соединеній типа $MO, M(OH)_2$.

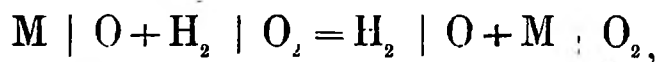
ЗАКЛЮЧЕНІЕ.

Изложенныя данныя несомнѣнно доказываютъ способность цинка и кадмія давать кромѣ окисей еще высшія кислородныя соединенія — неполныя перекиси. Особенность такого рода, именно неполное насыщеніе кислородомъ, въ сравненіи съ чистыми перекисями типа MO_2 , можетъ найти себѣ, какъ мнѣ кажется, довольно удовлетворительное объясненіе въ свойствахъ вообще кислородныхъ соединеній состава MO_2 .

Характеръ окисей химическихъ элементовъ опредѣляется ихъ типомъ, т. е. содержаніемъ кислорода. Окиси типа MO_2 обладаютъ ангидриднымъ характеромъ, какъ CO_2, SiO_2 , и др., поэтому можно ожидать того же и для нашихъ перекисей, конечно, въ слабѣйшей степени, какъ переходныхъ къ нейтральнымъ перекисямъ щелочныхъ, земель: Ba, Sr и Ca . Такимъ образомъ, переходомъ отъ ангидридовъ MO_2 къ безразличнымъ BaO_2, SrO_2, CaO_2 и могутъ служить изслѣдованныя нами перекиси, извѣстныя только въ формѣ двойныхъ соляныхъ соединеній подобно тому, какъ это имѣетъ мѣсто для непрочныхъ ангидридовъ, MnO_2 и Mn_2O_7 , дающихъ, однако, прочныя соли: $K_2MnO_4, KMnO_4$.

Копечнымъ вопросомъ при изученіи всякаго химическаго превращенія является представленіе о механизмѣ самаго явленія. По отношенію къ описаннымъ здѣсь соединеніямъ пред-

ставляется сдѣлать выводъ о ходѣ образованія перекисей Cd и Zn, т. е. рѣшить, какого рода реакція имѣетъ при этомъ мѣсто: есть ли это реакція двойнаго обмѣна, которую можно выразить уравненіемъ

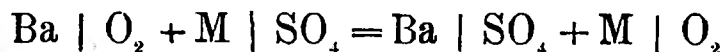


или же это реакція прямого присоединенія кислорода перекиси водорода къ гидрату окиси металла.

Изъ того установленнаго факта, что при разложеніи перекиси водорода образованіе перекисей кадмія и цинка идетъ несравненно энергичнѣе, естественнѣе объяснить эту реакцію непосредственнымъ присоединеніемъ кислорода, выдѣляющагося при разложеніи перекиси водорода.

Для возможнаго рѣшенія вопроса я счелъ нужнымъ поставить соотвѣтственные опыты, при которыхъ бы возможно было образованіе перекисей указанныхъ металловъ лишь реакціей двойнаго обмѣна. Въ случаѣ полученія перекисей кадмія и цинка въ такихъ условіяхъ взаимодѣйствія, объясненіе образованія перекисей простымъ присоединеніемъ дѣйствующаго кислорода должно быть отвергнуто.

Я бралъ сѣрнокислыя соли изслѣдуемыхъ металловъ и растворъ ихъ ставилъ въ условіе взаимодѣйствія съ перекисью барія, имѣя въ виду предполагаемый ходъ реакціи двойнаго обмѣна



Такъ какъ $BaSO_4$, равно и ожидаемое соединеніе MO_2 , оба нерастворимы въ водѣ, то для хода этой реакціи, для полнаго превращенія BaO_2 въ сѣрнокислую соль, требовалось весьма продолжительное время. При моихъ опытахъ испытуемая вещества были поставлены въ условія взаимодѣйствія на 3—4 мѣсяца въ темномъ мѣстѣ при обыкновенной температурѣ. Результатъ былъ полученъ такого рода, что нерастворимый въ водѣ осадокъ, тщательно промытый, при обработкѣ соляною кислотою далъ растворъ, въ которомъ не было обнаружено, съ одной стороны, присутствія барія, а съ другой—перекиси водорода. Первый фактъ убѣждалъ въ томъ, что вся перекись барія перешла въ сѣрнокислую соль, а отсутствіе перекиси водорода доказывало отсутствіе MO_2 , которая при раствореніи кислотою должна была дать

перекись водорода. При сѣрпокислой соли цинка, приведенной во взаимодействіе съ перекисью барія, возможно было еще выдѣлять перекись цинка еслибы таковая получилась, амміакомъ, такъ какъ она въ немъ растворима, но и такого рода проба также доказала отсутствіе образованія перекиси цинка.

Такимъ образомъ, предположеніе, что полученныя мною перекиси суть результатъ двойнаго обмѣна, должно быть отвергнуто и необходимо принять такое объясненіе, что образованіе перекисей есть результатъ реакціи прямаго присоединенія дѣйствующаго кислорода перекиси водорода къ гидратамъ окисей кадмія и цинка ¹⁾).

На основаніи всего вышеизложеннаго можно сдѣлать такимъ образомъ слѣдующіе выводы:

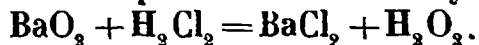
1) Металлы кадмій и цинкъ, при дѣйстви на гидраты окисей ихъ перекисью водорода, даютъ прочныя перекиси типа $MO_2 \cdot M(OH)_2$, существенно отличающія въ этомъ отношеніи отъ металловъ кальція, стронція и барія, дающихъ въ аналогичныхъ условіяхъ перекиси типа MO_2 .

2) Образованіе новыхъ соединеній кадмія и цинка указаннаго типа идетъ несравненно энергичнѣе въ условіяхъ разложенія перекиси водорода; поэтому

3) Образованіе этихъ соединеній должно разсматривать какъ результатъ реакціи присоединенія выдѣляющагося (*in statu nascendi*) кислорода.

Работа эта произведена въ химической лабораторіи Казанскаго Университета, въ отдѣленіи профессора Ф. М. Флавицкаго.

¹⁾ Самая реакція полученія перекиси водорода изъ перекиси Ва, весьма вѣроятно, есть также реакція прямаго присоединенія дѣйствующаго кислорода перекиси барія къ водѣ. Дѣйствительно, обыкновенно эта реакція представляется слѣдующимъ образомъ



На самомъ же дѣлѣ, перекись никогда не получается при обработкѣ BaO_2 крѣпкою кислотою, но всегда въ присутствіи значительнаго количества воды, и образованіе перекиси водорода можетъ быть объяснено тѣмъ, что выдѣлившійся кислородъ перекиси барія присоединяется непосредственно къ водѣ.

ПОДАРО
ПОДАШЕНО

10 000 =

Оглавленіе.

Часть историческая	<i>Стр.</i>
Введеніе	3
Приготовленіе перекиси водорода	5
Стущеніе перекиси водорода	9
Опредѣленіе перекиси водорода	12
Свойства перекиси водорода	13
Дѣйствіе перекиси водорода на соединеніе двухатомныхъ металловъ.	17
Собственныя изслѣдованія.	
Приготовленіе и опредѣленіе перекиси водорода	22
Дѣйствіе перекиси водорода на окиси металловъ кадмія и цинка.	27
Сравнительная способность присоединенія дѣйствующаго кислорода	
H_2O_2 къ гидратамъ окисей кадмія, цинка и магнія.	34
Составъ высшей степени окисленія кадмія	39
Составъ высшей степени окисленія цинка	47
Прочность перекисей кадмія и цинка	50
Заключеніе	53

