

ВЪ ПАМЯТЬ

50-ти лѣтъ ученой дѣятельности

Николая Николаевича

БЕКЕТОВА

(1853—1903).

1. О нѣкоторыхъ новыхъ случаяхъ химическаго сочетанія и общія замѣчанія объ этихъ явленіяхъ. (1853).
2. Изслѣдованія надъ явленіями вытѣсненія однихъ элементовъ другими. (1865).
3. О взаимномъ обмѣнѣ галоидныхъ солей въ расплавленномъ состояніи. (1903).
4. Списокъ научныхъ работъ.

Изданіе Общества Физико-химическихъ Наукъ при
ИМПЕРАТОРСКОМЪ Харьковскомъ Университетѣ.

ХАРЬКОВЪ.

Типографія Адольфа Дарре, Московская, 19.

1904.

Печатаніе и выходъ въ свѣтъ разрѣшается на основаніи § 19 уст. Общества
Физико-Химическихъ Наукъ при Императорскомъ Харьковскомъ Университетѣ.
15 Января 1904 года. Предсѣдатель Общества проф. *П. Осиповъ*.

Возникновеніе и жизнь того ученаго Общества, которое предприняло изданіе нѣкоторыхъ трудовъ Николая Николаевича Бекетова, неразрывно и тѣсно связано съ его именемъ. Въ 1870 г., вмѣстѣ съ другими своими товарищами, Николай Николаевичъ, тогда еще профессоръ Харьковскаго Университета, возбудилъ ходатайство объ учрежденіи Общества Опытныхъ Наукъ съ двумя секціями—Физико-химическою и Медицинскою. Нѣсколько замедлившееся утвержденіе устава этого новаго ученаго Общества состоялось осенью 1872 г.

19 Декабря этого года Физико-химическая Секція имѣла первое свое засѣданіе. Съ тѣхъ поръ и вплоть до перехода въ Академію наукъ, Николай Николаевичъ безсмѣнно состоялъ предсѣдателемъ Секціи и былъ однимъ изъ самыхъ дѣятельныхъ членовъ ея.

Въ 1893 г. исполнилось 40 лѣтъ ученой дѣятельности Николая Николаевича; Секція пожелала увѣковѣчить это событіе учрежденіемъ преміи имени академика Н. Н. Бекетова, что ей и удалось исполнить.

Съ того же 1893 г. Секція преобразовалась въ Общество Физико-Химическихъ Наукъ. Желая нынѣ ознаменовать полу-вѣковой юбилей своего почетнаго члена, Общество Физико-Химическихъ Наукъ предприняло предлагаемое изданіе. Общество при этомъ имѣло въ виду также, что изданіе, сопоставляющее взгляды крупнаго ученаго на разстояніи 50 лѣтъ, кромѣ спеціальнаго должно представить и общій интересъ.

О НѢКОТОРЫХЪ НОВЫХЪ СЛУЧАЯХЪ
ХИМИЧЕСКАГО СОЧЕТАНІЯ

И

ОБЩІЯ ЗАМѢЧАНІЯ ОБЪ ЭТИХЪ ЯВЛЕНІЯХЪ.

Н. Бекетова.



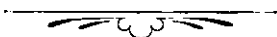
Представлено во 2-е отдѣленіе физико-математическаго
факультета С.-Петербургскаго університета

для полученія

СТЕПЕНИ МАГИСТРА ХИМІИ.



Перепечатана съ изданія 1853 года.





Тип. А. Давро.

Н. Н. Бекетовъ—проф. Харьковскаго Университета. 1856 г.

Явленія сочетанія, Substitutions par résidus (Gerhardt), Pa-
arung, представляютъ самыя ясныя реакціи и, обнимая большую
часть дѣйствій органическихъ веществъ другъ на друга, даютъ
возможность усложнять эти соединенія; потому онѣ болѣе дру-
гихъ изслѣдованы учеными.

Желая ближе познакомиться съ этими явленіями и, если
можно, содѣйствовать развитію этого ученія, я предпринялъ рядъ
изслѣдованій, какъ практическихъ, такъ и теоретическихъ, въ
этомъ направленіи.

Дѣйствіе нѣкоторыхъ соединеній съ этой точки зрѣнія не
было еще изучено, какъ напр., фосфористаго водорода, PH_3 ; ана-
логія его съ амміакомъ, который такъ легко входитъ въ сочета-
нія, даетъ право думать, что и онъ можетъ представлять подоб-
ныя явленія; и потому я счелъ не бесполезнымъ рѣшить это
опытомъ. Дѣйствіе альдегида и ацетона было также предметомъ
моихъ изслѣдованій, которыя, однако, еще не привели меня къ
рѣшительнымъ результатамъ.

Наконецъ, я производилъ нѣкоторыя уже извѣстныя соче-
танія при другихъ химическихъ условіяхъ.

Въ общей части моихъ изслѣдованій я имѣлъ цѣлью дойти
до болѣе опредѣленнаго понятія объ этихъ явленіяхъ и показать
ихъ настоящую аналогію съ другими химическими явленіями.

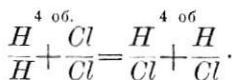
Нѣкоторыя общія замѣчанія о явленіяхъ сочетанія.

Многія соединенія, образованіе которыхъ относятся къ явленіямъ этого рода, какъ-то: сложные эфиры, амиды и т. п. — были давно извѣстны химикамъ (уксусный эфиръ былъ извѣстенъ Шееле, а первый амидъ — щавелевой кислоты — былъ открытъ Дюма въ 1829 году), но они не были соединены въ общую группу по аналогіи ихъ химическаго происхожденія, которое объяснялось различно для различныхъ соединеній. Особенность и общность этихъ явленій первый подмѣтилъ Жераръ при образованіи двойныхъ кислотъ, которымъ онъ тогда (1849 г.) предложилъ¹⁾ названіе *acides copulés*, сочетанныхъ кислотъ, принятое тотчасъ Берцелиусомъ; но понятіе сочетанія (*accouplement*) относили только къ образованію этихъ кислотъ. Наконецъ, Жераръ, основываясь на болѣе точныхъ аналогіяхъ, соединилъ образованіе сложныхъ эфировъ, амидовъ, сочетанныхъ кислотъ и т. п. въ одинъ общій классъ явленій, связавъ ихъ двумя законами — *основности* (*loi de basicité*) и *остатковъ* (*loi des résidus*), — и такимъ образомъ положилъ основаніе ученію о явленіяхъ сочетанія, которое изложилъ въ своемъ классическомъ сочиненіи *Précis de chimie organique* 1844—45, гдѣ онъ эти явленія называетъ также замѣщеніемъ остатками (*substitution par résidus*). Онъ и послѣ развивалъ это ученіе въ разныхъ мемуарахъ, такъ наприм., въ общей съ Лораномъ статьѣ — *Sur les anilides et les acides amidés*²⁾; также въ издавав-

¹⁾ Ann. ch. Ph., t. LXXII.

²⁾ Ann. ch. Ph. 3. 1848, t. XXI.

момъ ими отчетъ о химическихъ работахъ онъ еще въ 1851 году¹⁾ помѣстилъ общую съ Шанселемъ статью—*Sur la basicité des acides*. Жераръ опредѣляетъ эти явленія слѣдующимъ образомъ: два соединенія, дѣйствуя другъ на друга, выделяютъ элементы воды (въ нѣкоторыхъ случаяхъ соляную кислоту и др.), а остатки соединяются или сочетаются; если же, при другихъ обстоятельствахъ, къ продукту сочетанія присоединятся выделившіеся элементы, то возстановляются опять первоначальныя соединенія. Это опредѣленіе, какъ очень хорошо замѣчаетъ Штрекеръ²⁾, слишкомъ обще, такъ что подъ него подходит всякое двойное разложеніе, и въ такомъ случаѣ всѣ соли нужно также называть сочетанными соединеніями; далѣе, впрочемъ, мы увидимъ, какая дѣйствительно аналогія существуетъ между этими явленіями. Наконецъ, это опредѣленіе не отдѣляетъ сочетанія отъ метаметического замѣщенія; впрочемъ, и самъ Жераръ не отдѣляетъ ихъ совершенно, что уже видно по его названію *substitution par résidus*. Какъ видно, онъ въ этомъ случаѣ основывается только на симметріи реакціи, въ чемъ, какъ мы далѣе увидимъ, только и заключается сходство между ними; но замѣтимъ, что большая часть химическихъ явленій, даже многіе случаи прямого соединенія разсматриваются учеными какъ двойныя разложенія или замѣщенія, такъ напр., соединеніе хлора съ водородомъ выражаютъ, и весьма основательно³⁾, такъ:



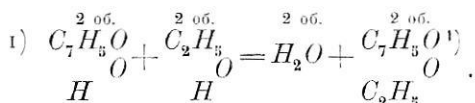
¹⁾ Comptes Rendus des tr. dech. par Laurent, Gerhardt et Chancel. 1851.

²⁾ Ann. ch. Phr. 1848, B. 48, S. 47.

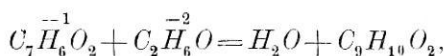
³⁾ Это мнѣніе приобретаетъ большую вѣроятность вслѣдствіе опытовъ Гг. Фавра и Зильберманна (Inst 1848), которые показали, что при соединеніи освѣтленнаго хлора съ водородомъ отдѣляется болѣе теплорода, нежели при соединеніи хлора, не подвергавшагося дѣйствію солнечныхъ лучей; это они объясняютъ тѣмъ, что соединенію Cl_2 съ H_2 предшествуетъ какъ бы разложеніе хлора, которое именно производится свѣтомъ.

II, вообще, всѣ реакціи, при которыхъ не измѣняются объемы, суть двойныя разложенія, что, какъ мы въ послѣдствіи увидимъ, имѣетъ мѣсто и при сочетаніяхъ даже для жидкаго состоянія. Указавъ на аналогію всѣхъ этихъ химическихъ явленій, какъ двойныхъ разложеній съ точки зрѣнія симметріи реакцій, постараемся дать болѣе точное понятіе о явленіяхъ сочетанія.

Чтобы опредѣлить ихъ химическій характеръ, обратимъ прежде всего вниманіе на дѣйствующіе, т. е. перемѣщающіеся во время сочетанія элементы; для этого рассмотримъ подробно, какія могутъ происходить реакціи въ разныхъ случаяхъ сочетанія. Для примѣра возьмемъ образованіе бензойнаго эфира, которое можетъ происходить четырьмя различными способами: самый простой— непосредственнымъ дѣйствіемъ бензойной кислоты на спиртъ:

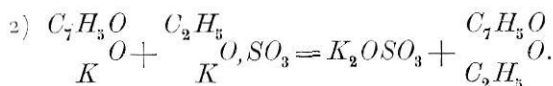


Жераръ выражаетъ это слѣдующимъ уравненіемъ:

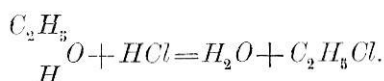


означающимъ, что бензойная кислота дѣйствуетъ (*est actif*) электроотрицательнымъ элементомъ, выдѣляя кислородъ, а спиртъ отдаетъ положительный элементъ $2H$; онъ вообще разсматриваетъ такимъ образомъ всѣ сочетанія съ выдѣленіемъ воды, выражая это общимъ уравненіемъ: $\overset{-O}{a} + \overset{-H_2}{b} = H_2O + y$. Здѣсь опытъ не можетъ показать, дѣйствительно ли реакція такъ происходитъ, но другіе случаи образованія эфировъ могутъ дать намъ возможность рѣшить этотъ вопросъ. Разберемъ взаимное дѣйствіе сѣрновинной и бензойной солей калия:

¹⁾ Мы употребляемъ правильное обозначеніе Жерара (въ 2 об.), основанное по преимуществу на законахъ сочетаній, составляющихъ предметъ этого разсужденія и безъ помощи котораго ихъ невозможно выразить; это одно могло заставить насъ изображать реакціи формулами, не принятыми еще большинствомъ ученыхъ.

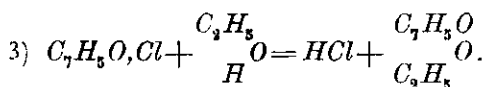


Тутъ самая реакція показываесть, откуда выдѣляются $2H$, замѣ-
щенные здѣсь $2K$, и въ то же время опредѣляется химическое
значеніе этого водорода, заключающееся, именно, въ его замѣсти-
мости металломъ и въ томъ, что онъ выдѣляется при дѣйстви
соляной кислоты въ реакціи, которая чрезвычайно сближаетъ
образованіе галоидныхъ эфировъ съ явленіями сочетанія:

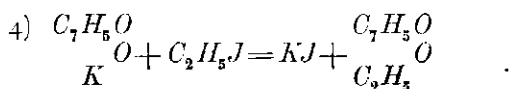


Въ разбираемомъ нами случаѣ не видно только, откуда берется чет-
вертый эквивалентъ кислорода сѣрнокислой соли; вѣроятноже, что
изъ сѣрновинной соли, какъ соединенія болѣе электроотрица-
тельнаго характера, тогда какъ въ первомъ случаѣ, по той же
причинѣ, онъ, вѣроятно, выдѣлялся изъ бензойной группы. Но
замѣтимъ, что органическіе остатки C_7H_5O и C_2H_5 въ обоихъ
случаяхъ постоянны, только 1 экв. кислорода присоединяется то
съ однимъ, то съ другимъ. Впрочемъ, это не измѣняетъ хими-
ческаго значенія его, потому что O спирта равнозначущъ съ однимъ
изъ экв. кислорода бензойной кислоты: оба они встрѣчаются при
дѣйстви пятихлористаго фосфора, который не трогаесть другого
экв. O бензойной кислоты. Какъ видимъ, они играютъ ту же
роль и при сочетаніи, потому-то мы выразили эту аналогію въ
нашихъ формулахъ, отдѣливъ одинъ экв. O въ обоихъ соедине-
ніяхъ; они же показываютъ аналогію типа этихъ соединенийъ съ
типомъ воды—аналогію, которую Жераръ такъ хорошо провелъ
черезъ цѣлые ряды спиртовъ и кислотъ.

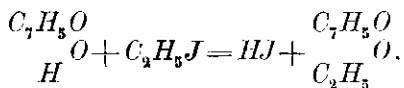
Наконецъ, разберемъ еще два случая образованія сложныхъ
эфировъ, которые еще лучше разясняютъ намъ эту реакцію. Самый
обыкновенный изъ нихъ встрѣчается при дѣйстви хлористаго
бензоила на спиртъ:



Тутъ реакція имѣетъ только одно выраженіе, остатки $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}$ и C_2H_5 все тѣ же; второй эквив. кислорода берется отъ спирта. Но я уже замѣтилъ, что все равно, отъ какой бы группы онъ не брался, химическое значеніе его въ обоихъ случаяхъ должно быть одно и то же. Чтобы вполне въ этомъ убѣдиться, я сдѣлалъ слѣдующіе опыты: нагрѣвалъ въ закрытыхъ трубкахъ смѣсь бензойно-кислаго кали съ іодистымъ этиломъ, а въ другой смѣсь того же эфира просто съ бензойной кислотой; при этомъ должна была произойти реакція, подобная 3-му случаю, но мѣста выдѣляющихся элементовъ и, слѣдовательно, относительная роль органическихъ соединений, здѣсь должны быть обратныя, а продуктъ тотъ же. И, дѣйствительно, результатъ опыта съ бензойной солью оправдалъ мои предположенія: образовался бензойный эфиръ съ выдѣленіемъ іодистаго калия. Но другой опытъ былъ нерѣшителенъ—реакція слѣд.:



или по аналогіи



Во второмъ опытѣ дѣйствующія средства слабѣе, и потому его труднѣе было вызвать, чтобы произвести реакцію; это насъ убѣждаетъ, между прочимъ, въ томъ, что сочетанія происходятъ преимущественно на счетъ средства выдѣляющихся элементовъ, тогда какъ средство органическихъ остатковъ играетъ второстепенную роль. Эту послѣднюю мысль уже высказалъ Митчерлихъ въ своей статьѣ о средствахъ химическихъ соединений ¹⁾, гдѣ онъ

¹⁾ An. ch. Ph. t. 3. 1840. Berz. Résumé des travaux de ch. et de phys. pour l'ан 1841.

говорить, что образованіе сложныхъ эфировъ не происходитъ отъ взаимнаго сродства спирта и кислоты, какъ при дѣйствіи основанія на кислоту; но, къ несчастію, онъ замѣняетъ его каталитическимъ дѣйствіемъ электро-отрицательнаго тѣла. Берцелиусъ выполнѣ раздѣлялъ его мнѣніе. Мы видѣли, что эту силу можно просто замѣнить взаимнымъ сродствомъ выделяющихся элементовъ.

Опредѣливъ химическое значеніе этихъ элементовъ, намъ легко будетъ предвидѣть всѣ случаи сочетанія и самый характеръ этого явленія. Разобранныя нами реакціи уже позволили отчасти опредѣлить это значеніе, которое мы выразили въ формулахъ, но мнѣніе наше можетъ еще показаться произвольнымъ; теперь же мы увидимъ, что оно оправдывается и отношеніемъ химическихъ свойствъ дѣйствующихъ соединений и продукта, выполнѣ соотвѣтствуя настоящему выраженію закона *основности*, предложеннаго лѣтъ 12 тому назадъ Жераромъ, но требующимъ при настоящемъ состояніи науки нѣкоторыхъ измѣненій.

Извѣстно, что онъ изображаетъ этотъ законъ слѣдующимъ уравненіемъ: $a + b - 1 = Z$, т. е. основность (Z) продукта сочетанія равна суммѣ основностей ($a + b$) сочетающихся соединений $- 1$. Но этотъ законъ примѣнимъ только къ нѣкоторымъ частнымъ случаямъ, преимущественно къ сочетанію нейтральныхъ или основныхъ тѣлъ съ кислотами. Въ нашемъ примѣрѣ (1 сл.) это уравненіе имѣетъ слѣдующее значеніе по Жерару: $0 + 1 - 1 = 0$, т. е. сочетание спирта, основность котораго $= 0$, съ одноосновой кислотой даетъ нейтральный продуктъ. Штреккеръ замѣчаетъ въ своей статьѣ о сочетанныхъ соединеніяхъ, на которую мы уже ссылались, что этотъ законъ непримѣнимъ къ нѣкоторымъ случаямъ сочетанія кислотъ, и потому предлагаетъ его измѣнить въ слѣдующій:

$a + b - \frac{n}{2} = Z$, гдѣ n есть число эквив. выделяющейся воды;

¹⁾ Въ примѣненіи къ формуламъ Жерара этотъ законъ слѣдуетъ писать просто: $a + b - n = Z$, потому что, гдѣ выделяется по обыкновеннымъ формуламъ 2 экв. воды, тамъ обозначеніе Жерара показываетъ 1 экв.

эта формула, дѣйствительно, общнѣ и опредѣленнѣ, потому что третій членъ $\frac{n}{2}$ имѣетъ не случайное или эмпирическое значеніе, какъ у Жерара, а опредѣленное и притомъ въ прямой зависимости отъ реакціи, но въ этомъ только и состоитъ ея преимущество, существенной же разницы въ примѣненіи, какъ полагаетъ Штреккеръ, нѣтъ никакой: во-первыхъ, въ большей части случаевъ выдѣляется 1 экв. воды по обозначенію Жерара, а по обыкновенной 2, слѣдовательно, $\frac{n}{2}$ въ этихъ случаяхъ = 1. Тамъ же, гдѣ выдѣляется, по Жерару, 2 экв. воды, т. е. гдѣ 3-й членъ = 2, что всегда бываетъ при сочетаніи двуосновныхъ кислотъ, то по этимъ же формуламъ постепенно сочетаются 2 экв. нейтральнаго тѣла, напримѣръ, спирта, и потому нужно 2 раза вычитать 3-й членъ, слѣдовательно, и въ этихъ случаяхъ, къ которымъ законъ Жерара, по мнѣнію Штреккера, будто бы, не примѣнимъ, они имѣютъ то же значеніе, какъ это и объяснилъ знаменитый французскій химикъ въ своемъ журналѣ ¹⁾ въ отвѣтъ на статью германскаго ученаго.

Но мы сейчасъ увидимъ, что есть много случаевъ, къ которымъ ни то, ни другое выраженіе закона основности непримѣнимо.

Въ прошломъ году Жераръ открылъ общій способъ образованія безводныхъ кислотъ (ангидридовъ) посредствомъ сочетанія двухъ экв. одноосновныхъ кислотъ, одинакихъ или различныхъ, такимъ образомъ онъ произвелъ бензойную, уксуснобензойную и т. п. Кіюцца въ томъ же году увеличилъ число этихъ соединений; примѣняя къ этому случаю законъ основности Жерара, получимъ: $1 + 1 - 1 = 1$, ^{укс. в. бенз. к.} уксусно-бензойный ангидридъ. Формула Штреккера $a + b - \frac{n}{2} = Z$, гдѣ $\frac{n}{2} = 1$ даетъ то же самое. Слѣдовательно, по обоимъ выраженіямъ, въ продуктѣ должна получиться одноосновная кислота, тогда какъ на самомъ дѣлѣ получается тѣло, совершенно нейтральное, которое

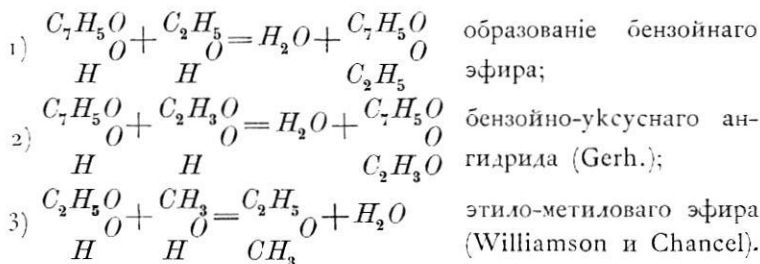
¹⁾ Comptes rendus, 1850.

только, принявъ опять элементы воды, распадается на 2 экв. кислоты; этого результата ожидать, разумѣется, и самъ Жераръ, по своимъ понятіямъ о кислотахъ, но законъ-то его выражалъ другое. Приведемъ еще случай: Вилліамсонъ и Шансель открыли оба въ 1850 году общій случай сочетанія 2-хъ спиртовъ, частное примѣненіе котораго, когда оба экв. спирта одинаковы, есть образованіе такъ называемыхъ простыхъ эфировъ; къ этому сочетанію законы г.г. Жерара и Штреккера опять не примѣнимы, потому что сумма основности = нулю, слѣдовательно, должна получиться ничего не выражающая отрицательная величина. Итакъ, вотъ три случая сочетанія равно общихъ: сочетаніе одноосновныхъ кислотъ со спиртами, этихъ же кислотъ между собою, и наконецъ, сочетанія 2-хъ спиртовъ; и изъ всѣхъ этихъ 3-хъ случаевъ, изъ которыхъ каждый можетъ произвести столько же сочетанныхъ соединений, только къ первому, т. е. къ сочетанію кислотъ со спиртами, законы Жерара и Штреккера примѣнимы. Итакъ, мы имѣли полное право сказать вначалѣ, что этотъ законъ есть выраженіе только частнаго и именно этого случая сочетанія.

Но отчего же могло произойти такое противорѣчіе въ правилѣ, высказанномъ при томъ Жераромъ, проницательная логика котораго дала столь раціональное направленіе химическимъ изслѣдованіямъ, которое уже привело его изслѣдователей къ блистательнымъ результатамъ? Замѣтимъ, однако, въ пользу закона Жерара, что, въ то время какъ онъ его предложилъ (12 лѣтъ тому назадъ), извѣстныя явленія сочетанія ограничивались сложными эфирами, винными кислотами, амидами, къ которымъ онъ совершенно примѣнимъ, — слѣдовательно, онъ удовлетворялъ настоящимъ требованіямъ науки; но теперь, особенно въ послѣдніе годы, столько прибавилось въ науку новыхъ и самыхъ разнообразныхъ случаевъ сочетанія, что явилась потребность выразить ихъ болѣе общимъ, и точнымъ закономъ.

Необщность закона Жерара зависитъ, по нашему мнѣнію, отъ того, что онъ не основанъ на химической причинѣ явленій сочетаній и основности: французскій ученый не обратилъ при

этомъ вниманія на химическое значеніе дѣйствующихъ элементовъ. Въ разобраннымъ нами примѣрѣ мы имѣли въ виду указать на это значеніе, выразивъ его формулами, смыслъ которыхъ тогда же отчасти объяснили; примѣнимъ ихъ теперь къ сравненію реакцій упомянутыхъ трехъ случаевъ сочетанія, т. е. сочетанія кислотъ между собою, кислотъ со спиртами и спиртовъ между собою:



Мы здѣсь выразили, что реакція во всѣхъ трехъ случаяхъ одна и та же; это, кажется, самое вѣроятное предположеніе; видъ же этой реакціи мы уже опредѣлили при разборкѣ перваго случая.

Замѣтимъ, что продукты всѣхъ трехъ реакцій, соединенія нейтральныя и при томъ такія, которыя уже не могутъ безъ разложенія вступить въ дальнѣйшія сочетанія. Это послѣднее обстоятельство для насъ самое важное: химическую причину его мы видимъ въ томъ, что дѣйствующія соединенія выдѣлили при сочетаніи весь тотъ водородъ, *химическое значеніе котораго обуславливаетъ эти явленія*. Мы это выразили въ формулахъ, написавъ этотъ водородъ отдѣльно, хотя лучше было бы, по нашему мнѣнію, выразить это просто какимъ-нибудь знакомъ, какъ наприм., для спирта $C_2H_{(5^m+1^n)}O$, потому что тогда эта формула нисколько бы

не напоминала такъ называемыхъ раціональныхъ формулъ, которыми многіе химики выражаютъ расположеніе элементовъ, чего мы не имѣли претензіи представить. Мы хотѣли только сказать этимъ, что изъ 6-ти экв. водорода 5 экв. имѣютъ другое химическое значеніе (*m*) (мы далѣе будемъ имѣть случай говорить и объ этомъ значеніи), нежели шестой (*n*); но, не желая теперь же вводить новое химическое означеніе, мы это выразили обыкновенными

формулами. Впрочемъ, мы совсѣмъ произвольно распредѣлили такимъ образомъ различное значеніе водорода въ этихъ соединеніяхъ; большинство химиковъ, основываясь на разныхъ реакціяхъ, отдѣляютъ въ нихъ 1 экв. водорода отъ другихъ. Берцеліусъ, Либихъ и ихъ школы давно уже отдѣляютъ въ нихъ элементы воды, что, какъ намъ кажется, приблизительно выражаетъ химическое значеніе этихъ двухъ элементовъ, и наши взгляды отличаются главное тѣмъ, что мы не идемъ далѣе этого значенія, не входя въ предположеніе о предсуществованіи воды въ упомянутыхъ соединеніяхъ. Жераръ недавно, для выраженія аналогіи этихъ соединеній съ типомъ воды, представилъ ихъ именно тѣми формулами, которыя мы у него заимствовали для изображенія реакцій сочетанія; далѣе мы увидимъ, въ чемъ, однако, иногда наши взгляды различны. Чтобы опредѣлить химическое значеніе этого водорода, напомнимъ, что во всѣхъ этихъ соединеніяхъ онъ болѣе или менѣе легко замѣщается металломъ; такъ напримѣръ, въ поташномъ спиртѣ $C_2H_5O_K$, который послужилъ Вилліамсону и Шанселю доказать настоящую теорію эфиризаціи и открыть такимъ образомъ цѣлый рядъ двуспиртныхъ эфировъ; этотъ же водородъ, вмѣстѣ съ однимъ эквив. кислорода, вступаетъ въ двойное разложеніе съ соляной кислотой при образованіи галоидныхъ эфировъ, какъ мы объ этомъ уже упоминали; такъ, вообще можно сказать, что этотъ водородъ съ соотвѣтствующимъ ему амфиднымъ элементомъ сохранили отчасти въ этихъ соединеніяхъ то химическое значеніе, которое они имѣли въ минеральныхъ, какъ напримѣръ: въ водѣ кислотахъ, соляхъ и т. д.

Явленія сочетанія, какъ мы видѣли, суть также двойныя разложенія и происходятъ именно на счетъ этихъ, такъ сказать, минеральныхъ элементовъ ¹⁾, присутствіе которыхъ въ органическихъ

¹⁾ Остальные, находящіеся подъ непосредственнымъ химическимъ вліяніемъ углерода, можно назвать органическими. Намъ кажется, что углеродъ, соединяясь съ водородомъ, даетъ ему совсѣмъ другое химическое значеніе (по преимуществу металентическое), нежели то, которое онъ имѣетъ въ соединеніи съ амфидными и галоидными тѣлами, гдѣ онъ играетъ роль металла.

соединенійхъ только и даетъ имъ возможность сочетаться: безъ нихъ это явленіе не можетъ происходить. При сочетаніяхъ въ большей части случаевъ выдѣляется вода (выдѣленіе соляной кислоты и т. д. есть только частный случай, который при томъ можно всегда свести, какъ мы далѣе увидимъ, на нормальный или болѣе общій, съ выдѣленіемъ воды) и водородъ ея $2H$ берется изъ обоихъ соединеній, электро-отрицательный же элементъ (O или S фра)—то изъ одной, то изъ другой. Поэтому, изъ всѣхъ элементовъ, химическое значеніе которыхъ обуславливаетъ эти явленія, на него слѣдуетъ обратить главное вниманіе для точнаго выраженія этихъ явленій; его, по справедливости, можно назвать *водородомъ сочетанія*, такъ какъ здѣсь только это значеніе его намъ и нужно выразить.

Такимъ образомъ, мы логически пришли къ тому, что эгогъ-то водородъ и слѣдуетъ ввести въ *общее уравненіе сочетанія*, котораго законъ *основности*, какъ мы далѣе увидимъ, есть только частное значеніе. Переимѣнивъ такимъ образомъ въ уравненіи Жерара (ангебранческая форма котораго, выражающая число участвующихъ соединеній, останется та же) значеніе членовъ, получимъ: $aH + bH - cH = zH$ или болѣе простое и общепримѣнимое уравненіе: $a + b - c = z$, гдѣ коэффиціенты или члены a и b выражаютъ число экв. водорода сочетанія или замѣщающаго его метала въ двухъ сочетающихся соединеніяхъ, c экв., выдѣляющагося въ видѣ воды, соляной кислоты или соли, водорода или метала, а Z —число оставшихся элементовъ сочетанія въ копулированномъ соединеніи. Для одно-водородныхъ тѣлъ, какъ въ нашихъ примѣрахъ, a и b равны 1-цѣ, $c = 2$ (выражая выдѣленіе одного экв. воды), а $Z = 0$, и значитъ, что копулированное соединеніе не можетъ болѣе сочетаться. Если бы одно изъ тѣлъ было двухъ или трехъ-водородное, какъ наприм., анилинъ и амміакъ и сочеталось съ однимъ $b = 1$, то Z будетъ равно въ первомъ случаѣ 1, а во второмъ 2, что значитъ, что продуктъ этихъ сочетаній, наприм., хогъ этиланилинъ, можетъ вступать еще въ одно сочетаніе, или для амміака получившійся, наприм., этиламинъ можетъ еще вступить въ два сочетанія; слѣдовательно, наше уравненіе выражаетъ число возможныхъ

сочетаній или, какъ мы это назовемъ, — *степень сочетанія*; по-моему, спирты и одноосновныя кислоты имѣютъ только одну степень сочетанія, анилинъ, этиламинъ и т. п. и всѣ двуосновныя кислоты (также сахаръ, что, кажется, видно изъ новыхъ изслѣдованій Штреккера, обсужденныхъ Лораномъ, о распаденіи дубильной кислоты на сахаръ и орѣшковую кислоту) имѣютъ двѣ, амміакъ и трехосновныя кислоты, какъ наприм. камфорная, имѣютъ три степени сочетанія и т. д.

Вотъ самое главное и общее значеніе нашего уравненія: выражать степени сочетанія. Для тѣхъ же соединений, гдѣ водородъ сочетанія играетъ роль настоящаго металлическаго элемента, т. е. вступаетъ въ двойныя соляныя разложенія, какъ это бываетъ для всѣхъ кислотъ, *степень сочетанія* совпадаетъ съ основностью, и тогда наше уравненіе выражаетъ въ одно время оба эти свойства. Такъ напр., въ примѣненіи къ сочетанію двухъ кислотъ (третій случай) члены уравненія $a + b - c = Z$ выражаютъ основность соединений; но для большей точности въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ сочетаются кислоты съ нейтральными или основными тѣлами, надъ соотвѣтствующими кислотѣ можно поставить знакъ, хотъ — и такъ, какъ при выдѣленіи воды, водородъ берется поровну изъ обоихъ соединений, то отрицательный членъ C долженъ выражать сумму водорода двухъ нѣсколько различныхъ значеній, почему его нужно замѣнить $\frac{C + C}{2}$; впрочемъ, это необходимо только въ тѣхъ случаяхъ, когда a или b , или оба вмѣстѣ содержатъ болѣе 1 экв. водорода, чтобы членъ Z выразилъ основность продукта, въ такомъ случаѣ и его нужно замѣнить суммой $\bar{Z} + Z$. Такъ напр., уравненіе сочетанія амміака съ щавелевой кислотой будетъ:

$$\bar{a} + b - \left(\frac{\bar{c} + c}{2} \right) = Z + \bar{Z} \quad \text{или} \quad \overset{\text{щ. к. ам.}}{2} + 3 - (\bar{1} + 1) = \bar{1} + 2,$$

оксаминовая кислота. Оно означаетъ, что продуктъ есть одноосновная кислота, которая можетъ сочетаться еще съ однимъ экв. амміака или другого соединенія, а остатокъ амміака въ ней

сохранилъ еще 2 степени сочетанія, что и дѣйствительно справедливо, потому что оксаминовой кислотѣ соответствуетъ такая же кислота биэтиламина (полученная Гофманомъ), которая имѣетъ одну степень сочетанія, а сама кислота поэтому = только $\bar{1}$; наконецъ на счетъ этого водорода (1) оксаминовая кислота образуетъ съ другимъ экв. амміака оксамидъ, котораго образованіе выразится:

$$a + 2b - \left(\frac{c+e}{2} \right) = \bar{Z} + Z \text{ или } 2 + 2 \cdot 3 - (2 + 2) = 4,$$

или лучше 2.2.

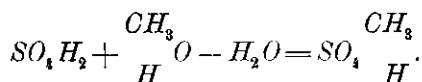
Въ случаѣ же одноводородныхъ соединений эти знаки можно выпустить, потому что весь водородъ сочетанія и, слѣдов., основности выдѣляются; такъ, уравненіе образованія эфировъ одноосновныхъ кислотъ будетъ просто:

$$\bar{a} = b - c = Z, \text{ гдѣ } a \text{ и } b \text{ равны единицѣ, } c = 2, \text{ а } Z = 0.$$

Посмотримъ примѣненіе нашего уравненія къ нѣкоторымъ частнымъ случаямъ. Мы уже убѣдились въ его справедливости относительно сочетанія одноосновн. кислотъ между собою, со спиртами и этихъ соедин. между собою, погому начнемъ теперь съ двуосновныхъ кислотъ:

А) сочетаніе сѣрной кислоты съ метиловымъ спиртомъ; $\bar{a} = \bar{2}$; $b = 1$. Первая степень; образованіе сѣрнометиловой кислоты ($c = \bar{2}$), слѣдовательно,

$$\bar{2} + 1 - 2^1) = \bar{1}$$



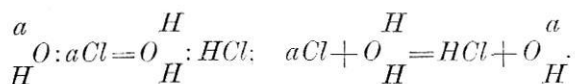
Вторая степень; образованіе сѣрнометиловаго эфира

$$2 + 2 \cdot 1 - 4 = 0.$$

Для щавелевой кислоты и подобныхъ ей, (т. е. гомологовъ) двуосновныхъ кислотъ, каковы, напр., янтарная и пробковая, урав-

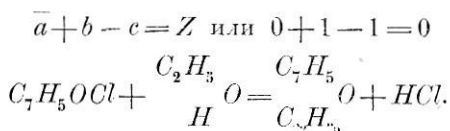
1) Такъ какъ уже извѣстно, что при выдѣленіи воды H берется поровну изъ обоихъ соединений, то вмѣсто $\frac{c+e}{2}$ можно просто писать c для краткости.

неніе это то же, какъ и для сѣрной. Примѣнимъ его теперь къ образованію эфировъ по 3-му способу (стр. 8), когда вмѣсто кислотъ дѣйствуютъ ихъ хлорангидриды. Извѣстно, что въ обоихъ случаяхъ получаются тѣ же сочетанныя соединенія, и разница только въ выделяющихся элементахъ, потому что эти галоидныя соединенія только и отличаются отъ соотвѣтствующихъ имъ нормальныхъ типовъ одними минеральными элементами и въ прикосновеніи съ водой могутъ болѣе или менѣе легко перейти въ нихъ; однимъ словомъ, —однѣ принадлежатъ къ типу воды, а другія къ типу соляной кислоты, что можно выразить такимъ образомъ:

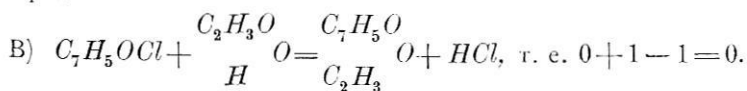


Слѣдовательно, уравненіе ихъ сочетанія должно давать то же значеніе для $\bar{Z}$, какъ и въ нормальныхъ случаяхъ, что и оказывается изъ слѣдующаго.

Образованіе бензойнаго эфира: $\bar{a}=0$, потому что хлорангидриды не содержатъ болѣе водорода сочетанія, $\bar{c}=1$, такъ какъ вмѣсто H_2O выделяется HCl , слѣдов.,



То же самое уравненіе выражаетъ сочетаніе хлорангидрида съ одноосновной кислотой, напр., образованіе уксуснобензойнаго ангидрида.



Этимъ-то способомъ они и были получены Жераромъ и Кюцца, но мы для сравненія представили нормальный случай образованія двойныхъ ангидридовъ, т. е. когда вмѣсто хлорангидрида дѣйствуетъ соотвѣтствующая ему кислота. Изъ уравненія (B) видно, что мы имѣли на это полное право: во-первыхъ, потому, что относительно продукта оба эти случая равнозначущи, и его

формулу Жераръ и др. разсматриваютъ, какъ сумму двухъ кислотъ безъ элементовъ одного экв. воды; а во-вторыхъ, наше уравненіе равно справедливо въ обоихъ случаяхъ; но законъ Жерара показываетъ, противъ факта, разницу или совсѣмъ непримѣнимъ, потому что во второмъ случаѣ (стр. 12) онъ: $1+1-1=1$ (несправедливо), а въ случаѣ $B: 0+1-1=0$.

Впрочемъ, настоящаго выраженія для хлорангидридовъ у Жерара нѣтъ, такъ что въ сущности его законъ основности и непримѣнимъ къ этому, хотя весьма обыкновенному, случаю.

Мы уже упоминали, что въ нашемъ уравненіи должно выражаться сочетаніе амміака и алкалоидовъ, а именно: амміакъ и сходные съ нимъ RH_3 и AsH_3 означаются тремя, такъ какъ они имѣютъ 3 экв. водорода сочетанія и, слѣдов., 3 степени сочетанія; алкалоиды общаго типа NH_2a , каковы анилинъ, этиламинъ и т. п., какъ амміаки первой степени сочетанія, имѣютъ еще 2, алкалоиды NHa_2 имѣютъ одну и т. д.; вотъ между прочимъ, одно изъ важныхъ преимуществъ нашего уравненія предъ уравненіемъ Жерара, у котораго и спиртъ, и амміакъ, и всѣ алкалоиды безразлично означались 0, и выраженіе продукта, одинаковое во всѣхъ этихъ существенно различныхъ случаяхъ, ничего не говорило о его химическихъ свойствахъ. Наше же уравненіе отчасти предсказываетъ химическую исторію этихъ соединений и даетъ возможность предвидѣть и объяснить нѣкоторыя весьма интересныя явленія, такъ напр., урав. образованія бензамида, $C_7H_5OCl + NH_3 = HCl + C_7H_5O.NH_2$; $0+3-1=2$ показываетъ, что амміакъ, сохранивъ 2 степени сочетанія, можетъ еще вступить въ реакцію хоть съ 2 экв. того же хлористаго бензоила и образовать *трибензамидъ*, что уже, впрочемъ, можно было предвидѣть по аналогіи его сочетанія съ 3 экв. спирта (или бромистаго этила); далѣе, въ описаніи нашей работы съ RH_3 мы увидимъ еще новую аналогію этой реакціи.

Но самое интересное наведеніе нашего уравненія относится къ солямъ амміака, въ которыхъ онъ, очевидно, сохраняетъ всѣ свои три степени сочетанія. Принявъ это во вниманіе, означеніе

этихъ солей въ нашемъ уравненіи должно быть: $a = \bar{1} + 3$ (въ одноосн. соляхъ), если NH_4 принимать за одинъ выдѣляемый элементъ, то $a = \bar{1}$, какъ для всѣхъ солей, и сочетаніе происходитъ, какъ съ самой кислотой, только вмѣсто воды или соляной кислоты выдѣляется вода и амміакъ ($\bar{1}$ не можетъ выдѣлиться безъ амміака) или нашатырь.

Такое сочетаніе не представляетъ ничего особеннаго: это та же реакція, какъ напр., при образованіи бензойнаго эфира изъ бенз. к. кали и іодистаго этила съ выдѣленіемъ іодистаго калия; но сочетаніе можетъ происходить и на счетъ водорода амміака, не касаясь H кислоты, какъ показываетъ первое обозначеніе соли въ уравненіи. Образованіе бромистыхъ солей би- и триэтиламина изъ соли этиламина (когда всѣ онѣ одновременно образуются въ смѣси бромист. этила съ амміакомъ), замѣченное Гофманомъ ¹⁾, есть уже извѣстный примѣръ такого сочетанія.

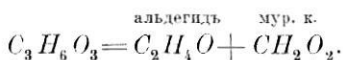
Если теперь взять какую-нибудь органическую соль амміака, напр., уксусную и дѣйствовать на нее хоть щавелевымъ эфиромъ, то можетъ произойти сочетанное соединеніе, соотвѣтствующее оксамиду или оксаминовой кислотѣ безъ выдѣленія уксусной; и тогда, выдѣляя остатки элементовъ амміака по способу Пиріи, посредствомъ N_2O_3 (азотноватой кислоты), произвести косвенное сочетаніе двухъ упомянутыхъ кислотъ, т. е. на счетъ постороннихъ (по крайней мѣрѣ, — для одной изъ нихъ) элементовъ, почему ихъ основность отчасти сохранится.

Въ этомъ случаѣ можетъ образоваться одна изъ тѣхъ кислотъ, которыя въ нѣкоторыхъ обстоятельствахъ распадаются на щавелевую и уксусную, каковы: виннокам., лимонная и т. п., которыя Дюма поэтому называлъ *acides conjugués*; онѣ, какъ замѣчаетъ Жераръ, представили бы ту особенность между сочетанными соединеніями, что сохранили всѣ элементы обѣихъ первоначальныхъ кислотъ безъ выдѣленія воды; но, судя по тому, какъ мы выводимъ ихъ происхожденіе, т. е. косвеннымъ сочетаніемъ, это

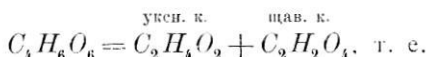
¹⁾ Ann. ch. Ph. t. XXX, III. 1851.

именно такъ и должно быть. Замѣтимъ, что общераспространенность щавелевой и уксусной кислотъ и въ то же время аммоніакальныхъ солей въ растительныхъ сокахъ невольно наводитъ на мысль о возможности такого косвеннаго сочетанія этихъ двухъ кислотъ и, слѣдовательно, о происхожденіи высшихъ, богатыхъ кислородомъ, кислотъ въ растеніяхъ.

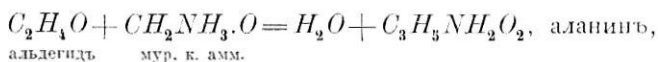
Мы, именно, обратили вниманіе на аммоніакальныя соли, а не на амиды первой степени, которые также могутъ сочетаться съ другими органическими соединеніями; но врядъ ли, при дѣйствіи на нихъ азотноватой кислоты органич. группы останутся въ соединеніи, тогда какъ амиды первой степени уже дали въ этомъ случаѣ положительные результаты. Такого рода косвенныя сочетанія были уже производимы, такъ напр., Штреккеръ получилъ молочную кислоту, которую онъ вслѣдствіе ея образованія называетъ: альдегидо-муравейною:



Мы видимъ, что она представляетъ ту же особенность, какъ напр., виннокаменная:



что она содержитъ всѣ элементы первоначальныхъ соединеній; это и есть признакъ косвеннаго сочетанія, и, чтобы представить ихъ происхожденіе уравненіемъ сочетанія, нужно прибавить то соединеніе, на счетъ котораго оно происходило: такъ, образованіе молочной кислоты выразится слѣдующей полной реакціей:



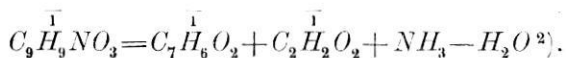
$$b=1; \quad a=1+3; \quad c=2; \quad +1-2(1+3)=1+2$$

который при дѣйствіи азотноватой кислоты теряетъ элементъ *NH* и, присоединяя 1 экв. *O*, превращается въ молочную, одноосновную кислоту.

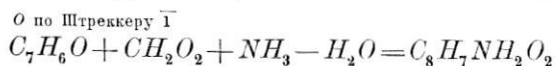
Такимъ образомъ, мы видимъ, что продукты косвеннаго сочетанія подходятъ подъ общее правило, изъ котораго они по

виду своихъ формулъ, казалось, дѣлали исключеніе. Къ такого рода косвенно-сочетаннымъ соединеніямъ (*combinaisons sorulées indirectes*—во французскомъ переводѣ), которыя всѣ до сихъ поръ называли просто сочетанными соединеніями, не отдѣляя ихъ отъ случаевъ прямого сочетанія, относятся муравейно-бензоиловая, молочная, бензогликоловая (полученная Штреккеромъ изъ гипсуровой кислоты) и т. п. кислоты.

Этотъ взглядъ на химическое происхожденіе подобныхъ соединеній кажется намъ тѣмъ болѣе правдоподобнымъ, что такимъ образомъ объясняется, почему основность ихъ не есть сумма основностей первоначальныхъ двухъ соединеній, что, напр., по формулѣ виннокаменной кислоты должно было бы быть, потому что вода изъ нихъ какъ бы не выдѣлялась; но выше приведенное уравненіе показываетъ причину этого. Штреккеръ, который такъ успѣшно изслѣдовалъ многія подобныя соединенія, разсматриваетъ ихъ происхожденіе почти такъ же, вводя амміакъ для сочетанія двухъ соединеній; такъ напр., гипсуровую кислоту онъ представляетъ какъ амидированную кислоту 2-хъ одноосновныхъ кислотъ ¹⁾:



Въ этомъ случаѣ уравненіе г-на Штреккера совершенно примѣнимо; но, представивши такимъ же образомъ образованіе молочной кислоты и миндальной, оно показываетъ нейтральный продуктъ, тогда какъ во всѣхъ этихъ случаяхъ получаются одноосновныя кислоты; наше же уравненіе равно объясняетъ всѣ три случая

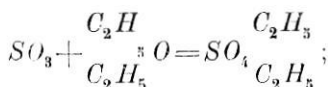


¹⁾ Streck. I. с.

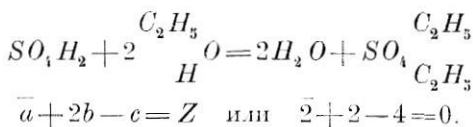
²⁾ По нашему взгляду, гипсуровую кислоту нужно разсматривать какъ продуктъ второй степени сочетанія амміака съ бензойной и гликоловой (предсказанной Лораномъ и описанной потомъ Штреккеромъ): бензамидъ, имѣя еще 2 степени сочетанія, или гликоламинъ (клеевой сахаръ), сочетается 1-й съ гликоловой кислотой, а второй съ бензойной, даютъ гипсуровую кислоту, которая при обработкѣ N_2O_3 дала Штреккеру бензогликоловую, какъ продуктъ косвеннаго сочетанія двухъ упомянутыхъ кислотъ.

амидъ, который при обработкѣ N_2O_3 долженъ дать одноосновную кислоту, соответствующую бензогликолевой.

Обратимся къ другимъ случаямъ сочетанія. Иногда оно можетъ быть замѣнено прямымъ соединеніемъ, когда, напр., выдѣленіе воды предшествуетъ самому сочетанію; но это, намъ кажется, нисколько не противорѣчитъ общему понятію объ этихъ явленіяхъ, — такъ же, какъ двойное разложеніе солей, какъ самая полная или, лучше, симметрическая реакція ихъ образованія не исключаетъ случаевъ прямыхъ соединеній безводныхъ кислотъ съ окисями или галогенидовъ съ металлами; нужно только, чтобы подобныя соединенія, т. е. въ смыслѣ сочетанія остатки могли существовать отдѣльно, какъ это часто бываетъ для двусловныхъ кислотъ, сочетающихся съ двумя экв. одноводородныхъ тѣлъ, какъ напр., спиртовъ, которые, предварительно сочетаясь, выдѣляютъ воду и потомъ прямо соединяются съ безводной кислотой. Такимъ образомъ, какъ извѣстно, образуется нейтральный эфиръ сѣрной кислоты:



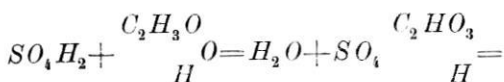
въ уравненіи такого сочетанія нужно выпустить отрицательный членъ и оно будетъ: $a + b = z$. Тутъ каждый членъ, соответствующій соединенію, не заключающему болѣе выдѣлимаго водорода, равенъ нулю; но химическое происхожденіе этого эфира можно, по аналогіи, представить и полной реакціей:



Такимъ образомъ, въ случаѣ косвеннаго сочетанія одно тѣло можетъ прямо соединиться съ амидомъ другого, какъ напр., при образованіи молочной кислоты чрезъ аланинъ, альдегидъ, кажется прямо соединяется съ формамидомъ въ моментъ его образованія:



Теперь скажемъ нѣсколько словъ о нѣкоторыхъ соединеніяхъ, не подходящихъ подъ общій законъ сочетанія, хотя образованіе ихъ всѣ химики относятъ къ этимъ явленіямъ. Такова, напр., сѣрноуксусная кислота Мельсена $C_2H_2H_2SO_3$ двуосновная; какъ извѣстно, она образуется прямымъ соединеніемъ уксусной съ безводной сѣрной: $C_2H_4O_2 + SO_3$, но никогда не образуется и не можетъ образоваться по своимъ свойствамъ двуосновной кислоты сочетаніемъ SO_4H_2 съ $C_2H_4O_2$, потому что въ такомъ случаѣ, какъ слѣдуетъ изъ нашего уравненія, должна получиться одноосновная кислота, соответствующая сѣрновинной, хотя эквивалентная формула была бы та же самая, а именно:



$= \bar{a} + \bar{b} - \bar{c} = Z, = \bar{2} + \bar{1} - \bar{2} = \bar{1}$; а для сѣрновинной $= \bar{2} + \bar{1} - (\bar{1} + \bar{1}) = \bar{1}$, но и другія ея химическія свойства показываютъ, что она не представляетъ сочетанное соединеніе двухъ этихъ кислотъ. И въ самомъ дѣлѣ, при разложеніи (кислотами или щелочами) она никогда не распадается на сѣрную и уксусную, какъ всякое сочетанное соединеніе, какъ напр., въ тѣхъ же обстоятельствахъ сѣрновинная распадается опять на спиртъ и на сѣрную кислоту, а отдѣляетъ сѣрнистую кислоту, углекислоту и др. продукты ¹⁾. Это даетъ намъ право объяснить ея образованіе, соответственно дѣйствительнымъ обстоятельствамъ его, тѣмъ, что SO_3 раскисляется, образуя на счетъ уксусной кислоты воду ²⁾,

¹⁾ Сѣрноуксусная кислота скорѣй всего соответствуетъ изотіоновой кислотѣ, которая, хотя изомерна съ сѣрновинной, но не распадается, какъ она, на спиртъ и сѣрную кислоту и образуется она такъ же, какъ сѣрноуксусная, при дѣйствіи безводной сѣрной кислоты на безводный спиртъ. Очевидно, что ее нельзя разсматривать какъ продуктъ сочетанія SO_4H_2 со спиртомъ.

²⁾ Оставаясь вѣрными нашему взгляду, мы должны были бы сказать, что $2H$ укс. к. и O изъ SO_3 вслѣдствіе этой реакціи переимѣняютъ свое прежнее химическое значеніе на то, которое они имѣютъ въ водѣ, не выдѣляясь

которая остается въ соединеніи со вновь образовавшимся продуктомъ замѣщенія и придаетъ ему свойства двуосновной кислоты.

Такимъ образомъ, понятно, почему при разложеніи ея не могутъ возстановиться уксусная и сѣрная кислоты, разрушенныя во время реакціи. То же самое разсужденіе можетъ относиться и къ сѣрнобензойной кислотѣ Митчерлиха, образованіе и разложеніе которой такія же, какъ и сѣрноюксусной; поэтому намъ кажется, что эти названія къ нимъ совсѣмъ не идутъ.

Замѣтимъ, что къ этимъ-то двумъ соединеніямъ законы Жерара и Штреккера и примѣнимы. Но это то самое, какъ намъ кажется, и говоритъ въ пользу нашего уравненія, которое прямо показываетъ, что эти соединенія совсѣмъ другого рода, какъ это и очевидно изъ всѣхъ ихъ химическихъ свойствъ. Законы эти, не будучи основаны на химической причинѣ основности и сочетанія, представляютъ произвольное уменьшеніе основности вслѣдствіе сочетанія, и потому болѣе или менѣе случайное согласіе или несогласіе (какъ мы видѣли при сочетаніи двухъ одноосновныхъ кислотъ) съ фактами и примѣнимы, собственно говоря, только къ тѣмъ случаямъ, изъ которыхъ они эмпирически были выведены.

Теперь рассмотримъ отношеніе явленій сочетанія къ явленіямъ замѣщенія, или металенсіи, для болѣе полного ихъ охарактеризованія.

Извѣстно, что эти замѣщенія происходятъ при непосредственномъ дѣйствіи хлора и другихъ галоидовъ органическія соединенія, простираясь на большую или меньшую часть водорода, иногда на весь (какъ въ нѣкоторыхъ углеводородахъ), но во многихъ случаяхъ оно оставляетъ извѣстную и постоянную часть водорода нетронутою; такъ, въ уксусной оно прямо доходитъ до этого предѣла: $C_2Cl_3O_2H$; въ фенолѣ или въ феновой кислотѣ получаютъ разныя степени, двухъ трехъ и наконецъ предѣльное пяти-хло-

однако въ видѣ этого соединенія. Мы такъ, дѣйствительно, понимаемъ всѣ химическія превращенія въ предѣлахъ соединеній и только для краткости позволили себѣ такъ выразиться, какъ въ текстѣ.

ристое замѣщеніе, C_6H_3O даетъ C_6Cl_5O . Всѣ летучія кислоты, подобно уксусной, даютъ легко разныя степени замѣщенія, но во всѣхъ этихъ случаяхъ онѣ сохраняютъ свое химическое отправление одноосновныхъ кислотъ и ту же степень сочетанія, вступая со всѣмъ своимъ хлоромъ въ сложные эфиры и амиды; это уже прямо указываетъ на разницу между этими двумя явленіями съ точки зрѣнія дѣйствующихъ элементовъ. Въ сочетаніяхъ участвуетъ металлическій водородъ, котораго въ упомянутыхъ соединеніяхъ 1 экв., не замѣщаемый галоидомъ, тогда какъ весь остальной—металептической. Поэтому-то эти два явленія взаимно независимы и могутъ происходить въ томъ же соединеніи, не мѣшая другъ другу: не смотря на то, что уксусная кислота теряетъ при замѣщеніи 3 экв. водорода, она все таки сочетается, по-прежнему, на счетъ 4-го экв., но, выдѣливши этотъ только при одномъ сочетаніи со спиртомъ, она далѣе не можетъ сочетаться, хотя въ ней еще остались 3 экв. водорода. Итакъ, степени сочетанія и замѣщенія для одного и того же соединенія совершенно различны, потому что происходятъ на счетъ различныхъ элементовъ, напр.: въ уксусной и во всѣхъ ей подобныхъ одна ст. сочетанія, а степени замѣщ. въ нихъ различны и зависятъ отъ эквивалента: въ укс. 3, бутир. 7, валер. 9 и т. д., тогда какъ та зависитъ только отъ химическаго отправления (*fonction chimique*) соединеній. Это послѣднее обстоятельство особенно подтверждаетъ высказанную нами мысль, что явленія сочетанія происходятъ на счетъ минеральныхъ элементовъ, которые и придаютъ органическимъ группамъ извѣстныя химическія отправления неорганическихъ соединеній ¹⁾, которыхъ они сами по себѣ, кажется, не имѣютъ; но зато представляютъ другого рода явленія, неизвѣстныя и, вѣроятно, несвойственныя минеральнымъ соединеніямъ,—я хочу именно сказать о металептическихъ замѣщеніяхъ.

¹⁾ Какъ напр., отпр. одноосн. къ двуосновной и т. д. средней соли, кислотъ и т. д.

Итакъ, *существенное различіе* между разсматриваемыми нами теперь двумя явленіями мы видимъ въ *разницѣ химическаго значенія участвующихъ въ нихъ элементовъ*; кромѣ водорода, эту разницу можно замѣтить и для галоидныхъ элементовъ, которые также могутъ быть двухъ химическихъ значеній: хлорорганической группы или металеptической не участвуетъ въ сочетаніяхъ, никогда не выдѣляясь при этомъ въ видѣ соляной кислоты, а, какъ мы уже замѣтили, весь входитъ въ сочетанное соединеніе, тогда какъ галоидный хлоръ (болѣе или менѣе легко выдѣляющійся въ видѣ HCl или галоидной соли), который вводится въ органическія соединенія пятихлористымъ фосфоромъ (хлор. бензоилъ, хлор. анизилъ и т. п.) или соляной кислотой (галоидн. эфиры), производитъ эти сочетанія, выдѣляясь при этомъ въ видѣ соляной кислоты или галоидной соли (4-ый случай, стр. 8).

Жераръ же почти не отдѣляетъ эти два явленія, причисляя ихъ обоимъ къ замѣщеніямъ¹⁾, и различіе между ними видитъ только въ томъ, что металеptія есть замѣщеніе простыми тѣлами, а явленія сочетанія—замѣщеніе сложными группами, почему и называетъ это послѣднее *substitution par résidu*; въ этомъ случаѣ мы съ нимъ совершенно несогласны и далѣе, въ примѣненіи этихъ понятій, мы яснѣе увидимъ, въ чемъ заключается разница нашихъ взглядовъ.

Дѣйствительно, Жераръ вслѣдствіе такихъ понятій причисляетъ образованіе тѣлъ азотныхъ (*corps nitrés*, напр.: нитробензолъ, нитранисовая к. и т. п.) къ явленіямъ сочетанія, какъ онъ это ясно говоритъ въ своемъ сочиненіи, томъ II, страница 498, въ статьѣ «*Loi des résidus*» и далѣе на 522 стр. описываетъ ихъ подъ именемъ: «*Nitrides copulés*» и примѣняетъ даже къ нимъ свой законъ основности. По нашему же мнѣнію, съ точки зрѣнія дѣйствующихъ элементовъ образованіе азотныхъ тѣлъ происходитъ настоящимъ металеptическимъ замѣщеніемъ, что, какъ мы поста-

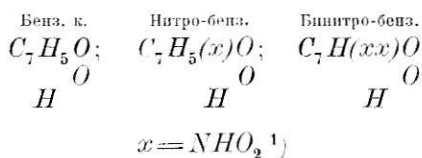
¹⁾ Мы уже замѣтили, что это выражаетъ только симметрію реакцій (въ этомъ смыслѣ явленія сочетанія только и могутъ назваться замѣщеніями), но нисколько не опредѣляетъ химическаго ея характера.

раемся показать, оправдывается степенями азотнаго замѣщенія и химическими свойствами этихъ тѣлъ.

При дѣйствіи азотной кислоты на нѣкоторыя одноосновныя кислоты, каковы бензойная, анисовая и т. п., какъ извѣстно, получаются нитробензойная и бинитробензойная тоже для анисовой и многихъ другихъ; есть примѣры 3-хъ азотныхъ кислотъ, какова пикриновая или тринитрофеновая. Какъ же, спросимъ мы теперь Жерара, одноосновныя кислоты, которыхъ характеръ, по его логическому и точному опредѣленію, въ томъ и состоитъ чтобы имѣть только одну степень сочетанія (т. е. образовать одинъ только нейтральный эфиръ, одинъ амидъ, анидъ и т. п.), въ этомъ случаѣ вдругъ сочетаются съ однимъ, потомъ съ двумя и даже съ тремя экв. азотной кислоты; отчего же въ одномъ случаѣ онъ самъ показываетъ дѣйствительно существующее отношеніе между степенями сочетанія и основностью тѣлъ, а тутъ онъ этого не признаетъ—и для тѣхъ же самыхъ соединений? А, между прочимъ, не смотря на это, примѣняетъ, какъ мы уже замѣтили, свой законъ основности къ этимъ явленіямъ; и даже недавно ¹⁾, въ отвѣтъ на возраженіе г. Штреккера, который впалъ въ ту же ошибку, подводя подъ законъ основности, имъ предложенный, образованіе азотныхъ тѣлъ, Жераръ объясняетъ, почему кислоты двуазотныя, какъ напр., бинитробензойная, по его закону, съ помощью принципа постепеннаго сочетанія одно-, а не двуосновныя. Но и такое примѣненіе закона основности не вѣрно: мы уже показали, что при сочетаніи одноосновныхъ кислотъ между собою, основность должна уменьшиться не на 1, а на 2 (напр., для уксусно-бензойной и т. п.), слѣдовательно, въ этомъ случаѣ всѣ эти азотныя тѣла должны бы были быть нейтральными, еслибъ тутъ дѣйствительно происходило сочетаніе. Но этотъ самый фактъ, т. е., что они сохраняютъ свою прежнюю основность при всѣхъ степеняхъ азотнаго замѣщенія, и показываетъ, что это скорѣй металентическія явленія, не имѣющія, какъ мы уже видѣли, никакого отношенія

¹⁾ Comp. Rend, L. et G. 1850.

къ основности органическихъ соединеній такъ же, какъ и къ степенямъ сочетанія, которыя въ этомъ случаѣ (т. е. въ кислотахъ) совпадаютъ. Только не обращая вниманія на химическое значеніе дѣйствующихъ элементовъ, Жераръ могъ тутъ отдѣлить эти два свойства, которыя, какъ мы, кажется, достаточно доказали, происходятъ отъ одной и той же химической причины,—отъ присутствія въ тѣлахъ минеральнаго или металлическаго водорода, котораго значеніе въ кислотахъ яснѣе выражается; но во всѣхъ соединеніяхъ онъ играетъ роль *водорода сочетанія*. Другія химическія свойства азотныхъ тѣлъ еще болѣе подтверждаютъ наше мнѣніе. Извѣстно, что азотныя тѣла такъ же, какъ охлоренныя, могутъ входить въ такія же сочетанія, какъ и первоначальныя ихъ типы, такъ напр.: существуютъ нитро-бензойный эфиръ, нитро-бензамидъ и множество тому подобныхъ соединеній, тогда какъ, напр., бензойный эфиръ уже не можетъ прямо дать амидъ, не разлагаясь, не выдѣливъ спирта. По нашему взгляду, это такъ и должно быть, потому что азотное замѣщеніе происходитъ на счетъ другихъ элементовъ, нежели сочетание, именно надъ металептическими и, слѣдовательно, не мѣшаетъ сочетанію. Это можно объяснить слѣд. формулами:



Азотныя тѣла отличаются отъ сочетанныхъ соединеній еще тѣмъ, что ни въ какихъ обстоятельствахъ не распадаются опять на первоначальныя соединенія, т. е. азотную кислоту и нормальный органическій типъ, принимая элементы воды, которая выдѣлилась при ихъ образованіи, тогда какъ такой способъ распада слагаетъ, именно, существенный характеръ всѣхъ продуктовъ сочета-

¹⁾ Мнѣ кажется болѣе правдоподобнымъ мнѣніе Жерара, что не NO_2 замѣщаетъ H , а NHO_2 замѣщаетъ $2H$, что согласно съ нашимъ взглядомъ, потому что при сочетаніи этотъ H долженъ бы выдѣлиться изъ NO_3H (азотная кислота).

нія по замѣчанію самого же Жерара, который обобщаетъ это явленіе подъ именемъ закона остатковъ (*loi des résidus*). Это противорѣчіе въ ученіи французскаго химика произошло, какъ намъ кажется, только отъ того, что онъ въ немъ обращалъ вниманіе на одну симметрію реакцій, придавая ей слишкомъ большое значеніе, а химическій ихъ смыслъ, зависящій отъ значенія участвующихъ элементовъ, былъ имъ не принятъ въ разсужденіе.

Изъ всего сказаннаго, кажется, можно убѣдиться, что азотныя тѣла происходятъ замѣщеніемъ металептического водорода органическихъ соединений, почему не имѣютъ никакого вліянія на основность ихъ, но зато и степени ихъ отъ нея независимы и совсѣмъ другія, нежели степени сочетанія; поэтому къ нимъ и никакъ нельзя примѣнять законъ основности, какъ это сдѣлали Жераръ и Штреккеръ, и случайная его примѣнимость въ этомъ случаѣ есть только новое доказательство его нераціональности. Наше уравненіе сочетанія и основности, какъ мы уже замѣтили, и тутъ указываетъ на настоящій химическій характеръ этихъ явленій.

Итакъ, мы видимъ, что, обративши вниманіе на химическое значеніе дѣйствующихъ при сочетаніяхъ элементовъ, мы могли сдѣлать болѣе или менѣе раціональный анализъ этихъ явленій и дойти до болѣе точнаго опредѣленія ихъ относительнаго химическаго характера.

Теперь мы позволимъ себѣ вывести слѣдующія заключенія:

1) Явленіе сочетанія, въ смыслѣ симметріи реакціи, есть двойное разложеніе, или замѣщеніе, которое въ этомъ случаѣ производитъ перемѣщеніе минеральныхъ элементовъ (т. е. металлическаго и галоиднаго или амфиднаго значеній) въ *одно-двойное неорг. соединеніе* (какъ-то: вода, соляная кислота, галоидная или амфидная соль), а органическихъ группъ въ другое—*сочетанное*, находящееся подъ вліяніемъ только одного минер. элемента (именно *O* или *N* въ б. ч. случаевъ), который удерживаетъ ихъ въ извѣстномъ неорганическомъ типѣ (вода или амміакъ).

2) Съ точки зрѣнія химическаго значенія участвующихъ элементовъ, сочетаніе происходитъ преимущественно на счетъ

средства минеральных элементовъ, присутствіе которыхъ въ органическомъ соединеніи только и обусловливаетъ эти явленія; органическіе (относительно водорода металептическія) элементы не участвуютъ, а перемѣщаются цѣлыми группами, средство которыхъ, во всякомъ случаѣ, должно быть самое слабое ¹⁾.

3) Вообще, слѣдствіемъ сочетанія 2-хъ органическихъ соединенийъ бываетъ вытѣсненіе изъ нихъ элементовъ минеральнаго химическаго значенія, которое достигаетъ предѣла въ полной или послѣдней степеніи сочетанія, почему сочетанное соединеніе не имѣетъ всѣхъ неорганическихъ отпавленій (напримѣръ: отпавленіе кислоты, одноосн., двуосн. и т. д., спирта, альдегида и т. п.) первоначальныхъ соединенийъ, и, наконецъ, въ послѣднемъ случаѣ не имѣетъ уже болѣе ни одного изъ нихъ.

4) Отъ двойныхъ соляныхъ разложеній (которые суть настоящіе двойныя замѣщенія) явленія сочетанія отличаются именно тѣмъ, что въ нихъ не сохраняются *химическія отпавленія* дѣйствующихъ соединенийъ, тогда какъ въ тѣхъ они остаются безъ всякаго измѣненія, такъ какъ перемѣщеніе или замѣщеніе производится между элементами или группами одинакихъ химическихъ значеній; такъ напр., при сочетаніи 2-хъ одноосновныхъ тѣлъ получаются, съ одной стороны, двуосновное тѣло (вода), а съ другой—(нейтральное) безосновное; а при соляномъ разложеніи такихъ тѣлъ получаются 2 одноосновныхъ соединенія.

Сходны же они, кромѣ общей симметріи реакціи, еще тѣмъ, что выделяющееся соединеніе есть двойное неорганическое (соль, вода и т. п.) и при томъ такого же химическаго происхожденія ²⁾, какъ въ соляномъ разложеніи. Но главное сходство этихъ 2-хъ

¹⁾ Напримѣръ, въ двойныхъ и смѣшанныхъ эфирахъ, 2 эт. группы, или 2 мет. или эт. и мет. и т. д., также для сложныхъ безводн. кислотъ, да и въ сложныхъ эфирахъ, судя по элементарному сходству 2-хъ орган. группъ, средство ихъ должно быть слабое.

²⁾ Хоть и въ металептич. замѣщеніи выделяется двойное соедин. *СН* и т. п., но оно другого химич. происхожденія; въ этомъ случаѣ отъ прямого соединенія хлора съ водородомъ.

явленій заключается въ томъ, что, хотя химическое отправление при сочетаніи иначе распредѣляется, нежели при соляномъ разложеніи, но химическое значеніе перемѣщающихся элементовъ и группъ въ обоихъ случаяхъ не измѣняется, что и составляетъ главный характеръ настоящихъ двойныхъ разложеній.

5) Отъ металептического замѣщенія явленія сочетанія отличаются гораздо болѣе, потому что происходятъ на счетъ элементовъ другого химическаго значенія, отъ чего зависитъ разница степеней этихъ двухъ явленій. Дѣйствующія сродства—совсѣмъ другія: тутъ дѣйствуетъ первоначальное сродство, которое измѣняетъ химическое значеніе дѣйствующихъ элементовъ¹⁾; тамъ же, какъ мы видѣли, эти значенія не измѣняются.

¹⁾ Металептическій водородъ дѣлается металлическимъ, выдѣляясь въ видѣ соляной кислоты изъ органической группы.

О взаимномъ отношеніи нѣкоторыхъ физическихъ свойствъ соединеній, участвующихъ въ сочетаніи.

Исслѣдованія Кюппа еще въ 1845 году¹⁾, дополненныя потомъ имъ самимъ и другими физиками, показали, что разница между температурами кипѣнія двухъ органическихъ соединеній остается постоянною и для всѣхъ ихъ сочетаній, и при томъ для подобныхъ соединеній (гомологовъ) эта разница между двумя сосѣдними членами ряда (соотвѣтствуя $=CH_2$ въ разницѣ элементовъ) одна и та же для всѣхъ остальныхъ, взятыхъ рядомъ; такъ, для подобныхъ кислотъ общей формулы $nCH_2 + O_2$ и для спиртовъ эта разница $=18,5^0 - 19^0C$. Поэтому и сочетанія этихъ двухъ рядовъ соединеній, т. е. сложные эфиры, если отличаются только спиртомъ или кислотою, будутъ отличаться между собой въ температурѣ кипѣнія на $n19^0$ (n , означая разницу эквив. углерода) или, если отличаются и тѣмъ и другимъ, то на сумму разницъ, $n19^0 + m19^0$. Теперь замѣтимъ, что температура кипѣнія сочетанныхъ соединеній всегда меньше суммы температуры кипѣнія первоначальныхъ соединеній, что и понятно, потому что они не содержатъ всѣхъ элементовъ этихъ послѣднихъ; но, такъ какъ разница между температурами ихъ кипѣнія должна остаться безъ измѣненія, то это уменьшеніе, которое назовемъ φ , должно имѣть постоянную величину для всѣхъ сочетаній подобныхъ кислотъ со спиртами, т. е. для всѣхъ сложныхъ эфировъ (наше разсужденіе преимущественно относится къ явленіямъ этого рода, а другія въ этомъ отношеніи еще мало изслѣдованы). Это совершенно согласно и съ тѣмъ, что φ выра-

¹⁾ Ann. ch. Ph. 3. 1842, p. 46.

жаетъ уменьшеніе отъ выдѣленія тѣхъ же элементовъ во всѣхъ случаяхъ, т. е. воды.

Поэтому отношеніе между температурами кипѣнія первоначальныхъ соединений и продукта ихъ сочетанія можно выразить такимъ же простымъ уравненіемъ, какъ и самое химическое явленіе: $a + b - \varphi = z$, гдѣ a и b суть температуры кипѣнія первоначальныхъ соединений, φ постоянное уменьшеніе, соотвѣтствующее выдѣленію воды, а z темп. кипѣнія продукта сочетанія. Такъ какъ φ должна быть постоянною для всѣхъ случаевъ, то, опредѣливъ ее разъ эмпирически изъ одного, она должна быть примѣнима ко всѣмъ остальнымъ: выведемъ ее, напр., изъ сочетанія муравейной кислоты

съ виннымъ спиртомъ, гдѣ наше уравненіе $= 100^{\circ} + 78^{\circ} - \varphi = 58^{\circ}$, откуда $\varphi = 120^{\circ}$. Слѣдовательно, 120° есть то уменьшеніе температуры кипѣнія, которое соотвѣтствуетъ выдѣленію воды при сочетаніи подобныхъ кислотъ $nCH_2 + O_2$ со спиртами; замѣтимъ же теперь, что это величина φ почти одинакова и для сочетаній другого рода съ выдѣленіемъ воды, такъ напр., при взаимномъ сочетаніи двухъ экв. спирта, образующихъ такимъ образомъ обыкновенный эфиръ: $78^{\circ} + 78^{\circ} - \varphi = 35^{\circ}$, откуда $\varphi = 121^{\circ}$.

Уравненіе это, члены котораго имѣютъ, такъ сказать, химическое значеніе, кажется намъ, наглядно выражаетъ простое отношеніе, существующее между темп. кип. первоначальныхъ соединений и продукта ихъ сочетанія; оно притомъ позволитъ намъ сдѣлать нѣсколько интересныхъ замѣчаній на счетъ этихъ температуръ. Такъ напр., съ перваго взгляда на него видно, что, когда $\varphi >$ одного изъ членовъ a или b , то сочетаніе произведетъ пониженіе темп. кип. относительно его, а если $>$ каждаго изъ нихъ, то—относительно обоихъ. Коппъ это уже замѣтилъ для сочетанія метиловаго и обыкнов. спиртовъ; это видно и изъ нашего уравн., потому что температуры ихъ кипѣнія 60° и 78° ; это вообще относится къ спиртамъ первыхъ четырехъ семействъ; слѣдов., къ пропіоновому (еще неизв.) и бутириновому (недавно открытъ), потому что темпер. кип. для всѣхъ ихъ менѣе 120° . Такимъ образомъ

отчасти объясняется, почему въ нѣкоторыхъ случаяхъ, какъ въ приведенныхъ нами примѣрахъ, органическія соединенія, усложняясь, т. е. присоединяя нѣсколько углеводородныхъ элементовъ (при чемъ относительный вѣсъ паровъ дѣлается иногда вдвое больше), понижаютъ свою температуру кипѣнія, тогда какъ это совершенно непонятно, если сравнивать температуры кипѣнія только по элементарному составу. Это также указываетъ на причину разницы температуры кипѣнія нѣкоторыхъ изомерныхъ соединеній: сочетанное соединеніе всегда кипитъ ниже своего изомера первоначальнаго соединенія (для изомеровъ сочетанныхъ нѣтъ разницы); такъ напр., извѣстно, что всякому сложному эфиру подобнаго ряда ($nC_nH_{2n}+O_2$) соотвѣтствуетъ изомерная кислота въ другомъ подобномъ рядѣ той же формулы, которая всегда кипитъ $85^\circ-81^\circ$ выше своего изомера—эфира, такъ напр.: уксусный эфиръ $=74^\circ$, изомеренъ бутирин. кисл. $=160^\circ$, разница 82° ; уксусно-мет. $=58^\circ$ изомеренъ пропіоновой 140° , разн. 82° и т. п.

Слѣдовательно, вообще, встрѣчая соединеніе, котораго низкая температура кипѣнія не совсѣмъ соотвѣтствуетъ его элементарному составу, можно довольно вѣроятно заключить, что оно сочетанное: напр., обыкновенный эфиръ $C_4H_{10}O$, котораго температура кипѣнія 35° , ниже 80° его изомера—бутирин. спирта (115° Вюрцъ) и 33° ниже вин. спирта (78°), хотя экв. его почти вдвое тяжеле, уже поэтому позволяетъ думать, что онъ есть сочетанное соединеніе, какъ это и доказали недавно Вилліамсонъ и Шансель. Мы видѣли при томъ, что температура кипѣнія эфира подходитъ подъ наше уравненіе, выражающее эти отношенія.

Для эквивалентъ-объемовъ Коппъ нашелъ то же постоянство разницы между двумя первоначальными соединеніями и ихъ сочетаніями (онъ это преимущественно замѣтилъ метил. и этиловыхъ соединеній). Слѣдовательно, такъ какъ и здѣсь экв. обоихъ сочетанныхъ соединеній менѣе суммы экв. обоихъ первоначальныхъ соединеній, то уменьшеніе и здѣсь должно быть постоянною величи-

ною φ для всѣхъ сочетаній, иначе не сохранилось бы постоянство разницы между двумя первоначальными соединеніями и ихъ сочетаніями. Поэтому и отношеніе экв. объемовъ соединеній сочетанія можно выразить такимъ же уравненіемъ, какъ для температуръ кипѣнія, т. е. $a+b-\varphi=z$, гдѣ a и b суть экв. объемы сочетающихся соединеній, φ —постоянное уменьшеніе, соотвѣтствующее выдѣленію воды, а z —экв. объемъ продукта (по преимуществу сложнаго эфира). Въ этомъ случаѣ даже можно было думать, что постоянная величина φ , а вслѣдствіе этого и все уравненіе, имѣетъ не эмпирическое (какъ въ уравненіи температурнаго кипѣнія), а дѣйствительное, физическое значеніе; выражая уменьшеніе объемовъ вслѣдствіе выдѣленія воды, она можетъ быть именно равна эквивал. объему этого соединенія. Вслѣдствіе такого предположенія, я пробовалъ вычислять экв. объемы сложныхъ эфировъ, взявъ сумму экв. объемовъ спирта и кислоты и вычитая изъ нея объемъ одного экв. воды, т. е. 9 (для вычисленія я бралъ экв. относительно $H_2=1$), и, дѣйствительно, получилъ такимъ образомъ экв. объемы почти тождественные съ выведенными изъ наблюденій ихъ удѣльнаго вѣса; такъ напр., экв. объемъ уксуснаго эфира (экв. его=44), вычисленное по его уд. в. при 14° , 0,89 экв. об. спирта при 16° укс. к. 18° есть 49, а выведенный изъ нашего уравненія: $28,8+28,3-9=48,1$; уксусно-метиловый эфиръ: $20+28,3-9=39,3$, а изъ наблюденій (уд. вѣсъ мет. спирта=0,798) 40 и т. д., разницы не большія между объемами, выведенными изъ наблюденія и вычисленными по нашему уравненію въ одномъ случаѣ 0,9, а въ другомъ 0,7; вычисляя изъ нашихъ объемовъ уд. вѣсъ эфировъ, разницы съ наблюдаемыми будутъ еще менѣ замѣтны, напр.: уд. вѣсъ укс. мет. эфира по наблюд.=0,92, а изъ нашего объема—0,94.

Итакъ, въ уравненіе объемовъ вмѣсто φ можно прямо поставить 9 (или n_9 для другихъ случаевъ, когда выдѣляется болѣе 1 экв. воды), и оно будетъ $a+b-9=z$.

Изъ этого простаго отношенія между экв. об. соединеній сочетанія вытекаетъ то важное слѣдствіе, что *объемъ дѣйствующей*

щихъ соединеній не измѣняется во время реакціи и для жидкаго состоянія (какъ это уже было извѣстно для газообразныхъ объемовъ), потому что въ объемѣ сочетаннаго соединенія не достаетъ именно объема выдѣлишагося соединенія; это ясно видно изъ самаго уравненія, если оба продукта перенести во вторую часть уравненія, а первоначальныхъ соединеній оставить въ другой: $a + b = z + g$, т. е. сумма объемовъ двухъ дѣйствующихъ соединеній равна суммѣ объемовъ двухъ продуктовъ этого дѣйствія.

Замѣтимъ, что то же самое бываетъ и при соляномъ разложеніи, когда основанія даютъ изоморфныя соли, какъ напр., при взаимномъ дѣйствіи солей натрія и серебра; при этомъ, кромѣ того, и кристаллическія формы не измѣняются.

Итакъ, мы видимъ, что одно и то же уравненіе (которое есть вообще уравненіе всякаго двойного разложенія) выражаетъ тройное отношеніе между соединеніями, участвующими въ явленіи сочетанія: 1) степеней сочетанія и основности, 2) температуръ кипѣнія и 3) экв. объемовъ (и, слѣдов., уд. вѣса).

Присоединяемъ сюда примѣрную таблицу нѣкоторыхъ сочетаній съ указаніемъ ихъ уравненія и отношеній температуръ кипѣнія и эквивалентъ-объемовъ:

Первоначальныя типы		Ихъ сочетанія по уравненію $1 + 1 - 2 = 0$		Температуры кипѣнія и эквивалентъ-объемы	
Неорганич.	Органич.	Общія выраженія	П Р И М Ѣ Р Ы	Вычисленные по уравн. $a + b - x = z$	Наблюденные
Вода H_2O	Спирты	Двуспиртные эфиры a a O , двойн. эф. a' a^2 O , смѣш. эф.	Обыкновенный эфиръ C_2H_5O $\left\{ \begin{array}{l} 2.78 - 121 = \\ 2.29 - 9 = \end{array} \right.$ Метилэтил. эф. $CH_3C_2H_5O$ (Williamson)	34° 49 об.	35° 48,5
	Однооснов. кислоты b O H	Сложные эфиры a' a $b^2 O$ b O a^2 $b' O$	Уксуснометилловый эфиръ $\left\{ \begin{array}{l} 120 + 60 - 121 = \\ 28,2 + 20 - 9 = \end{array} \right.$ Муравейный эфиръ $\left\{ \begin{array}{l} 100 + 78 - 121 = \\ 19,6 + 29 - 9 = \end{array} \right.$	59° 39,2	58° 40
		a^2 $b^2 O$	Уксусный эфиръ $\left\{ \begin{array}{l} 120 + 78 - 121 = \\ 28,2 + 29 - 9 = \end{array} \right.$	77° 48,2	74° 49
		a^2 $b^3 O$	Валериановый эфиръ $\left\{ \begin{array}{l} 17,5 + 78 - 121 = \\ 54,2 + 29 - 9 = \end{array} \right.$	132° 74,2	133° 75
		a^2 $b^6 O$	Капроновый эфиръ $\left\{ \begin{array}{l} 204 + 78 - 121 = \\ 62 + 29 - 9 = \end{array} \right.$	161° 82	162° 82
		Ангидриды $b_2 O$ двойные и b_2 смѣшанные b O $b^2 O$ $b^6 O$	Уксусный ангидридъ (Gerhardt) Уксусно-валериановый ангидр. (Chiozza)		

Неоргани- ческий типъ	Сочетаніе 1-й сте- пени $3+1-2=2$ степени соч.	Сочетаніе 2-й сте- пени $2+1-2=1$ степени соч.	Сочетаніе 3-й предѣль- ной степ. $1+1-2=0$, не могутъ болѣе соче- таться безъ разложенія
	<i>H</i> односпиртные <i>NH</i> алкалоиды <i>a</i>	<i>H</i> <i>N a</i> ² биэтиламинъ <i>a</i> ²	<i>a</i> напр., биметилэт. <i>N a</i> <i>a</i> ² <i>a</i> <i>N a'</i> <i>a'</i>
<i>H</i>	<i>H</i> <i>NH</i> амиды 1-й степ.	<i>a</i> ²	<i>a</i> ²
<i>N H</i>	<i>b</i>	<i>N b</i> амидъ этилам.	<i>N a</i> ² амидъ биэтилам.
<i>H</i>		<i>H</i>	<i>b</i>
<i>H</i>			<i>Bz</i>
<i>P H</i>			<i>P Bz</i> трибензофосф.
<i>H</i>			<i>Bz</i> <i>Bz = C_7H_5O.</i>

Изложивъ общій взглядъ на явленія сочетанія, мы присту-
пимъ теперь къ описанію тѣхъ частныхъ случаевъ, которые были
предметомъ нашихъ практическихъ изслѣдованій. Мы предпочли
изложить ихъ послѣ, потому что, съ одной стороны, они нахо-
дятъ лучшее для себя объясненіе въ развитомъ нами въ первой
части взглядѣ степеней сочетанія и отчасти служатъ подтвержде-
ніемъ ему; но, съ другой стороны, касаясь только весьма част-
ныхъ случаевъ сочетанія, они не могутъ служить основными или
исходными фактами для общей теоріи этихъ столь разнообраз-
ныхъ явленій.

Во второй части читатель увидить, оправдали ли мои соб-
ственные опыты эту теорію и правильно ли было сдѣлано ея
примѣненіе. Въ общей части мы имѣли уже случай говорить объ
одномъ опытѣ, казавшемся намъ нелишнимъ для разрѣшенія
вопроса объ органическихъ остаткахъ и дѣйствующихъ во время
сочетанія минеральныхъ элементовъ.

Къ сожалѣнію, мы не можемъ теперь представить всѣхъ
нашихъ практическихъ изслѣдованій относительно явленій сочета-
нія, потому что нѣкоторые изъ нихъ еще не приведены въ ясность
(каковы, напр., дѣйствіе альдегида, обыкн. эфира и ацетона на

хлор. бензоиль). Начинаемъ съ изслѣдованій, болѣе другихъ оконченныхъ.

Всѣ работы мои были произведены въ лабораторіи Н. Н. Зинина при Медико-Хирургической Академіи, и я считаю пріятнѣйшею обязанностью изъяснить ему публично мою искреннюю признательность и благодарить отъ лица многихъ за то, можно сказать, отеческое вниманіе, которое онъ постоянно оказываетъ всѣмъ молодымъ людямъ, посвятившимъ себя наукѣ.

О дѣйствиі фосфористаго водорода (PH_3) на хлористый бензоилъ.

Аналогія фосфористаго водорода PH_3 съ амміакомъ, вытекающая изъ его химическаго состава, подтверждается многими фактами и совершенно признана въ наукѣ; стоитъ, напр., только припомнить его соединенія съ іодисто-и бромистоводородными кислотами, которыхъ даже кристаллическая форма, если не совсѣмъ изоморфна съ тѣми же соединеніями амміака, есть однако ромбоэдръ, чрезвычайно приближающійся къ кубу, форму котораго имъ долго и приписывали; съ хлористыми оловомъ и титаномъ онъ образуетъ также подобныя, хотя не совсѣмъ изомерныя, соединенія. Можно было думать, что дѣвствіе фосф. водорода и на органическія вещества будетъ подобно амміаку и что такимъ путемъ, именно, можно будетъ получить соединенія, соотвѣтствующія амидамъ.

Такого рода соединенія, хотя другимъ путемъ, а именно—дѣвствіемъ фосфорной извести (заключающей соединеніе P_2Ca) на іодистые этиль и метиль, были уже получены Павломъ Тенаромъ въ 1846 г.; впрочемъ, большая часть изъ нихъ относится къ соединеніямъ или, лучше,—сочетаніямъ P_2H и PH_2 , а не PH_3 .

Гофманнъ, по случаю своихъ изслѣдованій о спиртныхъ алкалоидахъ (или амміакахъ), говоритъ, что, вѣроятно, дѣвствіе PH_3 на галогидные эфиры дастъ подобныя имъ соединенія.

Руководимый такими аналогіями и имѣя въ виду, какъ я уже говорилъ, получить соединенія, соотвѣтствующія амидамъ, я предпринялъ нѣкоторыя опытные изслѣдованія, результаты которыхъ, хотя весьма еще не совершенныя, сообщаю здѣсь химиче-

ской публикѣ, полагая, что они и теперь могутъ имѣть нѣкоторый интересъ.

До этого времени, сколько мнѣ извѣстно, одинъ только Клоэцъ въ 1846 году пробовалъ такимъ образомъ дѣйствовать фосфористымъ водородомъ¹⁾, но, къ несчастію, я очень поздно узналъ о его работѣ и при томъ не имѣлъ случая прочесть его оригинальнаго мемуара. Поэтому въ своихъ практическихъ занятіяхъ я долженъ былъ довольствоваться только своими соображеніями и для успѣшнаго хода ихъ долженъ былъ предварительно приобрѣсти нѣкоторую опытность въ работѣ этого рода, тѣмъ болѣе, что, какъ всѣмъ извѣстно, трудно обращаться съ фосфороводороднымъ газомъ.

Полагая, что фосфористый водородъ, какъ амміакъ, станетъ дѣйствовать на сложные эфиры, образуя фосфиды съ кислотами ихъ, первые мои опыты были сдѣланы надъ щавелевымъ и бензойнымъ эфирами. Первый остался безъ всякаго измѣненія послѣ продолжительнаго прохожденія струи PH_3 газа; на бенз. эфиръ онъ, кажется, дѣйствовалъ, хотя весьма медленно, однако подъ конецъ опыта эфиръ нѣсколько сгустился, и, при осторожномъ выпариваніи избытка эфира, оставалась аморфная и прозрачная масса непріятнаго запаха. Не совсѣмъ еще убѣжденный въ дѣйствіи фосфористаго водорода, я рѣшился сдѣлать опытъ надъ хлористымъ бензоиломъ. Продукты должны были быть одинаки съ тѣми, которые могли образоваться при дѣйствіи его на эфиръ, но въ такомъ случаѣ легче было вызвать сродство, такъ какъ извѣстно, какъ легко хлористый бензоилъ отдаетъ свой хлоръ въ прикосновеніи съ водой, спиртомъ и амміакомъ, который

¹⁾ Онъ дѣйствовалъ PH_3 -домъ на охлоренные уксусный и муравьиный эфиры (éth. acet. et formique perchlorés Malguti) и въ обоихъ случаяхъ получилъ одно и то же соединеніе, содержащее хлоръ и фосфоръ, которое онъ назвалъ хлорацетиридъ (Chloracétyphide) и которое онъ разсматриваетъ, и, кажется, весьма основательно, какъ амидъ хлоруксусной кислоты, въ которомъ N замѣщенъ P., т. е. $PH_2C_2Cl_2O$: Gmelin. Org. ch. t. I, S. 915, и Bertz, t. V S. 791.

гораздо легче въ этомъ случаѣ даетъ амидъ, нежели съ бензойнымъ эфиромъ.

Хлористый бензоилъ для этого опыта былъ приготовленъ по способу Кагура, т. е. дѣйствіемъ пятихлористаго фосфора на бензойную кислоту ¹⁾; впрочемъ, я нѣсколько сократилъ его, дѣйствуя хлоромъ прямо на смѣсь фосфора съ бензойной кислотой въ пропорціи эквивалентовъ. Реторта, въ которой производилась эта реакція, нагрѣвалась сначала въ масляной банѣ до температуры плавленія бензойной кислоты (120°); но вскорѣ такое сильное нагрѣваніе сдѣлалось безполезнымъ, потому что смѣсь могла оставаться жидкою до 60° вслѣдствіе образованія жидкаго 3-хъ хлористаго фосфора и хлористаго бензоила, которые растворяли еще не разложившуюся бензойную кислоту; наконецъ, все превратилось въ жидкость, не застывавшую при обыкновенной температурѣ отъ образовавшагося въ большемъ количествѣ хлористаго бензоила, однако я продолжалъ еще нагрѣвать, чтобы способствовать реакціи и отдѣленію хлорокиси фосфора (PCl_5O) и соляной кислоты. Наконецъ, когда хлоръ проходилъ почти безъ всякаго измѣненія, эта работа была прекращена; жидкость перевели въ другую реторту, чтобы отдѣлить ее отъ краснаго фосфора и окиси, которые неминуемо образуются при такихъ обстоятельствахъ, и перегнали сначала при 110°, чтобы отдѣлить всю хлорокись фосфора; когда жидкость перестала кипѣть при этой температурѣ и нѣсколько выше, перемѣнили пріемникъ и перегнали ее при температурѣ кипѣнія хлористаго бензоила (196°). Потомъ совершенно прозрачная жидкость была еще разъ подвержена дѣйствію хлора для превращенія послѣднихъ слѣдовъ фосфора, раствореннаго въ ней, въ хлористыя соединенія, которыя были отдѣлены перегонкой. Такимъ образомъ приготовленный и очищенный хлористый бензоилъ, нѣсколько капель котораго для пробы были разложены водой, не давалъ съ магnezіей и нашаты-

¹⁾ Ann. Ch. Ph. t. XXIII—1848, p. 327. Recherches relatives a l'action du perchlorure de phosphore sur les subst. organiques.

ремъ замѣтной реакціи на фосфоръ. Впрочемъ, въ другой разъ я употреблялъ для опыта хлористый бензоилъ, приготовленный прямо изъ масла горькихъ миндалей, но въ обоихъ случаяхъ явленія были одни и тѣ же.

Наконецъ, я пробовалъ еще новый способъ образованія хлористаго бензоила, о которомъ сообщу далѣе, въ особенной статьѣ.

Фосфористый водородъ я приготовлялъ обыкновеннымъ способомъ, нагревая фосфоръ съ вѣдкой известью¹⁾. Отдѣляющійся газъ проходилъ сначала черезъ крѣпкую соляную кислоту, которая отымала у него свойства самовозгараемости, разлагая жидкій фосфористый водородъ PH_2 , сообщающій ему это свойство, на твердое и газообразное соединенія ($5PH_2 = P_2H + 3PH_3$), какъ это извѣстно изъ наблюденій Тенара; потомъ газъ проходилъ для осушенія черезъ трубку съ жженой известью, гдѣ, кромѣ того, осѣдали пары фосфора въ видѣ желтоватаго налета, что показываетъ необыкновенную летучесть фосфора въ PH_3 газѣ или, лучше, сказать, растворимость, его паровъ въ немъ; послѣ всего этого, наконецъ, газъ проходитъ черезъ хлористый бензоилъ сначала при обыкновенной температурѣ, потомъ при легкомъ нагреваніи. Дѣйствіе немедленно оказалось, и начала отдѣляться соляная кислота. Въ этомъ я совершенно убѣдился, пропуская выходящій изъ хлористаго бензоила газъ черезъ растворъ азотнокислаго серебра, въ которомъ онъ производилъ свѣтло-сѣрый осадокъ—смѣсь хлористаго серебра съ возстановившимся и, вѣроятно, также фосфористымъ серебромъ; чѣмъ медленнѣе шелъ газъ и чѣмъ, стало быть, онъ болѣе подвергался дѣйствию хлористаго бензоила, тѣмъ осадокъ былъ свѣтлѣе, потому что большая часть фосфор. водорода поглощалась жидкостью, иногда даже получался совершенно бѣлый осадокъ одного хлористаго серебра. При этомъ я замѣтилъ, что, если жидкость была довольно сильно нагрѣта, то осадокъ получался очень тем-

¹⁾ Лучше всего для равномернаго отдѣленія газа дѣлать небольшіе шарики изъ свѣже-погашенной извести съ кускомъ фосфора внутри, какъ это описано въ руководствѣ Пелуза.

ный. Это, вѣроятно, отъ того, что газъ, проходя черезъ жидкость при такой температурѣ, нисколько въ ней не растворялся и потому дѣйствовалъ только на незначительную часть хлористаго бензоила; а при болѣе низкой температурѣ онъ распространялся болѣе или менѣе по всей жидкости, что видно было уже по пузырькамъ, которые изъ нея отдѣлялись при нагрѣваніи. Поэтому, чтобы не мѣшать этому поглощенію газа, послѣ первыхъ попытокъ я совсѣмъ не нагрѣвалъ или весьма слабо, тѣмъ болѣе, что разъ при неосторожномъ нагрѣваніи (вѣроятно, выше 100°) произошелъ взрывъ отъ прикосновенія газа съ воздухомъ, въ которомъ, какъ извѣстно, фосфористый водородъ загарается уже при 100° .

Я пропускалъ газъ по 4 или 5 часовъ въ продолженіе нѣсколькихъ дней: жидкость, сначала безцвѣтная, окрашивалась мало-по-малу и, наконецъ, приняла довольно густой оранжевый цвѣтъ, а горло реторты и пріемникъ покрылись налетомъ вещества того же цвѣта, образовавшагося тутъ, очевидно, отъ взаимнаго дѣйствія паровъ хлористаго бензоила и фосфористаго водорода.

Черезъ нѣсколько дней жидкость осадилъ изъ себя полупрозрачное аморфное вещество также оранжеваго цвѣта. Тогда пропусканіе газа было прекращено, и жидкость слита съ осадка, который былъ облитъ эфиромъ, извлекившимъ изъ него только избытокъ хлористаго бензоила, нисколько не растворивъ оранжеваго вещества. Поэтому, чтобы извлечь его отъ обработанной жидкости, я смѣшалъ ее съ большимъ количествомъ эфира, который и дѣйствительно обезцвѣтилъ ее, произведя желтый осадокъ, впрочемъ, весьма незначительный. Все оранжевое вещество было собрано и промыто до 4 разъ эфиромъ, пока онъ болѣе почти ничего не извлекалъ; потомъ я обработалъ его спиртомъ (85°), который раздѣлилъ мой продуктъ на 2 вещества: одно—бѣлое, растворимое въ немъ, другое—ярко-желтое нерастворимое.

Это обстоятельство усложнило и затруднило мои изслѣдованія, потому что, не смотря на продолжительное пропусканіе

фосф. водорода, все-таки его дѣйствіе такъ слабо ¹⁾, что только незначительная часть хлористаго бензоила превратилась въ упомянутые продукты, которыхъ я поэтому получилъ не болѣе 5 граммовъ. Такое малое количество, которое еще уменьшилось при раздѣленіи и очищеніи другъ отъ друга этихъ 2 веществъ, не позволило мнѣ сдѣлать полнаго анализа и всѣхъ изслѣдованій, которыхъ требуютъ неизвѣстныя еще соединенія, и потому, къ сожалѣнію, я не могу представить здѣсь полной химической исторіи этихъ соединеній; но я старался подвергнуть ихъ такого рода изслѣдованіямъ, которыя бы скорѣй всего могли опредѣлить ихъ химическій характеръ, объяснить реакцію и привести къ самому вѣроятному химическому составу неизвѣстныхъ веществъ.

Обращаюсь теперь къ ихъ описанію, начиная съ бѣлаго соединенія. Довольно легко растворимое въ крѣпкомъ и горячемъ спиртѣ, оно частью осаждается изъ него при охлажденіи въ видѣ бѣлаго аморфнаго порошка, вода совершенно выдѣляетъ его изъ этого раствора; разсмотрѣнное въ такомъ видѣ подъ микроскопомъ, оно не представляло никакихъ слѣдовъ кристаллизаціи; сухое и при обыкновенной температурѣ оно не имѣетъ запаха, но при нагрѣваніи издаетъ непріятный запахъ, нѣсколько напоминающій запахъ губоцвѣтнаго растенія *Phlomis tuberosa*. Около 100° оно уже плавится и застываетъ потомъ въ полупрозрачную массу. Само по себѣ не имѣетъ никакой реакціи, но оставленное сырое на воздухѣ издаетъ непріятный запахъ и получаетъ кислую реакцію. Въ избыткѣ щелочи оно растворимо, не показывая однако свойствъ настоящей кислоты, потому что осаждается изъ раствора отъ прибавленія нѣсколькихъ капель кислоты, гораздо прежде нейтрализаціи. Отъ солей серебра оно чернѣетъ, особенно при нагрѣваніи, что уже показываетъ присутствіе въ немъ фосфора.

Окисленное и растворенное азотной кислотой, бѣлое вещество даетъ съ солями магnezіи и амміака реакцію на фосфорную

¹⁾ Нужно еще замѣтить, что газъ этотъ всегда бываетъ разжиженъ водородомъ.

кислоту; соли серебра производятъ въ этомъ растворѣ желтый осадокъ, совершенно растворимый въ азотной кислотѣ, что показываетъ отсутствіе хлора въ бѣломъ соединеніи.

Какъ я уже замѣтилъ, недостаточное количество вещества не позволило мнѣ сдѣлать полного его анализа; но самая простота реакціи, которая, очевидно, не простиралась на углеродъ, а происходила только между хлоромъ органическаго соединенія и водородомъ газа, давала возможность выразить съ большою вѣроятностью химическій составъ и, слѣдов., реакцію его образованія, не опредѣляя всѣхъ его элементовъ, а только одинъ изъ нихъ, имѣющій болѣе рѣшительное вліяніе на этотъ составъ. Потому я опредѣлилъ количественно одинъ фосфоръ, какъ единственный элементъ, который въ этомъ случаѣ могъ дать болѣе или менѣе рѣшительное понятіе объ эквивалентѣ и формулѣ цѣлаго соединенія:

0,8^г.1948 вещества, высушеннаго при 60° въ струѣ сухого воздуха, были растворены въ азотной кислотѣ, жидкость осторожно выпарена въ платиновомъ тиглѣ и остатокъ прокаленъ въ присутствіи взвѣшеннаго количества магnezіи; прибавокъ вѣса показываетъ фосфорную кислоту:

тигель съ магnezіей	= 33,5821
тигель послѣ прокаливанія съ веществомъ.	= 33,6190
прибавокъ вѣса отъ фосфорной кислоты	= 0,0369,

который соотвѣтствуетъ 0,8^г.0164 фосфора во взятомъ количествѣ вещества; такое содержаніе, переведенное на 100, даетъ 8,4; слѣдовательно процентный составъ соединенія можно выразить такъ:

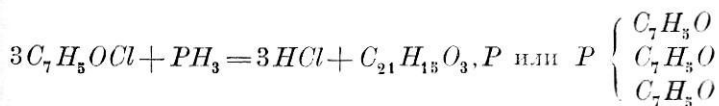
фосфора	8,4
остальныхъ элементовъ (C, H, O)	91,6
	100,0

По химическимъ свойствамъ дѣйствующихъ соединеній и, наконецъ, по тѣмъ явленіямъ, которыя сопровождали реакцію, нельзя сомнѣваться, что она происходила только между водородомъ

фосфористаго водорода и хлоромъ бензойнаго соединенія, не касаясь его углерода и кислорода; и потому намъ нужно только опредѣлить между сколькими эквивалентами обоихъ соединеній происходила реакція; содержаніе фосфора въ продуктѣ можетъ, кажется, совершенно это рѣшить; разберемъ разные случаи реакціи и сравнимъ ихъ съ результатомъ нашего анализа.

Если бы реакція происходила, какъ мы предполагали, начавши нашъ опытъ, между простыми эквивалентами соединеній по аналогіи съ образованіемъ бензамида, то въ такомъ случаѣ получался бы по реакціи:

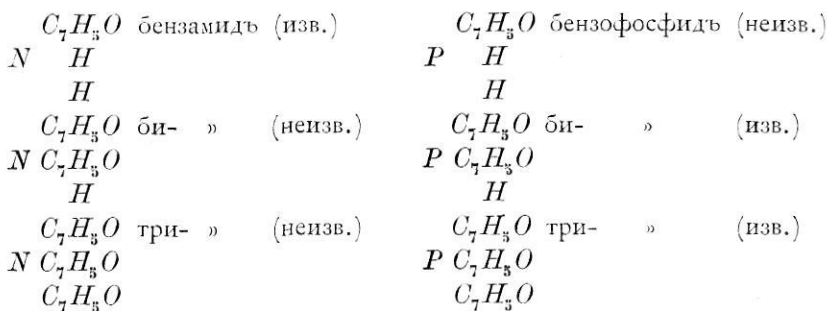
$C_7H_5OCl + PH_3 = HCl + C_7H_5O, PH_2$ бензофосфидъ, формула котораго требуетъ 20% фосфора, что несогласно съ нашимъ результатомъ, — слѣдовательно, происходила другая реакція. Въ нашихъ общихъ замѣчаніяхъ о явленіяхъ сочетанія мы показали, что PH_3 , какъ и амміакъ, имѣлъ 3 степени сочетанія, потому въ этомъ случаѣ онъ могъ вступить въ сочетаніе съ двумя и даже съ тремя экв. органическаго соединенія. Реакція съ двумя эквивалентами также несогласна съ нашимъ анализомъ. Съ тремя же эквивалентами получается соединеніе, совершенно соотвѣтствующее нашему опредѣленію фосфора, котораго эта формула требуетъ 9%, а мы получили 8,4;



разница въ полупроцентъ совершенно объяснима незначительной потерей при выпариваніи, поэтому мы считаемъ себя въ правѣ заключить, что полученное нами бѣлое соединеніе есть *трибензофосфидъ* (или, кратче, трибензифидъ).

Соотвѣтствующее ему соединеніе для амміака, хотя еще не получено, но, вѣроятно, можетъ образоваться при дѣйствіи избытка хлористаго бензоила на бензамидъ, и открытые Гофманомъ 3-хъ спиртные амміаки даютъ намъ нѣкоторое право это предполагать. Поэтому теперь можно представить рядъ извѣстныхъ и возмож-

ныхъ сочетаній амміака и фосфорнаго водорода съ бензойной кислотою или хлор. бензоиломъ слѣдующимъ образомъ:



Теперь, если мы обратимся къ химическимъ условіямъ образованія нашего соединенія, то еще болѣе убѣдимся въ вѣроятности такой реакціи.

Прежде всего замѣтимъ, что PH_3 гораздо легче отдастъ свой водородъ, нежели амміакъ: около 150° онъ уже разлагается на водородъ, твердый фосфористый водородъ и даже фосфоръ, тогда какъ амміакъ выдерживаетъ красно-калильный жаръ безъ всякаго измѣненія; онъ легко возстановляетъ многія металлическія соли, теряя свой водородъ въ видѣ воды; сѣра также при нагрѣваніи отнимаетъ у него этотъ элементъ и т. д. Ничего подобнаго амміакъ не представляетъ. Поэтому весьма естественно, что PH_3 , встрѣчая избытокъ хлористаго бензоила, который, какъ мы замѣтили, довольно легко теряетъ свой хлоръ въ видѣ соляной кислоты, даетъ третью степень сочетанія. Впрочемъ, очень можетъ быть и даже довольно вѣроятно, что не прямо образовался трибензофосфидъ, а что ему предшествовали первыя двѣ степени сочетанія; но, встрѣчая потомъ избытокъ хлористаго бензоила, онъ тотчасъ или мало-по-малу перешли въ высшую, предѣльную степень. Любопытно было бы получить эти два соединенія. Для этого, разумѣется, нужно измѣнить условія: наприм., дѣйствовать PH_3 -мъ на эфирный растворъ хлористаго бензоила; эти соединенія, вѣроятно, нерастворимыя въ немъ, осаждались бы и не подвергались такимъ образомъ дальнѣйшему дѣйствию хлористаго бензоила.

Все это, кажется, достаточно объясняетъ образованіе полученнаго нами бѣлаго вещества и подтверждаетъ предложенную для него формулу $C_{21}H_{15}O_5P$.

Способъ, который мы избрали для опредѣленія фосфора въ этомъ соединеніи, показался намъ самымъ удобнымъ въ этомъ случаѣ; простота его и скорость исполненія устраняли потери, неизбѣжныя при длинной и сложной манипуляціи: вотъ почему мы не употребили способа Бертве посредствомъ взвѣшеннаго количества чистаго желѣза, также отвергли соль магнестіи, которая еще, какъ теперь извѣстно, нѣсколько растворима въ водѣ.

Наконецъ, мы предпочли магнестію окиси свинца, которую иногда употребляютъ въ подобныхъ случаяхъ, во-первыхъ, потому, что это при прокаливаніи на воздухѣ можетъ поглотить кислородъ, а во-вторыхъ,—для того, чтобы можно было прокалывать въ платиновомъ тиглѣ.

Чтобы убѣдиться въ достовѣрности употребленнаго мною способа, я сдѣлалъ предварительный опытъ со взвѣшеннымъ количествомъ фосфора: потеря была самая незначительная—менѣе полупроцента—и произошла только отъ того, что при окисленіи фосфора азотной кислотой небольшое количество паровъ его было увлечено изъ колбы.

Другое соединеніе, оставшееся послѣ обработки осадка спиртомъ, представляется въ видѣ аморфнаго оранжеваго порошка, нерастворимаго, повидимому, ни въ какихъ жидкостяхъ, развѣ только въ хлористомъ бензолѣ, изъ котораго оно осѣло; по крайней мѣрѣ, ни эфиръ, ни бензолъ и другіе углеводороды, ни углесѣра его не трогаютъ.

Оно издаетъ очень сильный и пронизательный запахъ, особенно при нагреваніи, нѣсколько напоминающій бѣлое соединеніе, но несравненно его острѣе и болѣе похожій на запахъ хрѣна или рѣдьки. При нагреваніи со щелочами этотъ запахъ усиливается, и къ нему присоединяется еще запахъ фосфористаго водорода, и самое вещество бурѣетъ, не растворяясь; кислоты возстановляютъ его прежній цвѣтъ. Дымящаяся азотная кислота

окисляеть его со взрывомъ, а обыкновенная превращаетъ его въ смолистое вещество пріятнаго миндальнаго запаха. Опредѣленіе въ немъ фосфора привело къ слѣдующимъ результатамъ:

0,428 вещества, окисленные и прокаленные съ магнезіей (0,264), прибавили къ ея вѣсу 0,3864, что соотвѣтствуетъ 0,1717 фосфора; переведенное на сто это дастъ слѣдующій составъ желтаго вещества:

40	фосфора
60	остальныхъ элементовъ (C, H, O)
100	

Такое содержаніе фосфора всего вѣроятнѣе можно объяснить слѣдующей реакціей:



продуктъ которой есть *бифосфобензидъ*, требующій 38% фосфора; лишніе 2% могли произойти отъ примѣси незначительнаго количества какого-нибудь фосфористаго соединенія, какъ напримѣръ, окиси фосфора или твердаго фосфористаго водорода, образовавшихся во время реакціи окисленіемъ небольшого количества фосфористаго газа; и, такъ какъ полученное мною желтое соединеніе, какъ я уже говорилъ, ни въ чемъ не растворяется, то я не могъ его очистить совершенно отъ упомянутыхъ примѣсей такого же свойства.

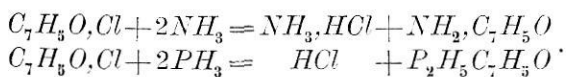
Образованіе бифосфобензида $\text{P}_2\text{H}_5, \text{C}_7\text{H}_5\text{O}$ при бывшихъ обстоятельствахъ, кажется намъ довольно вѣроятнымъ и имѣеть аналогію со многими химическими явленіями: замѣтимъ, что при взаимномъ дѣйствіи двухъ тѣлъ весьма часто одновременно образуются низшія и высшія соединенія относительно одного изъ нихъ; я уже не говорю о разныхъ степеняхъ окисленія, кислыхъ и основныхъ соляхъ и т. п., но даже самый амміакъ даетъ подобныя явленія: всѣмъ извѣстны разнообразныя соединенія, которыя получилъ Лоранъ дѣйствіемъ амміака на изатинъ; хотя образованіе ихъ выражается одной общей реакціей сочетанія амміака съ изатиномъ при выдѣленіи воды, но они отличаются между

собою относительнымъ числомъ эквивалентовъ обоихъ тѣлъ, вошедшихъ въ сочетаніе. Но ближайшая аналогія бифосфобензида — это съ биаммоніакальными соединеніями или съ биамидами и би-аммоніями, установленными недавно Лораномъ въ его общей теоріи аммоніакальныхъ соединеній¹⁾, которую потомъ оправдалъ на опытѣ Жераръ для нѣкоторыхъ платиновыхъ соединеній²⁾; такъ напримѣръ, соль Рейзе, $PtCl, 2NH_3$ Жераръ представляетъ ClH, N_2H_5Pt (chlorhydrate de diplatosammine), заключающее платинистый двуамміакъ (diamine N_2H_6 Лорана), которому, по его мнѣнію, соответствуетъ diphosphammine P_2H_6 .

Кромѣ всѣхъ этихъ аналогій, въ пользу предложенной нами формулы для оранжеваго соединенія говоритъ болѣе всего простота самой реакціи, ее объясняющей и совершенно соответствующей дѣйствительнымъ наблюдаемымъ явленіямъ.

Итакъ, изслѣдованія наши о дѣйствіи фосфористаго водорода на хлористый бензоилъ позволяютъ, я думаю, заключить, что RH_3 такъ же, какъ и амміакъ, входитъ въ этомъ случаѣ въ сочетаніе, отдѣляя свободную соляную кислоту, которая въ случаѣ амміака оставалась съ нимъ въ соединеніи въ видѣ нашатыря; но, тогда какъ амміакъ даетъ только одно соединеніе и, именно, первую степень сочетанія—бензамидъ, фосфористый водородъ образуетъ въ этомъ случаѣ, по крайней мѣрѣ, 2 соединенія: одну высшую степень сочетанія—трибензофосфидъ, а другую низшую степень, которую можно назвать первою степенью сочетанія типа бифосфина PH_6 ; а самое соединеніе бифосфобензидъ.

Замѣтимъ, впрочемъ, что симметрія реакціи образованія этого тѣла еще ближе подходитъ къ реакціи бензамида, нежели трибензофосфида, а именно:



¹⁾ Comptes rendus des travaux de chimie. 1850, p. 201. A. Lorent. Sur es combinaisons ammoniacales.

²⁾ Ib. 273. Ch. Gerhardt. Recherches sur les combinaisons ammoniacales du platine.

Слѣдовательно, обѣ реакціи происходятъ между такими же эквивалентными пропорціями дѣйствующихъ соединений; но, такъ какъ RH_3 не можетъ соединиться съ ClH , то оба экв. RH_3 входятъ въ сочетаніе съ бензойной группой. Такимъ образомъ, можетъ быть, лучше всего объясняется образованіе бифосфобензида въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ не образуется соотвѣтствующаго ему соединенія амміака. Съ другой стороны, то обстоятельство, что соляной кислоты не отдѣляется при дѣйствіи амміака, объясняетъ, можетъ быть, почему не образуется трибензамида, потому что тогда долженъ бы быть избытокъ амміака, чтобы соединиться съ соляной кислотой, а въ такомъ случаѣ нѣтъ причины, чтобы амидъ перешелъ въ высшую степень сочетанія, когда могутъ образоваться еще низшія; тогда какъ RH_3 , теряя легче свой водородъ и не имѣя сродства къ соляной кислотѣ, легко отдѣляетъ ее. Можетъ быть, дѣйствуя RH_3 на іодистый бензоилъ, получится бензофосфидъ, потому что реакція при этомъ должна быть совершенно такая, какъ при образованіи бензамида.

Желая испытать аналогію RH_3 съ амміакомъ въ другихъ обстоятельствахъ, я пробовалъ получить его соединеніе съ альдегидомъ, подобное альдегидъ-аммоніаку, но безъ всякаго успѣха; я пробовалъ также его дѣйствіе на іодистый этилъ, въ надеждѣ получить соединеніе, соотвѣтствующее этиламину, но, прочитавъ въ одной изъ послѣднихъ статей Гофмана, о которыхъ мы уже упоминали, намекъ на эту реакцію и, полагая, что этотъ ученый самъ намѣренъ привести ее въ исполненіе, я не продолжалъ своихъ опытовъ, хотя они были начаты гораздо прежде появленія этой статьи; кажется, впрочемъ, Гофманъ по сію пору еще ничего объ этомъ не публиковалъ. При своемъ опытѣ я однако не замѣтилъ реакціи, которая, если происходила, была, вѣроятно, чрезвычайно слабая.

Далѣе я покуда еще не продолжалъ своихъ изслѣдованій о дѣйствіи RH_3 , потому что, изучая вообще явленія сочетанія, я началъ и другія работы въ этомъ направленіи, изъ которыхъ нѣкоторыя уже привели меня къ положительнымъ результатамъ,

хотя еще не разъясненнымъ анализомъ, но о которыхъ я позволю себѣ сказать въ концѣ нѣсколько словъ.

Въ скоромъ времени, однако, я постараюсь болѣе разъяснить описанную мною реакцію фосфористаго водорода. Теперь же я обращаюсь къ упомянутымъ изслѣдованіямъ.

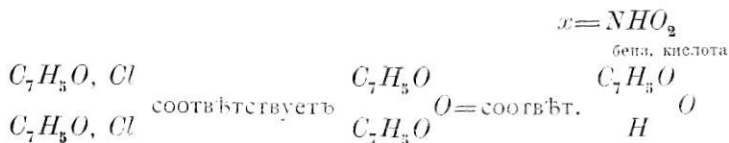
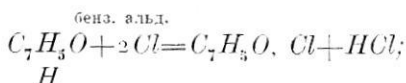
О новомъ случаѣ образованія хлористаго бензоила.

Нѣкоторые химики, какъ напр., Жераръ ¹⁾, относятъ образованіе хлористаго бензоила изъ масла горькихъ миндалей къ явленіямъ металептическаго замѣщенія, и въ самомъ дѣлѣ, симметрія реакціи, которой, какъ мы уже замѣтили въ общей части, Жераръ прилагаетъ слишкомъ большое значеніе, согласуется съ этимъ мнѣніемъ, но всѣ химическія свойства этого соединенія и новый способъ его образованія, открытый Кагуромъ, совершенно противорѣчатъ такому предположенію знаменитаго французскаго ученаго: они показываютъ, что хлоръ не имѣетъ въ немъ металептическаго значенія, а скорѣе галондное, и замѣщаетъ $\frac{1}{2}$ объема кислорода, а не 2 объема водорода. Въ самомъ дѣлѣ, онъ участвуетъ въ сочетаніяхъ, выдѣляясь при этомъ въ видѣ соляной кислоты, что никогда не бываетъ, какъ мы уже показали съ металептическимъ хлоромъ, который переходитъ въ сочетанное соединеніе въ органической группѣ; при томъ извѣстно, что въ бензойномъ альдегидѣ можно произвести азотное (слѣд., металептическое) замѣщеніе, и этотъ азотный альдегидъ при окисленіи даетъ нитробензойную кислоту, можетъ также дать гидрамидъ и т. п., однимъ словомъ,—всѣ соединенія, какъ и первоначальный его типъ. Если бы хлористый бензоилъ былъ бы продуктъ металептическаго замѣщенія, то онъ точно такъ же далъ бы хлорбензойную кислоту и при сочетаніи съ амміакомъ гидрамидъ, а не бензамидъ. Мы все это объясняемъ тѣмъ, что бензойный альдегидъ, заключая одинъ

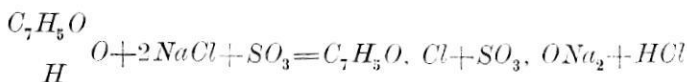
¹⁾ Онъ описываетъ оба эти тѣла въ одномъ родѣ (genre); масло горьк. минд. подъ именемъ benzoïlcl, это—benzoïlcl chloré.

экв. водорода сочетанія (или металлич.) теряетъ именно его при дѣйствіи на него хлоромъ, а остатокъ соединяется съ хлоромъ, который тутъ представляетъ $\frac{1}{2}$ объема кислорода. Удвоивши эквивалентъ хлор. бензоила и замѣстивъ хлоръ кислородомъ, получится

бензойный ангидридъ $\frac{C_7H_5O}{C_7H_5O}O$, соотвѣтствующій $2C_7H_5O, Cl$, который есть, слѣдовательно, хлористый ангидридъ бензойной кислоты, что и оправдывается тѣмъ, что, вступая въ двойное разложеніе съ водой, онъ переходитъ въ бензойную кислоту; къ бензойному ангидриду онъ относится какъ соляная кислота (одноводородная) къ водѣ (соединенію двуводородному). Реакцію образованія хлористаго бензоила и его аналогію можно выразить слѣдующимъ образомъ:



Образованіе хлористаго бензоила при дѣйствіи пятихлористаго фосфора на бензойную кислоту подтверждаетъ эти аналогіи. Основываясь на этомъ, я придумаю новую реакцію образованія хлористаго бензоила, состоящую въ томъ, чтобы дѣйствовать на бензойную кислоту галоидной солью въ присутствіи безводной кислоты:

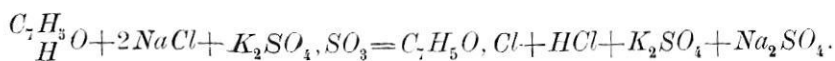


$2NaCl$ вступаютъ въ двойное разложеніе съ бензойной кислотой (типъ воды $\frac{Bz}{H}O$) и переводятъ ее въ HCl и C_7H_5O, Cl , также

типа соляной кислоты, а образовавшаяся Na_2O соединяется съ SO_3 .

Чтобы исполнить эту реакцію, я смѣшала бензойную кислоту съ поваренной солью и безводнымъ кислымъ сѣрнокислымъ кали $SO_4K_2 + SO_3$ въ пропорціи показанной реакціи и смѣсь нагрѣвала въ ретортѣ до $180^\circ - 200^\circ$.

Предвидѣнная мною реакція дѣйствительно произошла: стала выдѣляться соляная кислота и смѣсь сдѣлалась мокрою отъ образовавшагося хлористаго бензоила; но, поглощенный большимъ количествомъ твердыхъ веществъ, онъ почти совсѣмъ не перегонялся, и я долженъ былъ, разбивши реторту, извлечь изъ твердой массы, издававшей острый и характеристическій запахъ хлористаго бензоила, это соединеніе эфиромъ, который, выпаренный, оставилъ небольшое количество смѣси бензойной кислоты и хлористаго бензола со всѣми его признаками. Реакція почти не требуетъ объясненія.



Какъ видно, эта реакція имѣетъ только теоретическій интересъ, но неудобна на практикѣ для приготовленія хлоробензойнаго ангидрида; но, впрочемъ, она можетъ быть удобна для приготовленія подобныхъ соединений болѣе летучихъ кислотъ, какъ напр., уксусной; извѣстно, что ея хлорангидридъ C_2H_3O, Cl недавно получилъ Жераръ дѣйствіемъ трехъ-хлористаго фосфора на кристаллическую кислоту.

Теперь, въ заключеніе этого разсужденія, позволю себѣ сказать нѣсколько словъ о начатыхъ мною работахъ, относящихся также къ явленіямъ сочетанія.

Наблюденія надъ сухой перегонкой альдегидъ-аммоніака.

Сочетаніе амміака со спиртомъ (1-нимъ экв.) есть алкалоидъ, этиламинъ $NH_2C_2H_5$, съ уксусной кислотою—нейтральный ацетамидъ $NH_2C_2H_3O$. Любопытно было бы получить сочетаніе его съ альдегидомъ, какъ съ среднимъ членомъ между тѣми двумя соединеніями, слѣдующей реакціей $C_2H_4O + NH_3 - H_2O = NO_2, C_2O_3 -$
альдегидъ аммоніакъ.

альдегидаминъ, не содержащій въ себѣ кислорода и отличающійся отъ этиламина только H_2 ; потому можно надѣяться, что онъ также былъ бы летучій алкалоидъ. Имѣя это въ виду, я попробовалъ перегонять альдегидъ-аммоніакъ въ присутствіи безводной фосфорной кислоты, а въ другой разъ съ хлористымъ цинкомъ; извѣстно, что при такихъ обстоятельствахъ аммоніакальныя соли даютъ амиды и нитрилы, теряя элементы воды.

Сначала при слабомъ нагреваніи происходитъ, на счетъ находящейся въ смѣси воды, двойное разложеніе: отдѣляется альдегидъ и образуется аммоніакальная соль, также перегоняется нѣсколько альдегидъ-аммоніака; но при дальнѣйшемъ нагреваніи, которое поэтому нужно вести быстро, начинается очень сложное разложеніе: масса бурѣетъ, отдѣляется углекислый амміакъ и даже вода и, наконецъ, перегоняется маслообразное вещество, сначала безцвѣтное, но потомъ все болѣе и болѣе темное; въ ретортѣ остается бурое полуобугленное вещество, занимающее, по крайней мѣрѣ, втрое большій объемъ, нежели первоначальная смѣсь. Въ приѣмникъ собирается аммоніакальная жидкость съ бурымъ маслообразнымъ слоемъ на поверхности. Отъ прибавленія кислоты

къ продукту перегонки сначала съ шипѣніемъ отдѣлилась углекислота, а потомъ совершенно исчезла маслообразная жидкость; щелочи снова выдѣляли ее изъ прозрачнаго раствора. Изъ этого я заключилъ, что маслообразное вещество имѣетъ свойства алкалоида. Но сложность реакцій во время сухой перегонки альдегида-аммоніака и весьма трудная летучесть этого тѣла показывали въ то же время, что оно не было ожидаемымъ альдегидаминомъ, а содержало, по крайней мѣрѣ, вдвое больше его углерода; однако, тѣмъ не менѣе я обратилъ на него все свое вниманіе, стараясь по возможности замѣтить его свойства, насколько позволяло мнѣ небольшое количество полученнаго мною продукта.

Это маслообразное вещество имѣетъ чрезвычайно пронизательный запахъ жженныхъ перьевъ, который на долго пристаегъ къ рукамъ и платю.

Я отдѣлилъ его эфиромъ отъ аммоніакальной жидкости и, выпаривъ, насытилъ осторожно сѣрной кислотой оставшееся маслообразное вещество, потомъ обильно его спиртомъ, чтобы отдѣлить отъ аммоніакальной соли, вѣроятно, растворимую соль алкалоида; и, дѣйствительно, профильтрованный горячій растворъ, который оставилъ много не растворенной аммоніакальной соли, при сильномъ охлажденіи осадилъ изъ себя блестящія кристаллическія пластинки; на воздухѣ онѣ чрезвычайно легко бурлили и расплывались; ни онѣ, ни жидкость не имѣли уже больше запаха, но щелочи опять производили его въ ихъ растворѣ, который при этомъ дѣлался мутнымъ. При легкомъ нагреваніи эти кристаллики снова исчезали, но при охлажденіи опять появлялись; но, оставивъ ихъ въ спиртовой жидкости, они черезъ нѣсколько дней совсѣмъ исчезли, такъ что никакое охлажденіе не вызывало болѣе ихъ выдѣленія. Я замѣтилъ, что черезъ нѣсколько дней щелочи производили въ растворѣ этого алкалоида твердый бурый осадокъ; можетъ быть,—это уже измѣненный алкалоидъ; а, можетъ быть, подобно и многимъ другимъ жидкимъ алкалоидамъ, какъ напр., анилину, онъ въ первый моментъ выдѣляется въ твердомъ видѣ.

Такая измѣняемость этого алкалоида не позволила мнѣ получить его въ чистомъ и кристаллическомъ состояніи (изъ небольшого притомъ количества), чтобъ подвергнуть его анализу и потому я про него ничего болѣе не знаю въ настоящее время, но вскорѣ надѣюсь пріобрѣсти и сообщить болѣе точныя свѣдѣнія объ этомъ предметѣ.

ПОЛОЖЕНІЯ.

- I. Химическое значеніе, *valeur chimique*, элементовъ зависитъ отъ всѣхъ явленій (какъ физическихъ, такъ и химическихъ), связывающихъ эти элементы съ цѣлымъ соединеніемъ, и можетъ быть выражено функцией тѣхъ измѣненій, которыя сопровождаютъ извѣстное превращеніе матеріи.
- II. Полезно было бы, для дальнѣйшаго развитія науки, выражать химическими формулами эти значенія, какъ это предлагалъ Персоцъ ¹⁾, — разумѣется, не соединяя съ ними понятія французскаго ученаго о молекулярномъ расположеніи.
- III. Явленія сочетанія, опредѣляясь, какъ и всѣ химическія явленія, значеніемъ участвующихъ элементовъ, обусловливаются именно металлическимъ и галогиднымъ или амфиднымъ значеніемъ ихъ.
- IV. Разсматривая съ этой же точки зрѣнія образованіе азотныхъ тѣлъ (*corps nitrés*), его слѣдуетъ отнести къ явленіямъ металлическаго замѣщенія, а не къ сочетаніямъ.
- V. Возможность сочетанія фосфористаго водорода подобно амміаку подтверждаетъ то мнѣніе, что фосфоръ находится въ ѳлковинныхъ веществахъ въ такомъ же видѣ (т. е. имѣетъ то же химическое значеніе), какъ азотъ, неопредѣленную (хотя, разумѣется, эквивалентную) часть котораго онъ замѣщаетъ въ нихъ; слѣдовательно, въ такомъ видѣ, какъ въ водородномъ соединеніи.

¹⁾ Persoz. Introduction à la chimie moléculaire. 1839.

ИЗСЛѢДОВАНІЯ

НАДЪ

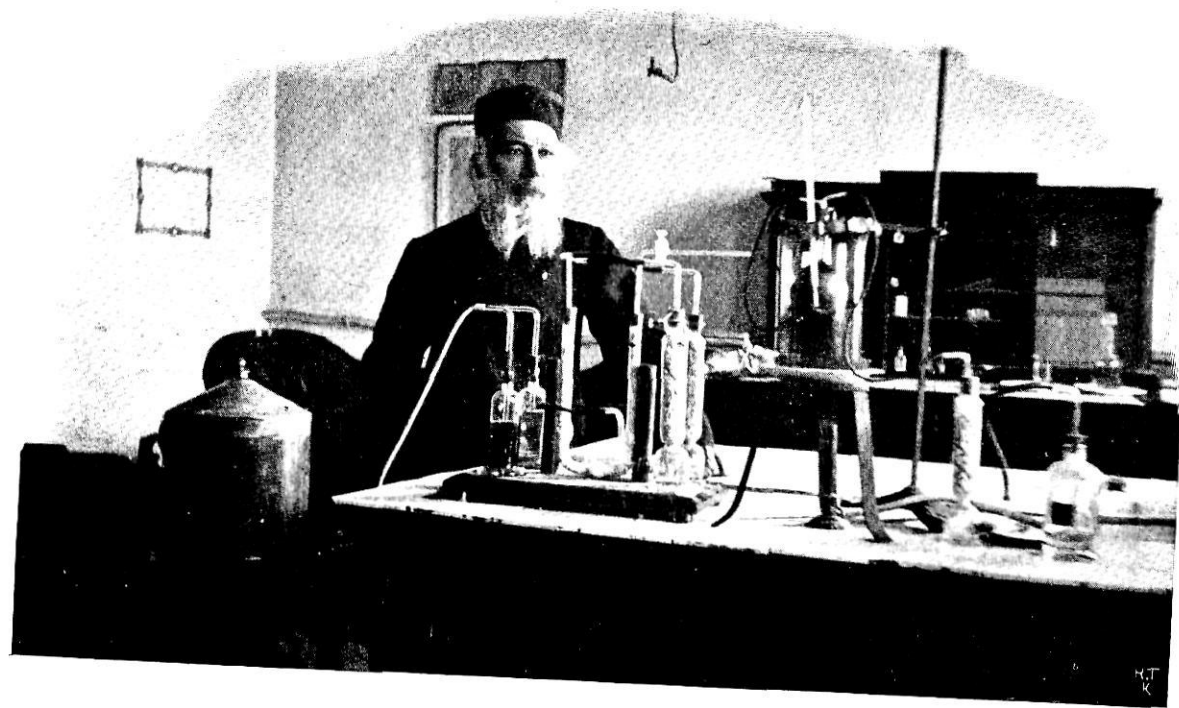
ЯВЛЕНІЯМИ ВЫТЪСНЕНІЯ

ОДНИХЪ ЭЛЕМЕНТОВЪ ДРУГИМИ

ПРОФЕССОРА

Н. Н. БЕКЕТОВА.

По изданію 1865 года.



Н. Н. Бекетовъ — въ своемъ рабочемъ кабинетѣ. 1879 г.

Тип. А. Дарго.

Выдѣленіе однихъ элементовъ другими изъ соединений представляетъ явленіе, имѣющее самый глубокой научный интересъ, потому что здѣсь мы прямо сталкиваемся съ первоначальными химическими свойствами этихъ элементовъ. Это явленіе обнаруживаетъ въ самомъ простомъ видѣ то, что называютъ химическимъ средствомъ, тотчасъ указывая на химическое различіе элементовъ, чего не обнаруживаютъ явленія прямого соединенія. Вытѣсненіемъ другъ друга изъ соединений характеризуются элементы, такъ: въ химіи составилось, напр., понятіе о необыкновенной химической энергіи калия, основанное на томъ, что онъ вытѣсняетъ почти всѣ другіе металлы; эти свойства его послужили къ открытію глиня, кремня, цирконія, барія и множества другихъ простыхъ тѣлъ. По этимъ же явленіямъ составляются таблицы средства простыхъ тѣлъ. Съ другой стороны, извѣстная зависимость явлений вытѣсненія отъ внѣшнихъ физическихъ условій, каковы, напр., температура, давленіе, масса и проч. представляютъ также удобный случай познакомиться съ вліяніемъ этихъ условій на химическія реакціи.

Поэтому понятно, что изученіе этихъ явлений скорѣе всего можетъ привести на общія начала для объясненія химическихъ явлений. Убѣжденный въ этомъ, я обратился къ изслѣдованію явлений вытѣсненія: своими опытами я старался пополнить нѣкоторые пробѣлы и вообще увеличить число извѣстныхъ фактовъ этой реакціи. Результаты этихъ опытныхъ изслѣдованій изложены въ первой части этого сочиненія. Но, имѣя въ виду, какъ было сказано, что въ этихъ явленіяхъ скорѣе всего можно прослѣдить какое-нибудь общее правило химическаго дѣйствія, я обратилъ особенное вниманіе на чисто теоретическую сторону этого вопроса.

Въ этой части своего труда я старался связать химическія явленія съ общими механическими свойствами матеріи, принявъ во вниманіе относительныя массы и разстоянія дѣйствующихъ частицъ. Я считаю себя въ правѣ ввести эти величины въ мои химическія соображенія, такъ какъ они даются опытомъ. Нѣкоторые простыя правила, которыя обнаружались при этомъ способѣ разсматриванія химическихъ явленій, убѣдили меня, что я попалъ не на ложный путь.

Строго-математическій методъ, который такъ легко прилагается къ выраженію астрономическихъ явленій, не былъ еще приложенъ къ изученію химическихъ явленій, можетъ быть, для этого нѣтъ еще достаточно точныхъ данныхъ. Не обладая самъ необходимыми для этого математическими свѣдѣніями, я и не могъ взяться за это, а только указалъ на возможность и путь такого примѣненія, и потому желательно было бы, чтобы люди, знакомые съ примѣненіемъ математики къ молекулярнымъ явленіямъ, обратили бы свои изысканія и на химическія явленія.

I. Опытныя изслѣдованія.

Для пополненія нашихъ свѣдѣній о явленіяхъ возстановленія, я избралъ для своихъ изслѣдованій нѣсколько частныхъ случаевъ, казавшихся мнѣ наиболѣе поучительными. Такимъ образомъ, я пришелъ къ изученію возстановляющаго дѣйствія водорода при обыкновенной температурѣ, которое было почти неизвѣстно. Хотя при высокихъ температурахъ это дѣйствіе очень энергично и общеупотребительно, но въ этомъ случаѣ нѣтъ полной аналогіи съ возстановленіемъ одного металла другимъ—мокрымъ путемъ; съ другой стороны, и самое газообразное состояніе водорода какъ бы скрываетъ его металличность, которая даже и теперь признается не всѣми химиками. Поэтому опыты въ этомъ направленіи для разясненія металлическихъ свойствъ водорода и мѣста его въ ряду другихъ металловъ казались мнѣ небезполезными. Самый способъ дѣйствія водорода, избранный мною, а именно, подъ болѣе или менѣе высокимъ давленіемъ, далъ мнѣ случай отчасти изучить и вліяніе этого условія на химическія реакціи. Чтобы лучше разяснить этотъ послѣдній вопросъ, я произвелъ рядъ опытовъ надъ углекислотой съ спеціальною цѣлью изученія давленія.

Я изслѣдовалъ также, но съ гораздо меньшею подробностью, нѣкоторые другіе, еще неизвѣстные случаи возстановленія, какъ напр.: кремнія—цинкомъ, барія—глинемъ и нѣкоторые другіе. Эта первая часть содержитъ описаніе этихъ изслѣдованій, частью уже опубликованныхъ, а частью нѣтъ.

§ 1.

Дѣйствіе водорода на растворы серебра и ртути при различныхъ давленіяхъ ¹⁾.

Растворъ азотнокислаго серебра, какъ было давно извѣстно, осаждаетъ серебро, если чрезъ него пропустить водородъ; растворъ же сѣрнокислаго серебра при этомъ не измѣняется, конечно, если водородъ дѣйствуетъ въ темнотѣ, какъ это показали опыты Дюма, Озанна и Магнуса. Впрочемъ, эти свѣдѣнія отрывочныя, и сами наблюденія были сдѣланы мимоходомъ; условія реакціи не были изучены; отношенія растворовъ ртути и другихъ металловъ были совершенно неизвѣстны; вопросъ этотъ, однимъ словомъ, былъ едва затронутъ, и мнѣ онъ казался стоящимъ болѣе внимательнаго разсмотрѣнія, для чего я и предпринялъ рядъ опытовъ.

Чтобы сдѣлать болѣе замѣтнымъ дѣйствіе водорода и вызвать его въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ оно еще не было замѣчено, я попробовалъ дѣйствовать водородомъ при высокомъ давленіи въ запаянныхъ трубкахъ, не имѣя въ виду собственно изучить вліяніе давленія. Этотъ способъ давалъ возможность производить опыты болѣе продолжительное время, и самое количество дѣйствія, отъ большей густоты водорода, должно было увеличиться. Однако, дѣйствуя при различныхъ давленіяхъ, я замѣтилъ нѣкоторыя особенности, которыя заставили меня обратить вниманіе и на самое условіе реакціи, т. е. на вліяніе давленія на химическое дѣйствіе газовъ. Для разъясненія этого послѣдняго вопроса, я произвелъ отдѣльное изслѣдованіе надъ отношеніемъ углекислоты къ солямъ извести. Эти изслѣдованія описаны ниже, въ особой главѣ.

Способъ, которымъ были произведены опыты для изслѣдованія дѣйствія водорода, очень простой. Въ различныя вѣтви

¹⁾ Этотъ параграфъ изложенъ частью по моей статьѣ, представленной Парижской Академіи Наукъ въ 1859 г.; она напечатана въ *Comp. Rend.* XLVIII, 442.

изогнутой нѣсколько разъ стеклянной трубѣ (см. рисунокъ 1 на таблицѣ) помѣщаютъ отдѣльно другъ отъ друга — металлическій растворъ, кислоту и очищенный цинкъ и запаиваютъ открытый конецъ трубѣ; потомъ, наклоня понемногу трубку, заставляютъ цинкъ падать въ кислоту и наблюдаютъ время отъ времени явленія, происходящія въ трубкѣ. При многихъ опытахъ водородъ, прежде чѣмъ дѣйствовать на металлическій растворъ, проходилъ предварительно сквозь слой того же самого раствора, помѣщенный въ особенной вѣтви между кислотою и растворомъ; однако я никогда не замѣчалъ разницы между этими двумя способами дѣйствія. Всѣ мои опыты были произведены безъ доступа свѣта.

Въ первомъ рядѣ своихъ изслѣдованій, результатъ которыхъ былъ представленъ Парижской Академіи Наукъ, я только приблизительно опредѣлялъ давленіе, такъ какъ сначала нужно было убѣдиться въ возможности самого возстановленія. Въ послѣдствіи я произвелъ нѣсколько опытовъ другимъ способомъ — съ манометромъ. Для приблизительнаго же опредѣленія давленія я измѣрялъ емкость трубки и объемъ введенныхъ туда жидкостей; кромѣ того, я опредѣлялъ вѣсъ положеннаго туда цинка; кислоты я бралъ всегда въ количествѣ, достаточномъ для полнаго растворенія цинка. Такимъ образомъ, зная объемъ, въ которомъ долженъ былъ сгуститься водородъ, происшедшій отъ растворенія всего цинка, легко было заранѣе вычислить приблизительно maximum давленія, до котораго можетъ дойти газъ въ трубкѣ; но, такъ какъ дѣйствіе водорода обнаруживалось всегда ранѣе полнаго растворенія цинка, а не раствореннаго цинка не было никакой возможности собрать при вскрытіи, сопровождавшимся болѣе или менѣе сильнымъ взрывомъ, то при первыхъ своихъ опытахъ я могъ составить себѣ только отдаленное понятіе о давленіи, при которомъ начиналось дѣйствіе. Я полагаю однако, что давленіе это, въ большей части случаевъ, вслѣдствіе незначительнаго количества раствореннаго цинка, не могло превышать 10-ти атмосферъ. Результаты этихъ первыхъ опытовъ слѣдующіе: растворъ хлористаго серебра въ аммоніакѣ, подверженный дѣйствию сжатого водорода, бурьется

на площади прикосновения жидкости съ газами; потомъ дѣйствіе распространяется по всей массѣ, и чрезъ нѣсколько дней на стѣнкахъ и на днѣ трубки осаждается сѣрый порошокъ, который, будучи изслѣдованъ по открытіи трубки, представилъ всѣ свойства металлическаго серебра. Я не замѣтилъ никакого возстановительнаго дѣйствія водорода на тотъ же самый растворъ при обыкновенномъ давленіи.

Азотнокислое серебро, при такихъ же обстоятельствахъ, очень скоро осадило бѣлое металлическое серебро въ видѣ тонкой пленки, состоящей изъ кристаллическихъ сѣтокъ; нейтральный растворъ при этомъ сдѣлался кислымъ.

Подъ обыкновеннымъ давленіемъ водородъ въ продолженіе долгаго времени также дѣйствуетъ на этотъ растворъ. Самыя замѣчательныя явленія представило мнѣ сѣрнокислое серебро: насыщенный растворъ этой соли, подверженный дѣйствію сжатаго водорода, не представилъ даже слѣдовъ возстановленія послѣ нѣсколькихъ дней дѣйствія; но тотъ же растворъ, разбавленный тремя частями воды, началъ разлагаться послѣ нѣсколькихъ часовъ прикосновения съ сущеннымъ водородомъ. Въ нѣкоторыхъ мѣстахъ возстановленное серебро осѣло въ видѣ зеркальной металлической пленки, а въ другихъ осѣлъ темносѣрый порошокъ, который при слабомъ нагрѣваніи терялъ свой темный цвѣтъ и отдѣлялъ газъ, превращаясь при этомъ въ металлическое серебро. Я имѣлъ слишкомъ мало вещества, чтобы сдѣлать болѣе совершенное изслѣдованіе, но обстоятельства, при которыхъ оно образовалось, позволяютъ думать, что это было водородное серебро: это не могла быть окись серебра, потому что окружающая жидкость представляла кислую реакцію.

Уксуснокислое серебро разлагается водородомъ уже при обыкновенномъ атмосферномъ давленіи.

Многіе опыты съ азотнокислою закисью ртути подъ высокимъ давленіемъ дали положительныя результаты: на площади прикосновения появляются маленькіе шарики ртути, которые, падая чрезъ нѣкоторое время на дно, собираются тамъ въ боль-

шіе шарики; жидкость при этомъ сохраняетъ первоначальный цвѣтъ и прозрачность.

Изъ всѣхъ этихъ фактовъ можно вывести слѣдующія заключенія:

1) обыкновенный водородъ, въ газообразномъ состояніи или въ растворѣ въ жидкостяхъ, можетъ выдѣлять нѣкоторые металлы, каковы—серебро и ртуть, изъ ихъ растворовъ въ кислоты.

2) Это дѣйствіе водорода зависитъ отъ давленія газа и отъ крѣпости металлическаго раствора или, другими словами, — отъ химической массы восстанавливающаго тѣла.

Послѣ опубликованія (1859 г.) этихъ первыхъ изслѣдованій, Фавръ ¹⁾ также обнародовалъ результаты своихъ изслѣдованій касательно отдѣленія и дѣйствія водорода при высокомъ давленіи; ссылаясь на мои опыты, онъ говоритъ, что ему удалось при давленіи бо-ти атмосферъ восстановить серебро изъ сѣрножелезнаго насыщеннаго раствора (онъ бралъ смѣсь кристалловъ соли съ водой). Этотъ единственный опытъ не противорѣчитъ моимъ выводамъ потому, что восстановление серебра зависитъ отъ давленія и насыщенности раствора; при моихъ опытахъ давленіе никогда не доходило, и не могло дойти (по количеству цинка), до такой степени, поэтому я и нацѣль восстановление только въ разведенныхъ растворахъ, но зато, употребляя болѣе слабое давленіе, я могъ замѣтить вліяніе густоты раствора; съ другой стороны, изъ вывода 2-го можно прямо замѣтить, что, увеличивая давленіе, должно произойти восстановление и въ насыщенномъ растворѣ. Далѣе будутъ описаны опыты съ манометромъ, гдѣ опредѣлится *minimum* давленія, необходимаго для восстановления раствора сѣрножелезнаго серебра известной крѣпости. Теперь же я опишу опытъ, который весьма наглядно и окончательно подтверждаетъ прѣжніе мои выводы. Выбравъ длинную (около 80 см.), запаянную съ одного конца трубку, я сдѣлалъ въ ней восемь изгибовъ, такъ что она имѣла одинъ запаянный конецъ и четыре колѣна, обращен-

¹⁾ С. R. 1860. 51, стр. 1027.

ныхъ внизъ (см. рис. 2-й на табл.); въ запаянный конецъ налить былъ разведенный растворъ, въ слѣдующее первое колѣно тотъ же насыщенный растворъ, во второе колѣно также насыщенный растворъ съ кристаллами соли. Этотъ растворъ назначался для очищенія водорода. Въ третье колѣно налита была кислота, и, наконецъ, въ послѣднее, небольшое, колѣно положено было нѣскольکو кусочковъ очищеннаго цинка, и затѣмъ трубка была запаяна ¹⁾; такимъ образомъ, въ трубкѣ были помѣщены отдѣльно четыре жидкости и цинкъ. При такомъ расположеніи, отдѣляющійся водородъ долженъ былъ сначала проходить чрезъ ближайшее къ нему колѣно съ насыщеннымъ растворомъ, гдѣ онъ очищался; потомъ второй разъ чрезъ насыщенный растворъ и уже потомъ онъ достигаетъ третьяго, слабаго (1 объемъ насыщеннаго раствора на 6 частей воды, приблизительно 1 часть соли на 350 частей воды) раствора.

Послѣ двухъ дней дѣйствія замѣчены были слѣдующія измѣненія въ трубкѣ: отъ поверхности слабаго раствора (*a* на рисункѣ) образовался темный осадокъ; вторая жидкость, т. е. насыщенный растворъ, осталась совершенно прозрачною, безъ всякаго измѣненія; третья (насыщенный растворъ)—также не измѣнилась, кромѣ самыхъ кристалловъ, которые слегка потемнѣли. Опытъ продолжался болѣе десяти дней, въ продолженіе которыхъ осадокъ въ слабомъ растворѣ увеличился, а другіе два раствора остались безъ измѣненія.

Этотъ опытъ, какъ я полагаю, вполне подтверждаетъ мои первые выводы, что обыкновенный и чистый водородъ восстанавливаетъ серебро и что это восстановление зависитъ отъ густоты раствора, а потому также и отъ давленія, такъ какъ нельзя сомнѣваться, что при болѣе сильномъ давленіи (здѣсь оно не могло быть выше 10-ти атмосферъ) восстановилось бы серебро и изъ

¹⁾ Понятно, что трубка изгибалась по мѣрѣ наливапія различныхъ жидкостей. Это весьма затрудняетъ устройство опыта, но иначе поступить нельзя, потому что жидкости смѣшались бы безъ этой предосторожности.

насыщенного раствора; напротивъ того, если бы возстановился и густой растворъ, то можно бы сомнѣваться въ дѣйствии давленія, а приписать возстановленіе вліянію времени; но въ этомъ случаѣ времени было достаточно, а недоставало только болѣе высокаго давленія. Что же касается до вліянія густоты раствора, то опыты доказываютъ это до очевидности—въ самомъ дѣлѣ измѣнился самый отдаленный, отъ источника водорода, растворъ, до котораго водородъ доходилъ позднѣе, и при томъ непремѣнно проходилъ предварительно чрезъ два густые раствора, которыхъ онъ однако не измѣнилъ.

Я пробовалъ дѣйствовать на слабый растворъ азотнокислой мѣди подъ сильнымъ давленіемъ (до 40 атмосферъ), но безуспѣшно,—растворъ не измѣнялся. Тогда я попробовалъ дѣйствовать на смѣсь растворовъ серебра и мѣди и при томъ такъ, чтобы мѣди было больше. Такой мѣдно-серебряный растворъ въ первые дни, когда давленіе еще слабое, не измѣняется, но потомъ у поверхности раствора образуется слабое бурое кольцо съ красноватымъ отгѣнкомъ, отличающееся по виду отъ осадка чистаго серебра. Хотя я дѣлалъ этотъ опытъ два раза и съ одинаковымъ результатомъ, но количество осадка такъ ничтожно, что я не могъ вполне убѣдиться, содержитъ ли онъ металлическую мѣдь. Потому я считаю только вѣроятнымъ, но еще не доказаннымъ, что водородъ возстановляетъ мѣдь въ присутствіи и вмѣстѣ съ серебромъ.

Свинцовые растворы, подверженные дѣйствию стущеннаго водорода, дали отрицательный результатъ. Желая, однако, далѣе изучить возстановляющее дѣйствіе водорода, я обратился къ другому методу.

§ 2.

Дѣйствіе водорода въ присутствіи платины.

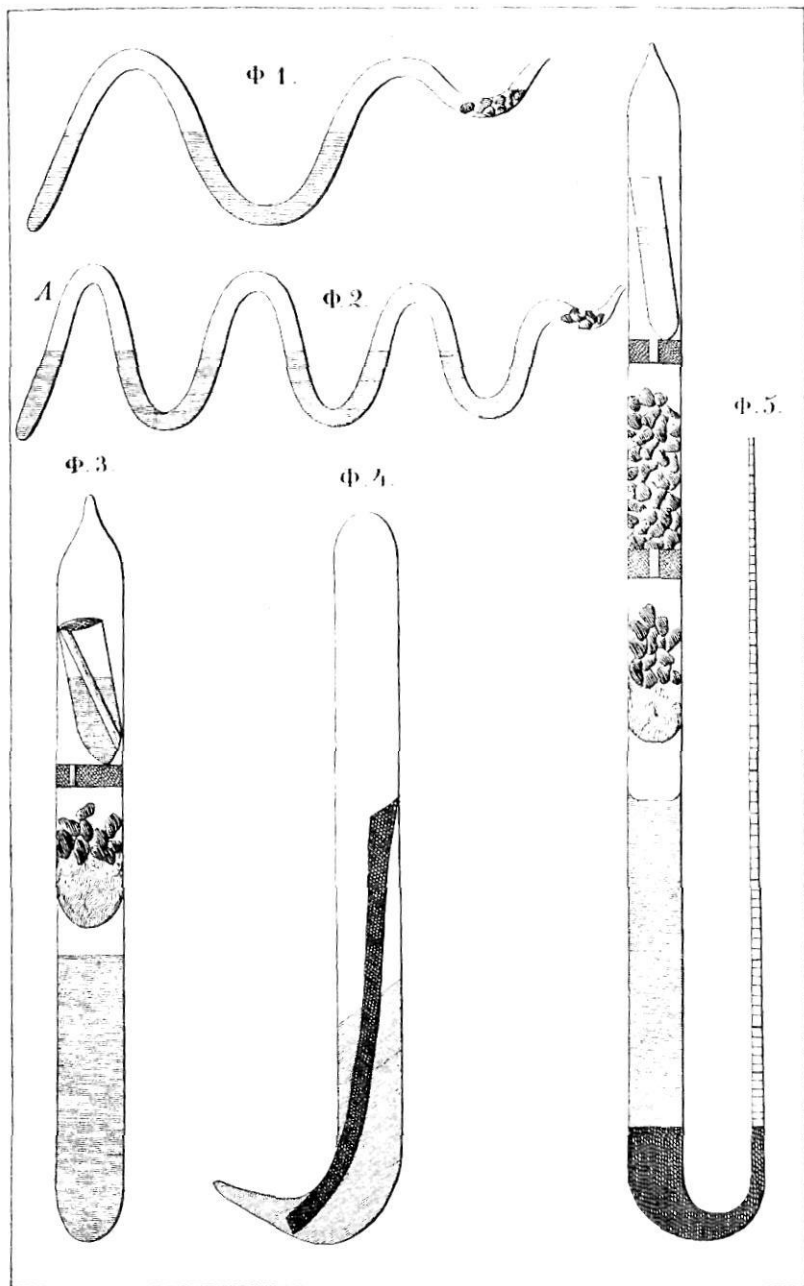
Платина, какъ извѣстно, имѣетъ способность вызывать соединеніе водорода, кислорода и нѣкоторыхъ другихъ газовъ между собою, что отчасти зависитъ отъ стущенія на ея поверхности

этихъ газовъ ¹⁾); поэтому естественно было мнѣ испытать возста-
навливающее дѣйствіе водорода въ присутствіи платины.

Первый опытъ былъ произведенъ надъ слабымъ растворомъ азотнокислой мѣди ($1\frac{0}{6}$) и при томъ такимъ образомъ, чтобы соединить дѣйствіе давленія съ дѣйствіемъ самой платины. Въ небольшую прямую трубочку съ толстыми стѣнками налита была нѣсколько разведенная соляная кислота; надъ ней былъ вставленъ клочекъ ваты, на которую наложено было нѣсколько кусочковъ чистаго цинка; надъ цинкомъ помѣщалась тоненькая трубочка съ мѣднымъ растворомъ, куда была опущена платиновая пластинка, предварительно очищенная и прокаленная; трубочка держалась на пробкѣ съ отверстиями для прохода газа (см. рис. 3-й). Цинка было положено—0,505, могущіе дагъ при полномъ раствореніи 171 куб. сант. водорода при 0° или 180 сант. при температурѣ 15°—16°, при которой шелъ опытъ, емкость свободной части трубки, т. е. не занятой жидкостью, цинкомъ и трубочкой, была равна 1,6 см., слѣдовательно, наибольшее давленіе могло дойти въ трубкѣ до 107 атмосферъ при 0° и до 112 при 15°, но, такъ какъ нѣкоторая часть (хотя незначительная) водорода растворяется въ жидкости, то давленіе должно уменьшиться отъ этого на двѣ или на три атмосферы,—слѣдовательно, можно положить что при полномъ раствореніи цинка оно дойдетъ до 110 атмосферъ.

Цинкъ, дѣйствительно, растворился весь чрезъ нѣсколько дней,—слѣдовательно, давленіе было очень значительное; оно было, скорѣе, выше, чѣмъ ниже вычисленнаго числа, потому что я не вычелъ изъ свободной емкости объема пробки и ваты, такъ что

¹⁾ Хотя эта способность не принадлежитъ одной платинѣ, но есть общая вѣмъ твердымъ тѣламъ, однако въ платинѣ она сильнѣе развита, что очень естественно объясняется большею плотностью этого металла,—слѣдовательно, слой газа, приставшій къ поверхности платины, подвергается большому притяженію и долженъ имѣть наибольшую плотность относительно плотности такихъ же слоевъ на другихъ тѣлахъ.



пространство сущенія водорода было нѣсколько менѣе 1,6 с.; наконецъ, и температура была нѣсколько выше принятой для вычисленія $15^{\circ}1$).

Послѣ растворенія всего цинка въ самой жидкости, т. е. въ мѣдномъ растворѣ, не произошло никакого измѣненія, но на краяхъ платиновой пластинки показался красно-розовый кристаллическій налетъ, который даже простымъ глазомъ, но еще лучше въ лупу, можно было признать за металлическую мѣдь. Изъ этого опыта я заключилъ, что въ присутствіи платины водородъ возстановляетъ мѣдь, но что на жидкость одинъ водородъ не дѣйствуетъ даже и при такомъ сильномъ давленіи; кромѣ того, этотъ опытъ убѣждаетъ, что давленіе въ 110 атмосферъ, какъ я уже говорилъ, не прекращаетъ растворенія цинка въ хлористоводородной кислотѣ ²⁾. Забѣтивъ также вліяніе платины, я поставилъ нагрѣваться нѣсколько трубокъ съ растворами серебра, мѣди и свинца, положилъ въ нихъ платиновыя пластинки и впустилъ чистый водородъ такимъ образомъ, что пластинки на половину погружены были въ растворъ, а на половину выставились въ газъ; отогнутые концы были запаяны (см. рис. 4-й). На другой же день въ растворѣ сѣрнистаго серебра, осѣло серебро въ

¹⁾ Легкость, съ которой весь цинкъ растворился, не смотря на давленіе 110 атмосферъ, показываетъ, между прочимъ, что такое давленіе нисколько не останавливаетъ дѣйствія кислоты на цинкъ и что, если есть предѣлъ для растворенія цинка, то онъ гораздо выше, нежели предполагаетъ Бабинъ. Я, съ своей стороны, никогда не выражалъ по поводу своихъ первыхъ опытовъ, что будто сѣрная кислота при нѣкоторомъ давленіи перестаетъ растворять цинкъ, и потому не знаю, почему Фавръ въ своей статьѣ (С. R. 1028) приписываетъ мнѣ такое мнѣніе. Это тѣмъ болѣе странно, что мои первые опыты и не имѣли въ виду рѣшеніе этого вопроса.

²⁾ Чтобы опредѣлить съ точностью измѣреніемъ заключающагося въ трубкѣ водорода, я пробовалъ ее открыть (или лучше разбить) въ водѣ, подводя ее подъ большой и толстый цилиндръ, но при этомъ произошелъ страшный взрывъ, разбившій въ дребезги весь цилиндръ, емкость котораго была болѣе, чѣмъ въ 1000 разъ емкости всей трубочки. Причина взрыва, вѣроятно, въ малой сжимаемости воды, которая передаетъ давленіе стѣнкамъ почти безъ потери силы.

кристаллахъ на платинѣ, а чрезъ нѣсколько дней я замѣтилъ и осажденіе кристаллической розовой мѣди на платинѣ въ слабомъ растворѣ азотнокислой соли. Растворы свинца (азотнокислый и щелочной окиси свинца въ тѣдномъ кали) не показывали признаковъ возстановленія и послѣ нѣсколькихъ мѣсяцевъ дѣйствія.

Эти опыты показываютъ, что платина болѣе, чѣмъ давленіе, способствуетъ вытѣсненію нѣкоторыхъ металловъ водородомъ. Если допустить, что давленіе дѣйствуетъ тѣмъ, что увеличиваетъ массу возстановляющаго тѣла, то, вѣроятно, такимъ же путемъ дѣйствуетъ и платина, но, кромѣ того, слѣдуетъ еще допустить и другое условіе, которое способствуетъ разъ начавшемуся возстановленію и ускоряетъ его. Я хочу указать на электролизъ, который происходитъ между платиной и водородомъ, какъ гальванической пары, чрезъ жидкость. Однако, не слѣдуетъ забывать, что условія электролиза сами по себѣ не могутъ еще произвести возстановленія, и, если бы водородъ по своимъ химическимъ свойствамъ не въ состояніи былъ бы возстановлять мѣдь, то не было бы тока, а слѣдовательно, — и электролиза. Въ сущности, всякое возстановленіе одного металла другимъ совершается *въ видѣ* электролиза: токи же, происходящіе при этомъ, суть только слѣдствіе химическаго дѣйствія, которому они даютъ только извѣстное (полярное) направленіе. Это доказывается даже предыдущими опытами: свинецъ, не смотря на тѣ же электролитическія условія, т. е. что платина и водородъ и тутъ образуютъ такую же пару, не возстановляется однако водородомъ. Всѣ эти случаи осажденія металловъ водородомъ при обыкновенной температурѣ показываютъ, что водородъ въ возстановляющемъ ряду занимаетъ мѣсто послѣ свинца и возстановляетъ слѣдующіе за нимъ металлы: мѣдь, ртуть, серебро, палладій, золото и платиновые металлы¹⁾.

¹⁾ Я не считалъ необходимымъ дѣлать опыты возстановленія водородомъ растворовъ золота и платиновыхъ металловъ, полагая, что, такъ какъ они вытѣсняются мѣдью, ртутью и серебромъ, то, по всей вѣроятности, будутъ возстановляться и водородомъ, и даже легче, чѣмъ предыдущіе. Этотъ пробѣлъ,

§ 3.

Опыты съ манометромъ.

Употребляя давленіе, какъ средство, и уѣдлившись въ его вліяніи на возстановленіе, слѣдовало опредѣлить съ нѣкоторою точностью и самую силу давленія; для этого я измѣнилъ прежній мой способъ. Въмѣсто изогнутыхъ трубокъ, я употреблялъ прямые, одинъ конецъ которыхъ вытягивался въ длинную и тонкую трубку, отогнутую параллельно первой и служащую манометромъ; въ колѣно наливалась ртуть, а манометрическая трубочка раздѣлена на части равной емкости по методу калиброванія термометровъ, передвиженіемъ капельки ртути. Кислота, цинкъ и растворъ, заключенный въ трубочкѣ, отдѣлялись другъ отъ друга ватой и пробкой; между цинкомъ и трубочкой съ растворомъ была насыпана мелкая пемза, смоченная насыщеннымъ растворомъ сѣрниокислаго серебра, для очищенія отдѣляющагося водорода. Когда кислота и ртуть были налиты, то замѣчали, на какомъ дѣленіи стоитъ ртуть, и потомъ быстро запаивали тонкій конецъ манометра на послѣднемъ дѣленіи; потомъ уже доканчивали наполненіе главной трубки и запаивали ее (см. рис. 5-й); нѣсколькихъ осторожныхъ постукиваній обыкновенно бывало достаточно, чтобы заставить цинкъ спуститься до кислоты. Зная число дѣленій или, лучше, объемовъ, занимаемыхъ воздухомъ въ манометръ до начала опыта, легко было по объему воздуха во время опыта судить о давленіи водорода въ главной трубочкѣ. Однако, не смотря на то, что этотъ способъ, при своей простотѣ, даетъ возможность опредѣлить давленіе въ данный моментъ съ достаточною точностью,—самое явленіе такого рода, что не допускаетъ большой точности, потому что трудно, или даже невозможно, уловить моментъ, когда начинается дѣйствіе; поэтому отдѣльныя наблюденія не могутъ совпадать одно съ другимъ, а

впрочемъ, недавно пополненъ Бруннеромъ (Pogg. An. 1864, т. 122, стр. 153), который нашелъ, что растворы палладія и платины возстановляются водородомъ уже при обыкновенномъ давленіи.

колеблются между нѣкоторыми предѣлами. Съ другой стороны, и самый способъ имѣеть тотъ недостатокъ, что можно только до извѣстной степени управлять отдѣленіемъ газа, опуская постепенно цинкъ, отчего давленіе можетъ легко перейти въ необходимый для возстановленія minimum; однако, повторяя опытъ и поступая осторожно при опусканіи цинка, можно значительно уменьшить это неудобство прибора. Конечно, можно было бы устроить какой-нибудь спеціальный снарядъ для накачиванія газа въ стеклянныя трубки, но, не говоря уже о трудности выполненія и дороговизнѣ такого снаряда, въ этомъ случаѣ онъ врядъ ли былъ бы полезенъ, потому что водородъ обладаетъ такою диффузіонною способностью, что врядъ ли какой бы то ни былъ кранъ способенъ былъ бы его удержать при высокомъ давленіи и въ продолженіе многихъ дней; впрочемъ, какъ я уже замѣтилъ, причина неточности не столько въ снарядѣ, сколько въ характерѣ самаго явленія. Такимъ образомъ были сдѣланы слѣдующіе опыты надъ растворами серебра различной крѣпости.

Опытъ 1-й. Поставлена трубка съ двумя растворами сѣрно-кислаго серебра, заключенными въ двухъ маленькихъ трубочкахъ—верхняя съ слабымъ (1 часть соли на 350 частей воды), нижняя съ насыщеннымъ (1 часть соли на 50 частей воды), давленіе скоро дошло до 14-ти атмосферъ, и на другой же день замѣчено было въ слабомъ растворѣ осажденіе серебра въ видѣ буро-фіолетоваго, нѣсколько прозрачнаго налета, какъ всегда бываетъ вначалѣ; въ насыщенномъ растворѣ не произошло возстановленія, хотя опытъ продолжался еще три дня безъ увеличенія давленія.

Опытъ 2-й. Поставлена трубка съ однимъ слабымъ растворомъ,—такимъ же, какъ и въ первомъ опытѣ. Давленіе было доведено до 6-ти атмосферъ: при этомъ я замѣтилъ дѣйствіе, хотя и очень слабое; далѣе я не возвышалъ давленія, и опытъ вскорѣ прекратился.

Опытъ 3-й. Трубка съ такимъ же слабымъ растворомъ; давленіе было доведено почти до 5-ти атмосферъ—именно до $4\frac{3}{4}$, но дѣйствія никакого не замѣчено въ теченіе нѣсколькихъ дней.

Сравнивая эти опыты между собою, оказывается, что въ первомъ водородъ отдѣлялся слишкомъ быстро и потому давленіе скоро перешло необходимое для дѣйствія minimum; второй опытъ показываетъ, что давленія 6-ти атмосферъ уже достаточно для дѣйствія водорода на слабый растворъ (1 ч. на 350 ч. воды); наконецъ, послѣдній, своимъ отрицательнымъ результатомъ, показываетъ, что давленія въ $4\frac{3}{4}$ атмосферы еще недостаточно для возстановленія того же раствора. Итакъ, всѣ эти три опыта, не смотря на различіе окончательнаго давленія и дѣйствія, согласны между собою и приводятъ къ одному общему результату, что возстановленіе слабого раствора (1 ч. и 350) должно происходить между 5-ю и 6-ю атмосферами. Изъ перваго опыта можно еще вывести заключеніе, что давленіе 4-ти атмосферъ еще не достаточно для возстановленія насыщеннаго раствора, что еще разъ подтверждаетъ прежній выводъ о вліяніи крѣпости раствора на возстановленіе.

Опытъ 4-й. Поставлена трубка съ растворомъ сѣрнокислаго серебра крѣпостью въ 1% (т. е. 1 объемъ насыщеннаго раствора, разведенный равнымъ объемомъ воды), слѣдовательно, растворъ былъ въ три съ половиною раза крѣпче раствора первыхъ трехъ опытовъ. На другой день давленіе уже дошло до $20\frac{1}{3}$ атмосферы, такъ какъ воздухъ занимаетъ только 3 дѣленія вмѣсто 61-го, которыя онъ занималъ до начала отдѣленія водорода: въ трубочкѣ съ растворомъ было замѣчено очень слабое возстановленіе, но, такъ какъ давленіе слишкомъ быстро возрастало, я не могъ наблюдать дѣйствія водорода до окончательнаго давленія 20-ти атмосферъ, то нельзя сдѣлать никакого положительнаго заключенія о томъ, при какомъ давленіи началось осажденіе серебра. Можно только заключить, основываясь на прежнихъ опытахъ, что дѣйствіе водорода на растворъ въ 1% должно происходить между 5-ю и 20-ю атмосферами.

Опытъ 5-й. Поставлена трубка съ тремя растворами, заключенными въ трехъ отдѣльныхъ трубочкахъ: въ нижней насыщенный растворъ (1 ч. на 50 ч. воды); въ средней тотъ же растворъ,

разбавленный равнымъ объемомъ воды, т. е. 1 на 100; въ верхней 1 часть насыщеннаго раствора на 3 ч. воды, потомъ 1 часть соли на 200 частей воды,—слѣдовательно крѣпости растворовъ относились, какъ 1:2:4. Водородъ очищался, проходя сквозь слой насыщеннаго раствора сѣрнокислаго серебра, длиною въ 4 см. Этотъ растворъ удерживался пробкою съ небольшимъ отверстіемъ, которая не позволяла жидкости проходить насквозь, къ находящемуся подъ нимъ цинку, но свободно пропускала отдѣляющійся снизу водородъ. Воздухъ въ манометрѣ занималъ первоначально 63,5 объема. На другой день воздухъ занималъ 19 дѣлений, т. е. давленіе дошло только до 3,4 атмосферы; ни въ одной трубчкѣ дѣйствія никакого не было; цинкъ былъ еще опущенъ въ кислоту, и давленіе стало быстро возрастать; на слѣдующій день воздухъ занималъ только 2,8 дѣленія, т. е. давленіе дошло почти до 23-хъ атмосферъ (22,7); возстановляющее дѣйствіе обнаружилось во всѣхъ 3-хъ растворахъ.

Давленіе и при этомъ опытѣ возрастало слишкомъ быстро, и можно заключить изъ него, что давленіе въ 23 атмосферы уже достаточно для возстановленія насыщеннаго раствора сѣрнокислаго серебра, который, впрочемъ, по малой растворимости этой соли, всегда бываетъ слабымъ растворомъ (1 ч. на 50 ч. воды).

§ 4.

Опыты съ углекислотой.

Предыдущія изслѣдованія надъ дѣйствіемъ водорода при различныхъ давленіяхъ показываютъ только одну сторону явленія, т. е. осажденіе металловъ свободнымъ водородомъ, но не показываютъ обратнаго или дополнительнаго явленія—прекращенія выдѣленія водорода изъ его соединений другими металлами. Хотя Бабине и приводилъ нѣсколько опытовъ, при которыхъ прекращалось отдѣленіе водорода цинкомъ и сравнительно при небольшихъ давленіяхъ; но, повидимому, эти опыты не были произведены съ достаточнымъ вниманіемъ, потому что опыты

другихъ ученыхъ и, наконецъ, мой собственный опытъ, описанный на стр. 73, показываетъ, что при давленіи въ 110 атмосферъ раствореніе цинка съ отдѣленіемъ водорода еще возможно. Изъ этого, конечно, не слѣдуетъ заключать, что не можетъ существовать предѣльнаго давленія для растворенія металловъ такимъ путемъ; но, вѣроятно, для цинка этотъ предѣлъ еще выше 110 атмосферъ, можетъ быть, при давленіяхъ, недоступныхъ изслѣдованію; желѣзо, никель и подобные имъ металлы, вѣроятно, также подходятъ къ цинку въ этомъ отношеніи; можетъ быть, кадмій имѣетъ низшій предѣлъ. Вообще говоря, трудно выбрать между металлами такой, котораго химическія свойства позволяли бы надѣяться удачно произвести опытъ прекращенія его растворенія съ отдѣленіемъ водорода и обратный, т. е. осажденіе его водородомъ при извѣстномъ давленіи, а для полного рѣшенія вопроса о вліяніи давленія необходимо оба случая наблюдать надъ тѣмъ же элементомъ. Потому-то, чтобы показать оба дополнительные или противоположные случаи вліянія давленія для однихъ и тѣхъ же дѣйствующихъ веществъ, я выбралъ для своихъ изслѣдованій углекислоту и ея соли; тѣмъ болѣе, что были сдѣланы кое-какіе опыты, хотя не точные, надъ разложеніемъ углекислой извести кремнеземомъ при высокой температурѣ въ закрытомъ сосудѣ.

Съ одной стороны, я, заставлялъ дѣйствовать углекислоту на средній растворъ уксуснокислой извести при различныхъ давленіяхъ, въ запаянныхъ трубкахъ, а съ другой стороны, я дѣйствовалъ уксусной кислотой въ избыткѣ на углекислую известь; кислота была настолько разведена, чтобы образовавшаяся соль даже при полномъ раствореніи углекислой извести оставалась бы въ растворѣ и не могла своею кристаллизаціею остановить дѣйствіе кислоты. Первые же опыты показали мнѣ, что при нѣкоторомъ давленіи углекислый газъ производитъ въ растворѣ уксусной извести осадокъ углекислой соли; а раствореніе мрамора, который я постоянно употреблялъ при своихъ опытахъ, въ свою очередь, при нѣкоторомъ давленіи прекращается, не смотря на избы-

токъ кислоты. Опыты съ манометромъ были произведены совершенно тѣмъ же способомъ, какой былъ употребленъ для водорода и описанъ на страницѣ 75; растворы уксуснокислой извести и другихъ солей также помѣщались въ маленькихъ трубочкахъ, цинкъ замѣнялся мраморомъ; а для отдѣленія углекислоты я бралъ соляную кислоту средней крѣпости. Сдѣлавши предварительно два опыта безъ манометра для изученія дѣйствія углекислаго газа на уксуснокислую известь—одинъ съ растворомъ почти насыщеннымъ, а другой съ растворомъ, содержащимъ 12⁰/₀ соли, я въ обоихъ случаяхъ замѣтилъ чрезъ нѣсколько дней появленіе кристаллическаго осадка, который оказался углекислою известью. Тогда я произвелъ уже рядъ опытовъ съ манометромъ, употребляя по преимуществу растворъ въ 12⁰/₀.

Опытъ 1-й. Растворъ 12⁰/₀. Давленіе, возраставшее медленно, дошло до 13 атмосферъ (т. е. 12 атмосферъ для одной углекислоты), дѣйствія никакого не замѣчено, не смотря на то, что давленіе это поддерживалось два дня; потомъ мраморъ былъ далѣе опущенъ: давленіе дошло до 15,5 (14,5 для CO_2), но дѣйствія еще нѣтъ,—тогда давленіе еще разъ увеличено; на другой день давленіе дошло до 28,5 (27,5), и дѣйствіе оказалось. Слѣдовательно, изъ этого опыта можно уже заключить, что осажденіе углекислой извести происходило между давленіемъ углекислоты отъ 14,5 до 27,5.

Опытъ 2-й. Растворъ такой же крѣпости. Давленіе быстро дошло до 25 (24) атмосф., при которомъ уже былъ замѣченъ осадокъ; потому давленіе не было усилено опусканіемъ мрамора; на другой день, послѣ того какъ было замѣчено первое осажденіе, давленіе, къ моему удивленію, понизилось до 21¹/₃ (20¹/₃) атмосферы; но осадокъ увеличился—трубка была оставлена запаянною еще на нѣсколько дней, но давленіе уже болѣе не измѣнялось, поэтому, я думаю, можно заключить изъ этого опыта, что давленіе въ 20 атмосферъ уже достаточно для дѣйствія углекислоты на растворъ уксуснокислой извести, хотя я и замѣтилъ появленіе осадка только при 24 атмосферахъ.

Опытъ 3-й. Растворъ почти насыщенный; давленіе возростало быстро; на другой день оно уже дошло до 38 (37) атмосферъ, и образовался очень сильный осадокъ; но нѣтъ сомнѣнія, что дѣйствіе началось раньше.

Опытъ 4-й. Такой же растворъ, какъ и въ предыдущемъ опытѣ, — давленіе шло такъ же быстро; но при 29,5 (28,5) я уже могъ замѣтить образование осадка.

Опытъ 5-й. Растворъ разведенной, но неопредѣленной крѣпости, нѣсколько слабѣе растворовъ двухъ первыхъ опытовъ. Давленіе дошло сначала до 22 (21) атмосферъ и оставалось нѣкоторое время на этой точкѣ, осадка не было еще замѣчено; потомъ давленіе было увеличено и достигло 27 (26), но и тогда я не могъ еще замѣтить никакой перемѣны въ растворѣ; наконецъ, когда давленіе потомъ уже быстро дошло до 36 (35) атмосферъ, появился сильный осадокъ, слѣдовательно, онъ образовался между 26 и 35, такъ какъ промежуточные давленія не были наблюдаемы.

Образовавшіеся въ этихъ опытахъ осадки были мною рассмотрѣны подъ микроскопомъ. Они представляли сферическія скопленія лучистыхъ кристалловъ; осадокъ легко растворяется съ отдѣленіемъ углекислоты въ уксусной и другихъ кислотахъ.

Хотя образованіе осадка углекислой извести при всѣхъ этихъ опытахъ и не было наблюдаемо при одномъ и томъ же давленіи (27, 20, 37, 28 и 35), однако всѣ дали согласные результаты и показываютъ, что ниже 14 атмосферъ этого осадокъ не появляется. Изъ сравненія первыхъ двухъ опытовъ, которые относятся къ растворамъ одинаковой крѣпости, можно заключить, что образованіе осадка происходитъ между 14,5 и 26 атмосферами и даже, судя по пониженію давленія во второмъ опытѣ, можно допустить, что оно происходитъ между 14,5 и 20¹/₃, — слѣдовательно, среднее давленіе, ближайшее къ истинѣ, будетъ равно почти 17,5 атмосферы. Что же касается до вліянія густоты растворовъ, то изъ этихъ опытовъ почти ничего нельзя заключать объ этомъ, потому что при 3-мъ и 4-мъ опытахъ съ насы-

ценными растворами давленіе увеличивалось слишкомъ быстро, и замѣченное меньшее давленіе 28,5 нельзя считать за необходимое minimum; можно только заключить, что и насыщенный растворъ также разлагается углекислотой. Последний опытъ приводитъ къ странному результату, что растворъ, болѣе слабый (чѣмъ въ первыхъ двухъ опытахъ), требуетъ высшаго давленія для образованія осадка, именно, между 26 и 35 (средн. 30,5), однако, если обратить вниманіе на свойства углекислоты и ея соединений съ известью, то обстоятельство это, я думаю, легко объяснить и его можно было предвидѣть.

Дѣйствительно, углекислота легче растворяется въ водѣ, чѣмъ въ соляныхъ растворахъ, слѣдовательно, при томъ же добавленіи, ея было болѣе въ растворѣ слабой соли, отъ чего нѣкоторая часть уже образовавшейся углекислой извести оставалась въ растворѣ въ видѣ двууглекислой соли и осадокъ могъ появиться только тогда, когда количество углекислой соли дошло до предѣла растворимости въ углекислотѣ; во всякомъ случаѣ, количество углекислоты въ слабomъ растворѣ должно быть больше относительно образующейся углекислой соли и можетъ поэтому до извѣстной степени замедлять появленіе осадка средней углекислой соли. Вообще говоря, при дѣйствіи углекислоты на растворы углекислой извести, вліяніе густоты раствора скрывается другимъ условіемъ, дѣйствующимъ въ противоположную сторону, и можно наблюдать только разницу дѣйствія этихъ двухъ условій—хотя разжиженіе, какъ и въ случаѣ дѣйствія водорода на растворъ серебра, можетъ способствовать разложенію уксуснокислой соли; но, съ другой стороны, оно также способствуетъ образованію двууглекислой соли и, слѣдовательно, мѣшаетъ образованію осадка; такъ что въ очень слабыхъ растворахъ, вѣроятно, ни при какомъ давленіи не будетъ происходить осадка (я сначала даже думалъ, что возможность образованія двууглекислыхъ соединений помѣшаетъ моимъ наблюденіямъ, и потому прямо началъ съ растворовъ, довольно крѣпкихъ), а, наоборотъ, крѣпкій, особенно насыщенный растворъ, вѣроятно, представ-

ляетъ большее сопротивленіе разлагающему дѣйствию углекислоты, но за то мало растворяетъ углекислоты и тѣмъ способствуетъ осажденію разъ образовавшейся углекислой соли, поэтому очень легко можетъ произойти, что въ крѣпкомъ растворѣ осажденіе произойдетъ при низшемъ давленіи, чѣмъ въ разведенномъ, какъ и было при моихъ опытахъ.

Для повѣрки предыдущихъ опытовъ, я поставилъ растворъ углекислой извести въ 12⁰/₀ съ углекислотой при обыкновенномъ давленіи также въ запаянной трубкѣ и оставилъ его надолго; но и послѣ 8 мѣсяцевъ прикосновенія раствора съ чистой углекислотой (я въ томъ убѣдился, открывъ потомъ трубку въ растворѣ ѣдкаго кали—газъ окончательно весь поглотился) никакой мути и осадка въ немъ не образовалось.

Убѣдившись во вліяніи давленія или, лучше, густоты углекислоты на разложеніе уксуснокислой извести, я произвелъ также съ манометромъ обратный опытъ, т. е. заставилъ дѣйствовать уксусную кислоту на углекислую известь, чтобы опредѣлить, при какомъ давленіи это дѣйствіе прекращается. Приборъ былъ устроенъ такимъ же образомъ, какъ и въ предыдущихъ опытахъ: уксусная кислота была взята въ избыткѣ относительно мрамора и при томъ она настолько была разведена водою, чтобы, въ случаѣ даже полного растворенія, не могъ образоваться насыщенный растворъ, иначе сама кристаллизація уксусной извести могла остановить дальнѣйшее дѣйствіе уксусной кислоты. Запаявъ трубку, я стряхнулъ въ кислоту весь наложенный мраморъ и оставилъ трубку надолго, взбалтывая ее по временамъ, насколько это позволяла ртуть въ манометрѣ; чрезъ нѣсколько дней давленіе дошло до 17,7 атмосферы (давленіе одной углекислоты 16³/₄); слѣдующіе дни давленіе не увеличивалось, и хотя мрамора оставалось еще много (судя по виду,—болѣе половины), но онъ болѣе уже не растворялся во все продолженіе опыта, длившагося болѣе 8 мѣсяцевъ.

Итакъ, не было никакого сомнѣнія, что при густотѣ углекислоты, соотвѣтствующей 17 атмосферамъ давленія, дѣйствіе

ея и уксусной кислоты уравниваются. Сравнивая результаты этого опыта съ результатами первыхъ двухъ, мы видимъ большое согласіе: тамъ осажденіе происходитъ при среднемъ давленіи $17\frac{1}{2}$ атмосферы (или 19, если принять maximum давленія 2-го опыта 24), здѣсь раствореніе прекращается при $16\frac{3}{4}$; болѣе близкихъ результатовъ врядъ ли можно ожидать не только потому, что наблюденія неодинаково вѣрны, т. е. что въ первомъ случаѣ нельзя съ точностью замѣтить моментъ появленія осадка, а въ послѣднемъ случаѣ сама реакція останавливается вмѣстѣ съ давленіемъ, которое нужно замѣтить; но еще и потому, что химическія дѣйствія, хотя между одними и тѣми же соединеніями, однако происходятъ не совершенно при одинаковыхъ условіяхъ.

Подобные опыты я производилъ и съ нѣкоторыми другими растворами. Такъ, слабый и совершенно нейтральный растворъ хлористаго кальція я помѣстилъ въ прямую и толстую трубку безъ манометра, имѣя въ виду довести давленіе до предѣла сжимаемости углекислоты, но дѣйствія никакого я не замѣтилъ, хотя и образовался на поверхности кислой жидкости подвижный и прозрачный слой жидкой углекислоты (давленіе, слѣдовательно, должно было дойти до 44—45 атмосферъ, такъ какъ температура была 17° C.). Растворъ уксуснокислаго барита въ трубкѣ съ манометромъ не помутнѣлъ при давленіи 30 атмосферъ, растворъ хлористаго барія подвергался съ такимъ же малымъ успѣхомъ давленію 40 атмосферъ. Для моей цѣли достаточно было и одного полного случая, и потому далѣе этихъ опытовъ я не продолжалъ, тѣмъ болѣе что производство ихъ требуетъ чрезвычайно много времени.

Во всякомъ случаѣ, изслѣдованія эги надъ углекислотою исполнѣ подтверждаюгъ заключенія, которыя я прежде вывелъ изъ опытовъ съ водородомъ, т. е. что химическое дѣйствіе газовъ зависитъ отъ давленія и, смотря по величинѣ давленія, можетъ даже совершаться въ обратномъ направленіи, какъ это явствуется изъ реакцій углекислоты; вѣроятно, и для водорода, какъ я уже

замѣтилъ, тоже могутъ представиться два случая. Что же касается до того, какъ дѣйствуетъ давленіе въ описанныхъ мною явленіяхъ: имѣетъ ли оно непосредственное вліяніе, или оно дѣйствуетъ только какъ средство увеличенія массы газовъ, то для разсмотрѣнныхъ здѣсь случаевъ и вообще при всякомъ дѣйствіи газа на растворъ (или, пожалуй, на поверхность твердыхъ тѣлъ) этотъ вопросъ не имѣетъ практическаго значенія, потому что нельзя увеличить давленія на газъ (при постоянной температурѣ), не сгущая его и не увеличивая настолько же его массу въ данномъ пространствѣ; слѣдовательно, сказать, что дѣйствіе газа пропорціонально давленію или массѣ, — въ этомъ случаѣ все равно и выражаетъ одинъ и тотъ же фактъ.

Для того, чтобы наблюдать дѣйствіе давленія (т. е. сближенія частицъ) безъ относительнаго увеличенія дѣйствующихъ другъ на друга массъ, нужно взять смѣсь двухъ газовъ, напр.: кислорода съ водородомъ, хлора съ водородомъ и др. и пробовать ихъ сжимать; но такихъ случаевъ очень мало, и легко попасть на такую пару газовъ, которые и при очень большихъ, доступныхъ для наблюденія давленіяхъ не будутъ между собою соединяться, какъ это, напр., уже было замѣчено для смѣси водорода съ кислородомъ; но было бы, по моему мнѣнію, совершенно ошибочно заключить изъ подобнаго отрицательнаго случая, что давленіе, т. е. *сближеніе* частицъ, не способствуетъ химическому соединенію газовъ, точно также, какъ было бы не основательно отвергнуть вліяніе теплоты на томъ основаніи, что азотъ и водородъ ни при какой температурѣ не соединяются. Для тѣхъ случаевъ, гдѣ не оба дѣйствующія тѣла газообразны, какъ въ описанныхъ мною явленіяхъ, вліяніе давленія можно истолковывать различно: или что углекислота и водородъ дѣйствуютъ сильнѣе вслѣдствіе сближенія своихъ частицъ съ частицами растворенной соли, т. е. вслѣдствіе *непосредственнаго вліянія давленія*, или что они дѣйствуютъ сообразно закону *Бертолле* отъ того, что на каждую частицу соли дѣйствуетъ большее число частицъ газа, т. е. отъ увеличенія массы, или, наконецъ, что самое вѣроятное, оба эти

обстоятельства имѣютъ вліяніе; и, дѣйствительно, можемъ ли мы допустить, чтобы дѣйствіе частицъ другъ на друга не зависѣло отъ ихъ взаимнаго разстоянія, если допускаемъ зависимость этого дѣйствія отъ числа частицъ; а такъ какъ въ случаѣ увеличенія плотности газа въ одно и то же время и уменьшается разстояніе его частицъ отъ частицъ соли и увеличивается число дѣйствующихъ частицъ, то очевидно, что оба эти условія оказываютъ свою долю вліянія, т. е. что и давленіе одно, само по себѣ, независимо отъ сопровождающаго его увеличенія массы, имѣетъ вліяніе на химическія реакціи. Слѣдуетъ также обратить вниманіе на то, что, напр., углекислота для соединенія съ известью должна быть сгущена, слѣдовательно, давленіе во всякомъ случаѣ должно способствовать этому соединенію ¹⁾; съ другой стороны, при разложеніи углекислой соли, также углекислота должна принять газообразную форму, слѣдовательно, давленіе, дѣйствуя въ ту же сторону, какъ и химическое притяженіе ея къ извести, должно задерживать разложеніе этой соли.

§ 5.

Возстановляющее дѣйствіе паровъ цинка.

Извѣстно, въ какой степени возстановляющее свойство водорода возрастаетъ съ температурой; можно было думать, что и цинкъ, который уже при обыкновенной температурѣ вытѣсняетъ столько элементовъ, при высшей будетъ выдѣлять еще большее число ихъ,—потому я сдѣлалъ нѣсколько изслѣдованій въ этомъ направленіи. Для перваго опыта я избралъ соединенія барія, принадлежащаго, какъ извѣстно, къ группѣ металловъ, трудно возстановляемыхъ, и началъ именно съ него, какъ съ металла, кото-

¹⁾ Время прикосновенія газовъ не играетъ большой роли, какъ думаетъ Бертелло, говоря о реакціяхъ подъ высокимъ давленіемъ, иначе углекислота, находясь въ присутствіи углекислой извести въ продолженіе 8 мѣсяцевъ, должна бы была подѣйствовать (опытъ стр. 83).

рый, по моимъ соображеніямъ, изъ трехъ (*Ca*, *Sr*, *Ba*) долженъ былъ легче возстановляться. Прокаленный хлористый барій, насыпанный въ фарфоровую лодку, былъ введенъ въ такую же трубку, позади этой лодочки были поставлены еще двѣ съ перегнаннымъ цинкомъ; съ этой же стороны впускалась струя тщательно осушеннаго и очищеннаго водорода; изъ противоположной стороны выходила широкая загнутая стеклянная трубка, погружавшаяся немного въ воду. Фарфоровая трубка была помещена въ печь и накаливалась во время опыта до-бѣла; такимъ образомъ, горючіе пары цинка, уносимые водородомъ, приходили въ соприкосновеніе съ расплавленнымъ хлористымъ баріемъ. Къ концу опыта въ стеклянной выводной трубкѣ собрался бѣлый налетъ, растворимый въ водѣ и дающій реакціи хлористаго цинка; въ водѣ, чрезъ которую выходилъ изъ снаряда водородъ, были едва замѣтны слѣды соляной кислоты. Хлористый барій въ лодочкѣ потемнѣлъ на поверхности и отчасти въ самой массѣ, по опусканіи въ воду темный слой быстро превратился въ бѣлый съ отдѣленіемъ газа (вѣроятно, водорода, судя по характерному запаху, всегда сопровождающему неочищенный водородъ), вода при этомъ приняла сильно щелочную реакцію. Этотъ опытъ, хотя произведенный и въ небольшомъ видѣ, почти не оставляетъ никакого сомнѣнія въ томъ, что пары цинка при высокой температурѣ могутъ возстановлять барій изъ его хлористаго соединенія. Въ большомъ видѣ опытъ этотъ мнѣ не удался, потому что тогда въ снарядѣ попадали или даже въ немъ образовались пары воды, которые тотчасъ окисляютъ возстановленный барій ¹⁾; трубку для этого я могъ только взять глиняную, и, хотя она была обложена желѣзнымъ листомъ, но все-таки чрезъ ее

¹⁾ И, дѣйствительно, я нашелъ на хлористомъ баріи послѣ опыта цѣлый слой окиси, которая врядъ ли могла образоваться дѣйствіемъ паровъ воды прямо на *BaCl*, такъ какъ, во всякомъ случаѣ, этихъ паровъ не могло быть много; и, вѣроятно, что они дѣйствовали на самый возстановленный барій, такъ легко отъ воды окисляющійся.

пористыя стѣнки легко проходилъ изнутри водородъ, а снаружи кислородъ воздуха и, такимъ образомъ, водяные пары могли образоваться въ самой трубкѣ. Не имѣя, такимъ образомъ, возможности произвести возстановленіе барія въ сколько-нибудь большемъ видѣ, по трудности самой реакціи и по необыкновенной окисляемости барія, я попробовалъ возстановляющее дѣйствіе паровъ цинка на соединеніи другого элемента, именно: на хлористомъ кремніи. Этотъ элементъ, какъ извѣстно, также принадлежитъ къ трудно-возстановляемымъ, и до этого времени его могли выдѣлять только щелочными металлами (*K, Na*) и глиніемъ. Опытъ былъ устроенъ почти такъ же, какъ и съ хлористымъ баріемъ, съ тою разницею, что хлористый кремній помѣщался въ тубулатной ретортѣ, конецъ которой входилъ въ фарфоровую трубку, а въ горло была вставлена трубочка, приводящая сухой водородъ; въ фарфоровой трубкѣ помѣщалось нѣсколько лодочекъ съ цинкомъ; слѣдовательно, водородъ, насыщенный парами хлористаго кремнія, входилъ въ раскаленную фарфоровую трубку, гдѣ смѣшивался съ парами цинка. Возстановленіе совершилось очень легко, образовалось сравнительно большее количество хлористаго цинка, а внутреннія стѣнки фарфоровой трубки, особенно лодочки, заключавшія цинкъ, обросли блестящими и длинными кристаллами графитообразнаго кремнія, въ концѣ же фарфоровой трубки собрался цинкъ, проросшій довольно широкими кристаллами кремнія; при раствореніи этого куска цинка въ соляной кислотѣ, онъ оставилъ, кромѣ крупныхъ кристалловъ, кристаллическій порошокъ. Этотъ опытъ я повторялъ безъ водорода: реторта съ хлористымъ кремніемъ соединялась съ фарфоровою трубкою и нагревалась до кипѣнія жидкости; дѣйствіе было совершенно одинаковое, изъ чего можно было заключить, что водородъ не участвуетъ въ возстановленіи кремнія; третій разъ я бралъ вмѣсто цинка сплавъ этого металла съ оловомъ, которое могло бы служить растворяющимъ средствомъ для кремнія и, дѣйствительно, при этомъ въ лодочкѣ остался королекъ олова, проросшій кристаллами кремнія въ 5 мм. длины.

Вмѣсто хлористаго кремнія, который готовится съ большими хлопотами, я пробовалъ пропускать на пары цинка фтористый кремній, но это соединеніе нисколько не разлагалось при этомъ; напротивъ того, фтористый боръ показалъ слѣды возстановленія: по крайней мѣрѣ, я могъ собрать изъ трубки послѣ опыта нѣсколько почти микроскопическихъ листоватыхъ и блестящихъ кристалловъ, которые походили на описанный Девиллемъ графитообразный боръ, но, однако, я не могу утвердительно сказать, основываясь на этомъ единственномъ опытѣ, о возможности возстановить боръ цинкомъ изъ фтористаго соединенія. Наконецъ, я пробовалъ нѣсколько разъ дѣйствіе паровъ цинка на хлористый глиній, съ водородомъ и безъ водорода, но совершенно безуспѣшно: хлористый глиній перегоняется, безъ всякаго измѣненія, на другой, болѣе холодный, конецъ трубки. Я не думалъ найти такое рѣзкое различіе между двумя элементами—кремніемъ и глиніемъ, которые я, повидимому, ошибочно считалъ близкими, полагая, что кремній составляетъ переходъ отъ группы углерода, кремнія къ группѣ металловъ земель.

§ 6.

Возстановленіе барія и калия глиніемъ.

Довольно замѣчательно отношеніе глинія къ соединеніямъ барія; убѣдившись, что цинкъ возстановляетъ барій изъ его хлористаго соединенія, но не дѣйствуетъ на хлористый глиній, можно было подумать, что глиній въ свою очередь, и, можетъ быть, еще съ большею легкостью возстановитъ барій. Для опыта я взялъ прокаленный, истертый въ порошокъ хлористый барій и положилъ его съ кусками глинія въ угленой тигель; наполненный такимъ образомъ тигель помѣщенъ былъ для защиты отъ окисленія въ другой глиняный и обсыпанъ порошкомъ угля; потомъ все это накаливало въ продолженіе нѣсколькихъ часовъ. Въ остывшемъ тиглѣ я нашелъ сплавленный металлическій корольекъ, который оказался чистымъ не измѣнившимся глиніемъ, безъ вся-

кой примѣси барія. Итакъ, очевидно, что глиній не разлагаетъ хлористаго барія. По особеннымъ соображеніямъ, которыя будутъ развиты во второй части этой статьи, я, однако, былъ убѣжденъ, что глиній, если не возстановляетъ барія изъ его хлористаго и, вѣроятно, также бромистаго и іодистаго, то будетъ возстановлять его изъ кислороднаго соединенія, т. е. изъ окиси. Чтобы убѣдиться въ этомъ опытомъ я взялъ безводную окись барія и, прибавивъ къ ней нѣкоторое количество хлористаго барія, какъ плавня, положилъ эту смѣсь вмѣстѣ съ кусками глинія въ углеродной тигель и такимъ же образомъ накаливалъ его нѣсколько часовъ. По охлажденіи тигля я нашелъ въ немъ металлическій сплавъ уже совсѣмъ другого вида и физическихъ свойствъ, нежели глиній. Этотъ сплавъ имѣетъ крупно-кристаллическое строеніе, очень хрупокъ, свѣжій изломъ имѣетъ слабый желтоватый отблескъ; анализъ показалъ, что онъ состоитъ на 100 частей изъ 33,3 барія и 66,7 глинія, или иначе, на 1 часть барія содержитъ 2 части глинія: химическія его свойства соответствуютъ его составу: онъ легко разлагаетъ воду уже при обыкновенной температурѣ, отдѣляя водородъ, при чемъ образуется бѣлый студенистый осадокъ, но вода не дѣлается щелочною—это я объясняю тѣмъ, что барій и глиній окисляются одновременно и окиси ихъ соединяются, по мѣрѣ образованія, въ нерастворимый осадокъ. Такимъ же образомъ я дѣйствовалъ глиніемъ на хлоро-окись кальція, но сплавленный послѣ реакціи металлъ не показалъ и слѣдовъ кальція.

Какъ легко возстановляется барій глиніемъ, такъ же легко въ свою очередь и глиній возстановляется магниемъ изъ своего фтористаго соединенія (изъ кріолига, искусственно мною приготовленнаго), въ чемъ я также убѣдился особеннымъ опытомъ.

Если глиній возстановляетъ барій изъ окиси, то можно было ожидать и подобнаго его дѣйствія на окись калия: я произвелъ опытъ въ изогнутомъ ружейномъ стволѣ, въ закрытый конецъ котораго были положены куски ѣдкаго калия и глинія; при довольно высокой температурѣ показались пары калия, большая

часть которыхъ сгущалась въ холодной части ствола, изъ которой я добылъ нѣсколько кусочковъ мягкаго металла, плавающего на водѣ и горящаго фіолетовымъ пламенемъ, имѣющаго, однимъ словомъ, всѣ характерныя свойства чистаго металлическаго калия. Въ большемъ видѣ я этого опыта не повторялъ, а, можетъ быть, онъ окажется удобнымъ для практики, такъ какъ цѣна глиняна не высока, а возстановленіе идетъ, повидимому, гораздо легче и при низшей температурѣ, чѣмъ возстановленіе калия желѣзомъ.

II. Теорія явленій витѣсненія.

Химическія дѣйствія, проявляясь между малѣйшими частицами тѣлъ, должны быть въ совершенной зависимости отъ массъ и взаимнаго разстоянія этихъ частицъ, т. е., вообще говоря, отъ внутренняго строенія матеріи, которое по преимуществу и опредѣляетъ химическій характеръ даннаго элемента; съ другой стороны—и внѣшнія физическія условія, измѣняя эти отношенія частицъ, могутъ измѣнить въ то же время и химическое ихъ дѣйствіе.

Такимъ образомъ, химическія явленія, какъ и многія другія, находятся въ зависимости отъ внутреннихъ и внѣшнихъ условій. Вліяніе первыхъ обнаруживается по преимуществу тѣмъ, что называютъ вообще химическимъ средствомъ, физическія же условія составляютъ другой факторъ. Поэтому не совсѣмъ вѣрно выраженіе, употребленное Бунзеномъ, что химическое средство есть функція физическихъ условій—это два отдѣльныхъ фактора, изъ которыхъ первый имѣетъ даже несравненно большее вліяніе на ходъ реакціи. Я не хочу этимъ сказать, что слѣдуетъ принимать какую-то особенную силу химическаго средства. Врядъ ли, даже большинство ученыхъ понимаетъ такимъ образомъ это выраженіе. Средствомъ выражаются только тѣ особенныя химическія свойства, которыя въ извѣстной степени независимы отъ внѣшнихъ условій и вмѣстѣ съ ними опредѣляютъ направленіе химическаго дѣйствія.

Явленія замѣщенія или витѣсненія даютъ удобный случай изучить вліяніе упомянутыхъ мною условій на химическія реакціи, и особенно вліяніе внутренняго строенія элементовъ, на которое я по преимуществу и обращаю вниманіе.

§ 1.

Вліяніе удѣльнаго вѣса.

Разсматривая ближе случаи вытѣсненія одного элемента другимъ, невольно, можно сказать, поражаешься однимъ, почти постояннымъ, условіемъ реакціи—именно тѣмъ, что легчайшее тѣло (т. е. менѣе плотное) вытѣсняетъ тяжелѣйшее¹⁾. Изъ этого можно заключить, что удѣльный вѣсъ элементовъ есть главное условіе или свойство, опредѣляющее направленіе реакціи.

Если припомнить, что было сказано въ началѣ, т. е. что химическія явленія, происходя между малѣйшими частицами, должны зависѣть отъ вѣса и разстоянія этихъ частичекъ, то вліяніе удѣльнаго вѣса на выдѣленіе одного элемента другимъ объясняется само собою—оно есть прямое слѣдствіе высказаннаго положенія.

Дѣйствительно, отъ чего происходитъ и что выражаетъ удѣльный вѣсъ, какъ не вѣсъ и число частицъ (или разстояніе), образующихъ своимъ скопленіемъ въ данномъ объемѣ извѣстную матерію. Эти три величины—вѣсъ частицъ, разстояніе (или число частицъ въ единицѣ объема) и удѣльный вѣсъ—связаны между собою простою математическою зависимою: зная двѣ изъ нихъ всегда можно опредѣлить третью. Если обозначить: удѣльный вѣсъ— δ ; вѣсъ частицы (или эквивалента для сходныхъ тѣлъ)— e ; число частицъ въ единицѣ объема— n ; разстояніе— r ; то выраженіе удѣльнаго вѣса будетъ: $\delta = e \cdot n$, но, такъ какъ $n = \frac{1}{r^3}$, то будетъ $\delta = \frac{e}{r^3}$, т. е. удѣльный вѣсъ прямо пропорціоналенъ вѣсу частицъ и обратно-пропорціоналенъ кубу

¹⁾ Понятно, что это относится къ случаямъ, гдѣ оба элемента могутъ находиться въ сходныхъ физическихъ условіяхъ, напр.: при такой температурѣ, при которой нѣтъ большаго различія въ летучести тѣлъ.

Такія условія, впрочемъ, бываютъ въ большей части реакцій мокрымъ путемъ,—ихъ я здѣсь и имѣлъ болѣе въ виду.

разстоянія, $r = \sqrt[3]{\frac{e}{\delta}}$; но $\frac{e}{\delta} = v$ (относительному объему эквивалентовъ, часто употребляемыхъ въ наукѣ), и потому $r = \sqrt[3]{v}$.

Удѣльный вѣсъ тѣла, опредѣляясь вѣсомъ и числомъ частицъ въ извѣстномъ объемѣ, не выражаетъ однако вполне механическаго строенія тѣла, потому что при томъ же числѣ (въ единицѣ объема) и вѣсѣ частицы могутъ быть различно расположены, и это расположеніе должно, въ свою очередь, также оказывать вліяніе на направленіе химической реакціи; но, тогда какъ непосредственное наблюденіе даетъ намъ возможность опредѣлить относительный вѣсъ частицъ и относительное ихъ число въ единицѣ объема, оно намъ не даетъ никакихъ прямыхъ указаній на расположеніе этихъ частицъ. Неопредѣленность этой третьей данной въ нашей задачѣ—показать и уяснить отношеніе строенія элементовъ къ ихъ химическимъ свойствамъ—могла бы затруднить, или даже сдѣлать невозможнымъ, сколько-нибудь удовлетворительное рѣшеніе этой задачи, если бы нельзя было съ большою вѣроятностью допустить, что въ элементахъ, играющихъ одну и ту же химическую роль, расположеніе частицъ приблизительно одинаково и что различіе ихъ зависитъ преимущественно отъ вѣса и числа частицъ. Это тѣмъ болѣе вѣроятно, что однородные элементы, напр., металлы, часто отличаются между собою этими двумя свойствами гораздо болѣе, нежели два элемента изъ двухъ совершенно различныхъ группъ, напр.: калий и хлоръ въ этомъ отношеніи болѣе сходны, чѣмъ калий и натрій, магній и цинкъ; въ первомъ случаѣ мы можемъ допустить различіе въ расположеніи частицъ, тогда какъ во второмъ только и остаются сходство и аналогія въ расположеніи частицъ,—иначе придется допустить, что, не смотря на ближайшую аналогію химическихъ и даже физическихъ свойствъ между магніемъ и цинкомъ, нѣтъ никакой аналогіи въ ихъ строеніи,—что, очевидно, невозможно.—Съ другой стороны, въ элементахъ очень близкихъ, принадлежащихъ къ одной естественной группѣ, напр.: *Cl*, *Br* и *I* или *Mn*, *Fe* и *Co*, сходство строенія идетъ, повидимому, еще далѣе, и они въ этомъ

отношеніи отличаются между собою только въсомъ частицъ или эквивалентовъ при одинаковомъ ихъ числѣ въ единицѣ объема, или—что то же—при одинаковомъ разстояніи этихъ частицъ; аналогія же между этими элементами такъ велика, что, вѣроятно, ни одинъ химикъ не предположитъ въ нихъ различія въ расположеніи частицъ.

Наконецъ, нѣкоторая аналогія рядовъ сходныхъ элементовъ съ рядами гомологовъ въ углеродистыхъ соединеніяхъ также приводитъ насъ къ тому, чтобы искать разницы между ними скорѣе въ вѣсѣ и числѣ частицъ, чѣмъ въ ихъ расположеніи.

Допустивши сходство или даже одинаковость расположенія частицъ у однородныхъ элементовъ, влияніе этого условія, одинаковаго для всѣхъ, устраняется само собою, при разсмотрѣніи влиянія строенія элементовъ на ихъ взаимное вытѣсненіе; этимъ также объясняется, почему удѣльный вѣсъ можетъ выражать различіе строенія тѣлъ и находится въ такой тѣсной связи съ химическими свойствами элементовъ.

Естественно, что правило вытѣсненія относится только къ элементамъ, принадлежащимъ къ одной и той же химической группѣ, уже потому, что только такіе элементы вытѣсняютъ другъ друга и вообще производятъ аналогическія химическія дѣйствія, которыя только и можно сравнивать между собою. Такъ, это правило можетъ быть примѣнено къ цѣлой группѣ настоящихъ металловъ¹⁾, группѣ галоидовъ, группѣ амфидныхъ тѣлъ и т. п.

Разсмотримъ ближе примѣняемость этого правила къ металламъ. Осажденіе металловъ изъ ихъ растворовъ было преимущественно изслѣдовано бреславскимъ профессоромъ Фишеромъ²⁾;

¹⁾ Этимъ выраженіемъ я хотѣлъ указать на то, что устраняю такіе металлическіе элементы, которые не имѣютъ рѣзкаго химическаго характера, каковы: молибденъ, вольфрамъ, титанъ, танталъ и др., которые еще Берцелиусъ называлъ электро-отрицательными металлами и которые вообще составляютъ переходъ къ различнымъ группамъ металлоидовъ или должны составить свои самостоятельныя группы.

²⁾ Pogg. Ann. Томы—4, 6, 8 и 9 въ 1825, 26 и 27 г.г.

другіе авторы не занимались этимъ вопросомъ спеціально и только при случаѣ, между другими наблюденіями, указываютъ и на возстановленіе одного металла другимъ, такъ что свѣдѣнія эти разбросаны въ цѣлой химической литературѣ: въ трудахъ Деви, Гелюссака, Берцелиуса, Велера и др.; но ихъ можно найти въ каждомъ полномъ руководствѣ, напр., въ химіи Гмелина. Въ новѣйшее время Одлингъ прибавилъ нѣсколько интересныхъ фактовъ осажденія металловъ мокрымъ путемъ¹⁾.

Случаи, описанные Фишеромъ и другими, почти всѣ подходятъ подъ правило удѣльнаго вѣса; есть, конечно, исключенія. Чѣмъ дальше стоятъ металлы другъ отъ друга по удѣльному вѣсу, тѣмъ правило абсолютнѣе; для металловъ съ очень близкимъ удѣльнымъ вѣсомъ встрѣчаются случаи или обратные, или чаще случаи взаимнаго вытѣсненія; нѣкоторые изъ послѣднихъ случаевъ были давно уже извѣстны (*Sn* и *Pb*), другіе (напр., *Hg* и *Ag*) замѣчены Одлингомъ. Расположеніе металловъ по удѣльному вѣсу почти совпадаетъ съ ихъ расположеніемъ по вытѣсненію; конечно, расположеніе по вытѣсненію не можетъ быть такъ абсолютно, какъ по удѣльному вѣсу; однако, нѣкоторые металлы по удѣльному вѣсу такъ близки, что разница для нихъ колеблется между тѣмъ же числомъ, какъ и разница показаній удѣльнаго вѣса для одного и того же металла (напр.: *Ni* и *Co*, *Cd* и *Cu*); слѣдовательно, трудно опредѣлить ихъ относительныя мѣста въ рядѣ удѣльнаго вѣса; но замѣчательно, что въ этихъ же случаяхъ трудно опредѣлить и ихъ химическія отношенія по вытѣсненію.

¹⁾ Jahresbericht, 1856 г., 262, въ извлеченіи.

ТАБЛИЦА

строения металлических элементовъ.

	Удельный вѣсъ δ	Эквива- лентъ e	Число частицъ въ единицѣ объема $\frac{\delta}{e}$ уд. в. воды 100	Эквива- лентъ объема $v = \frac{e}{\delta}$	Относитель- ное разстоя- нiе частицъ r $\sqrt[3]{v = r}$	Отно- сительное разстоянiе частицъ ка- лiя принято за 100
<i>K</i>	0,86	39,2	2,2	45,6	3,58	100
<i>Na</i>	0,97	23	4,2	23,7	2,87	80
<i>Ca</i>	1,58	20	7,9	12,6	2,33	65
<i>Mg</i>	1,75	12	14,6	7,0	1,91	53
<i>Al</i>	2,5	9 13,5	27,7 18,5	3,6 5,4	1,53	43
<i>Zn</i>	6,9	32,6	21,2	4,6	1,66	46,5
<i>Fe</i>	7,8	28	27,8	3,6	1,53	43
<i>Co</i>	8,6	29,5	29,1	3,4	1,51	42
<i>Cd</i>	8,8	56	15,7	6,5	1,86	52
<i>Cu</i>	8,9	31,7 63,4	28,0 14,0	3,6 7,2	1,53 1,93	43 54
<i>Pb</i>	11,4	103,5	11,0	9,2	2,09	58,5
<i>Hg</i>	13,5	100 200	13,5 6,75	7,3 14,6	1,94 2,45	54 69
<i>Ag</i>	10,4	108	9,6	10,2	2,17	61
<i>Au</i>	19,3	197	9,7	10,2	2,17	61
<i>Pt</i>	21,0	98,7	21,2	4,6	1,66	46,5

Сравнивая эти два ряда, легко убѣдиться, что они почти совпадаютъ другъ съ другомъ, слѣдовательно,—вообще говоря—мѣсто металла и каждой группы въ вытѣснительномъ рядѣ можетъ быть довольно вѣрно опредѣлено и, такъ сказать, заранее предсказано его удѣльнымъ вѣсомъ. Щелочные металлы стоятъ въ главѣ того и другого ряда, магній и глиній между ними и тяжелыми металлами; за ними стоятъ въ обонхъ рядахъ цинкъ, легко вытѣсняющій всѣ остальные тяжелые металлы; потомъ

группа желѣза, никкеля и кобальта; потомъ кадмій, потомъ свинецъ, мѣдь, серебро и ртуть—металлы, вытѣсняемые предыдущими и вытѣсняющіе слѣдующіе, т. е. золото и платиновые металлы, которые уже не вытѣсняютъ предыдущихъ металловъ.

Неопредѣленность химическихъ отношеній замѣчается только между сосѣдними по удѣльному вѣсу. Такъ, отношенія калия и натрія не имѣютъ рѣзкаго характера, и хотя калий, вообще говоря, болѣе энергичный элементъ, вытѣсняетъ *Na* изъ хлористаго соединенія при нагреваніи (хотя калий болѣе летучъ, чѣмъ *Na*)—по наблюденію Дэви; натрій, содержащій немного калия, по наблюденіямъ Ге-Люссака, очищается отъ этого металла на воздухъ окисленіемъ, т. е. калий прежде натрія окисляется; Бунзенъ показалъ, что амальгама калия относится къ амальгамѣ натрія въ прикосновеніи съ водой электро-положительно; наконецъ, и количество теплоты, отдѣляющееся при соединеніи, болѣе для калия, чѣмъ для натрія,—все это, кажется, достаточно говоритъ въ пользу того, что въ отношеніи калия и натрія даже небольшое различіе удѣльнаго вѣса дастъ, такъ сказать, химическій перевѣсъ калию надъ натріемъ; однако въ послѣднее время открытъ и обратный случай, именно: Виліамсонъ¹⁾ нашелъ, что жидкое калии возстановляется отчасти натріемъ при 170°, а Ванклинъ замѣтилъ то же при дѣйствіи натрія на расплавленное уксуснокислое кали²⁾. Такое взаимное вытѣсненіе объясняется, конечно, близостью удѣльнаго вѣса двухъ металловъ и могло быть предвидѣно, но все-таки не уничтожаетъ первенства калия относительно химической энергіи.

Что касается до отношенія первой щелочной группы ко второй и отношенія металловъ второй группы между собою, то они еще мало изслѣдованы; но что извѣстно, также говоритъ въ пользу правила удѣльнаго вѣса. Такъ, давно извѣстно, что хлористыя соединенія *Ca*, *Sr* и *Ba* разлагаются парами калия,

¹⁾ Jahresbericht 1861.

²⁾ Тамъ же.

густой растворъ $BaCl$ возстановляется амальгамами калия и натрія; Каронъ получилъ кальцій, нагревая его хлористое соединеніе съ нагрѣмъ; K и Na электро-положительны относительно Ca и Mg (Buns.); изъ моего опыта надъ дѣйствіемъ глинія на соединенія барія и кальція можно отчасти заключить, что барій легче возстановляется кальція (Бунзенъ говоритъ то же). Стронцій и въ этомъ отношеніи, какъ и въ другихъ, по всей вѣроятности, занимаетъ среднее мѣсто; по удѣльному же вѣсу они расположены такъ: $Ca=1,58$; $Sr=2,54$; Ba , вѣроятно, > 3 , такъ какъ его эквивалентъ самый большій. Магній съ уд. в. 1,75 выдѣляетъ металлы, ниже его стоящіе, начиная съ глинія (сухимъ путемъ, какъ видно изъ моего опыта, стр. 89), въ чемъ я убѣдился непосредственнымъ опытомъ, такъ: кусочки магнія въ растворѣ сѣрноокислаго цинка покрываются чрезъ нѣкоторое время кристаллическимъ осадкомъ цинка; кристаллы эти были подвержены мною полной химической пробѣ; они растворялись въ соляной кислотѣ съ отдѣленіемъ водорода; амміакъ въ избыткѣ растворялъ сначала образовавшійся бѣлый осадокъ; къ аммоніакальному раствору былъ прибавленъ сѣрнистый водородъ, который произвелъ избыточный бѣлый осадокъ, нерастворимый въ нашатырѣ; точно такъ же осаждается кадмій, желѣзо, наконецъ—мѣдь, свинецъ и серебро. Надъ растворами палладія, платины и золота я не считалъ необходимымъ дѣлать опыты; глиній дѣйствуетъ гораздо слабѣе магнія; такіе металлы, какъ: мѣдь, свинецъ, ртуть, серебро и палладій возстановляются очень легко; но другіе—нѣтъ. При одномъ опытѣ мнѣ однако-жъ удалось возстановить цинкъ изъ раствора хлористаго цинка, а изъ сѣрноокислаго—нѣтъ; при дѣйствіи соляныхъ растворовъ на глиній всегда образуется много окиси глинозема. Слабое дѣйствіе глинія и совершенное отсутствіе возстановленія имъ растворовъ желѣза, никкеля, кобальта (отчасти цинка) и кадмія я объясняю тѣмъ, что глиній дѣйствуетъ преимущественно на воду, образуя, какъ мы видѣли, окись, и потому выдѣляются, вѣроятно, только тѣ металлы, которые возстановляются при этихъ условіяхъ водородомъ, т. е. сви-

нецъ, ртуть и т. п., а *Fe*, *Ni*, *Co*, *Zn* и *Cd* могутъ быть возстановлены только непосредственно глиниемъ, — это тѣмъ болѣе мнѣ кажется вѣроятнымъ, что глиниій плохо насыщаетъ кислоты и съ кислородомъ даетъ окись не основную, потому-то въ смѣси соли съ водой онъ скорѣе даетъ окись, выдѣляя водородъ, чѣмъ соль, выдѣляя металлъ; но сухимъ путемъ, въ отсутствіи воды, онъ, вѣроятно, легко будетъ возстановлять *Zn*, *Cd*, *Fe* и т. д. Это можно уже заключить изъ того, что при моемъ опытѣ (стр. 86) пары цинка, даже въ избыткѣ и при высокой температурѣ, не могли возстановить хлористаго глиниія. По отношенію къ *Ca* и *Ba*, — *Al*, какъ мы видѣли, занимаетъ именно то мѣсто, которое соотвѣтствуетъ его удѣльному вѣсу. Отношеніе другихъ (какъ наз. тяжелыхъ) металловъ между собою довольно хорошо изслѣдовано Фишеромъ; большая часть случаевъ, имъ описанныхъ, подходитъ подъ правило удѣльнаго вѣса. Такъ, цинкъ, легчайшій между этими металами, — всѣ ихъ возстановляетъ (начиная съ *Fe*), а самъ ими не возстановляется; за нимъ слѣдуетъ желѣзо и кадмій; никкель и кобальтъ мало изслѣдованы въ этомъ отношеніи, но нѣтъ сомнѣнія, что, начиная съ мѣди, они возстановляютъ всѣ слѣдующіе металлы; затѣмъ слѣдуетъ по удѣльному вѣсу мѣдь, возстановляемая предыдущими металами и, въ свою очередь, вытѣсняющая серебро, золото и платину; замѣчательно, что, такъ какъ удѣльный вѣсъ мѣди почти одинаковъ съ удѣльнымъ вѣсомъ кадмія, то можно было предвидѣть взаимное возстановленіе; и, дѣйствительно, недавно Одлингъ нашелъ, что при кипяченіи мѣди съ кисловатымъ растворомъ хлористаго кадмія получается слѣдъ возстановленія кадмія, однако эта обратная реакція, какъ видно, гораздо труднѣе происходитъ, чѣмъ обыкновенная нормальная, т. е. возстановленіе мѣди кадміемъ такъ, что во всякомъ случаѣ кадмій въ возстановляющемъ ряду долженъ стоять выше мѣди. Во всѣхъ этихъ случаяхъ мѣдь подчиняется правилу удѣльнаго вѣса; но замѣчательное исключеніе представляетъ ея отношеніе къ свинцу, удѣльный вѣсъ котораго 11,4, тогда какъ мѣди 8,9; а между тѣмъ, какъ извѣстно, мѣдь

довольно легко восстанавливается изъ своихъ растворовъ свинцомъ. Такая аномалія заставила меня сдѣлать нѣсколько опытовъ обратнаго восстановления: я употреблялъ насыщенный растворъ хлористаго свинца, нейтральный и кислый, и нагрѣвалъ его съ пластинкою мѣди; въ другой разъ я дѣйствовалъ мѣдью на аммоніакальный растворъ окиси свинца; наконецъ, пробовалъ восстанавливать свинецъ сухимъ путемъ изъ окиси и изъ хлористаго свинца; но во всѣхъ этихъ случаяхъ я не могъ замѣтить восстановления свинца ¹⁾. Однако Одлингъ утверждаетъ, что мѣдь, при кипяченіи съ сильно кислымъ растворомъ хлористаго свинца, восстанавливаетъ этотъ металлъ. Во всякомъ случаѣ, если и можетъ быть обратное восстановление, то оно, какъ видно, чрезвычайно трудно и должно тотчасъ прекращаться, замѣняясь *нормальною реакціею*, т. е. восстановленіемъ мѣди свинцомъ. Поэтому я полагаю, что отношеніе этихъ двухъ металловъ между собою слѣдуетъ считать отступленіемъ отъ общаго правила, а мѣдь необходимо поставить ниже свинца въ восстановительномъ рядѣ, что подтверждается тоже, какъ видно изъ моихъ опытовъ, и отношеніемъ ихъ къ водороду. Такую аномалію врядъ ли можно объяснить удовлетворительно: можетъ быть, она имѣетъ связь съ наклонностью мѣди входить въ соединенія двумя различными эквивалентами.

За свинцомъ и мѣдью слѣдуетъ ртуть, которая вытѣсняется легко всѣми предыдущими металами, а ихъ не вытѣсняетъ, но представляетъ аномалію только въ отношеніи серебра, которое восстанавливаетъ, не смотря на то, что удѣльный вѣсъ ртути 13,5, а серебра 10,5 (Одлингъ замѣтилъ, впрочемъ, и тутъ обратный случай); но такъ какъ ртуть находится въ жидкомъ состояніи, то нѣтъ аналогіи во вѣсннихъ условіяхъ относительно серебра, и отступленіе отъ правила можетъ быть частью

¹⁾ Правда, разъ мѣдь покрылась мѣстами едва замѣтными темными пятнами, но нѣкоторыя пробы, которымъ я могъ ихъ подвергнуть, заставляютъ меня сомнѣваться, чтобы это былъ свинецъ.

этимъ объяснено. Серебро, слѣдующее за ртутью, восстанавливается еще легче всѣми предыдущими металлами ¹⁾, представляя аномалію относительно ртути и свинца; послѣдній металлъ имѣетъ, впрочемъ, такой близкій удѣльный вѣсъ, что реакцію эту почти нельзя относить къ числу отступленій отъ правила; въ свою очередь, серебро восстанавливаетъ палладій, золото и платину. Палладій, въ свою очередь, восстанавливаетъ золото и платину (Fischer); наконецъ, золото и платина, какъ самыя тяжѣйшія, восстанавливаются, какъ извѣстно, всѣми предыдущими; но, повидимому, ихъ взаимное отношеніе обратно правилу удѣльнаго вѣса, т. е., что золото восстанавливается платиною, и вообще золото легче восстанавливается, чѣмъ платина; отношеніе этихъ двухъ металловъ еще не вполне установлено; вѣроятно, они взаимно восстанавливаются; впрочемъ, вообще слѣдуетъ взять во вниманіе ихъ близкій удѣльный вѣсъ. Относительно другихъ металловъ ихъ удѣльный вѣсъ значительно отличается, что и вполне соотвѣтствуетъ легкости ихъ восстановления и вообще непрочности ихъ соединеній.

Если собрать все извѣстные случаи восстановления, которыхъ болѣе 80, и прибавить къ нимъ тѣ, которые навѣрное можно предвидѣть, каковы: восстановление калиемъ и натріемъ (и также литіемъ) всѣхъ металловъ, начиная съ цинка, и осажденіе тѣхъ же металловъ кальціемъ, стронціемъ и баріемъ, въ чемъ, я думаю, никто не станетъ сомнѣваться,—то мы получимъ еще около 80 случаевъ, и изъ этихъ 160 случаевъ едва можно насчитать 4 настоящихъ отступленія отъ правила, и при томъ всегда для металловъ, очень близкихъ по удѣльному вѣсу; нако-

1) Относительно мѣди Одлингъ упоминаетъ объ обратномъ восстановленіи этого металла серебромъ; но если взять во вниманіе, съ какою легкостью серебряные растворы восстанавливаются мѣдью, какъ можно сказать, мгновенно мѣдь покрывается въ нихъ серебромъ, то очевидно, что обратная реакція ненормальна и при томъ готчасъ должна прекратиться влѣдствіе того, что мѣдь электро-положительна относительно серебра.

нецъ — что главное — тѣ же самые металлы, которые представляют такое отступленіе, каковы: мѣдь, свинецъ, серебро и ртуть относительно одного или двухъ случаевъ, въ отношеніи ко всѣмъ другимъ металламъ, т. е. въ большинствѣ случаевъ подчиняются этому правилу. Итакъ, можно сказать безъ преувеличенія, что, примѣняя это правило къ каждому отдѣльному металлу, ни одинъ изъ нихъ не представляетъ настоящаго исключенія изъ правила удѣльнаго вѣса.

Въ дополненіе примѣра металлическихъ элементовъ я приведу еще отношеніе между элементами другихъ группъ. Три галлоида въ порядкѣ вытѣсненія изъ своихъ соединений съ водородомъ и другими металлами слѣдуютъ правилу уд. в., который для жидкаго хлора = 1,33 брома = 2,88 и іода = 4,94; но, такъ какъ отношеніе ихъ эквивалентовъ къ удѣльному вѣсу почти одинаково для всѣхъ трехъ, иначе говоря, число частицъ въ единицѣ объема и разстоянія ихъ одинаковы, то порядокъ ихъ вытѣсненія зависитъ только отъ вѣса частицъ, т. е. какъ будто ихъ химическая энергія обратно пропорціональна эквиваленту. Это, впрочемъ, какъ я уже замѣтилъ, только частный случай и между металлами встрѣчается далеко не всегда, и часто бываютъ обратные случаи, напр.: калий имѣетъ значительный эквивалентъ (39), больший многихъ изъ тѣхъ металловъ, которые онъ вытѣсняетъ, каковы: *Mg, Zn, Fe, Mn, Ni* и *Co*; это зависитъ отъ того, что разстояніе частицъ калия значительно превышаетъ разстояніе частицъ всѣхъ остальныхъ металловъ — обстоятельство, которое и обуславливаетъ малый его удѣльный вѣсъ. Элементы амфиной группы — кислородъ, сѣра, селенъ и теллуръ слѣдуютъ правилу уд. в., сколько можно судить по нѣкоторымъ извѣстнымъ реакціямъ. Здѣсь также, какъ и для предыдущей группы, уд. в. возрастаетъ съ эквивалентомъ для трехъ послѣднихъ; что же касается до кислорода, то, по аналогіи, можно предположить, что, если бы онъ могъ быть полученъ въ жидкомъ или твердомъ состояніи, имѣлъ бы самый меньшій уд. в., такъ какъ и эквивалентъ его меньшій изъ четырехъ.

	<i>O</i>	<i>S</i>	<i>Se</i>	<i>Te</i>
Эквив.	8	16	40	64
Уд. в.	—	2,0	4,0	6,0.

Извѣстно, что кислородъ довольно легко вытѣсняетъ три другіе элемента изъ ихъ растворимыхъ металлическихъ соединений, каковы соединенія съ водородомъ, калиемъ и др.; при томъ, если сѣра и селень находятся вмѣстѣ, то сначала осаждается селень, а изъ замѣчанія Берцеліуса (Pogg. Ann., Т. 8, стр. 423) видно, что сѣра непосредственно вытѣсняетъ селень изъ его соединенія съ калиемъ. Отношенія селена къ теллуру неизвѣстны.

§ 2.

Объясненіе вліянія удѣльнаго вѣса.

Удѣльный вѣсъ (δ), какъ мы видѣли (на стр. 93), выражается формулой: $\delta = \frac{e}{r^3}$, гдѣ e —эквивалентъ, а r —относительное разстояніе частицъ, слѣдовательно, удѣльный вѣсъ выражается именно тѣми величинами, отъ которыхъ зависитъ взаимное притяженіе частицъ (p): это притяженіе должно быть пропорціонально массамъ и обратно пропорціонально какой-нибудь степени разстоянія, такъ что полное взаимное притяженіе двухъ частицъ выразится формулою $\frac{e^2}{r^n}$; если предположить $n=3$, то получится: $p = \frac{e^2}{r^3}$ или $\delta \cdot e$; если $n=4$, то $p = \frac{e^2}{r^4} = \frac{\delta \cdot e}{r}$ (при $n=6$, $p = \delta^2$); рядъ чиселъ для p , полученныхъ по этимъ формуламъ, имѣетъ послѣдовательность, близкую къ послѣдовательности ряда удѣльнаго вѣса, приближаясь къ нему съ увеличеніемъ n , а при $n=6$ получится рядъ, совершенно совпадающій съ рядомъ уд. в., такъ какъ члены его будутъ расположены по δ^2 ; однако и при $r=4$, т. е. при формулѣ: $p = \frac{e^2}{r^4}$ или $\frac{\delta \cdot e}{r}$ эти два ряда очень близко подходятъ другъ къ другу.

Изъ этого сближенія двухъ рядовъ очевидно, что вліяніе уд. в., какъ выражающее до извѣстной степени взаимное притяженіе частицъ, мы и должны искать въ самомъ притяженіи. При вступленіи элемента въ какое-нибудь химическое соединеніе, напр., при раствореніи металловъ въ кислотахъ и соляхъ, самому акту соединенія должно предшествовать раздѣленіе частицъ металла; притяженіе частицъ противодѣйствуетъ этому раздѣленію, и потому, чѣмъ слабѣе частичное притяженіе, тѣмъ легче металлъ будетъ переходить изъ элементарнаго состоянія въ соединенное. Такимъ образомъ, металлы съ наименьшею плотностью, соотвѣтствующею наименьшему частичному притяженію, будутъ легче другихъ входить въ соединенія; это объясняетъ намъ, почему металлы щелочей и щелочныхъ земель такъ легко теряютъ свое элементарное состояніе и входятъ въ различныя соединенія, а, напротивъ того, такіе металлы, каковы: золото, платина, иридій и т. п. такъ трудно уступаютъ дѣйствію постороннихъ веществъ и съ трудомъ переходятъ въ соединенія.

Если плотность металловъ имѣетъ вліяніе на большую или меньшую способность ихъ вступать въ соединенія, то мы имѣемъ право заключить объ обратномъ ходѣ реакціи, т. е. что плотнѣйшіе элементы легче выходятъ изъ соединеній и уступаютъ свое мѣсто менѣе плотнымъ, гѣмъ болѣе, что притяженіе однородныхъ частицъ должно оказывать свое вліяніе и въ самомъ соединеніи. Во время же акта замѣщенія одного металла другимъ, мы имѣемъ, съ одной стороны, выдѣленіе частицъ тяжелѣйшаго металла, притяженіе которыхъ дѣйствуетъ въ сторону химической реакціи, а съ другой стороны, — притяженіе частицъ вытѣсняющаго легчайшаго металла, дѣйствующее въ обратную сторону; но такъ какъ притяженіе первыхъ сильнѣе притяженія вторыхъ, то очевидно, что химическая реакція должна совершиться въ сторону сильнѣйшаго притяженія. Это объясняетъ также, почему, при погруженіи въ кислоту двухъ металловъ различной плотности (спаянныхъ между собою), химическое дѣйствіе обнаружится только на легчайшемъ, т. е. тамъ, гдѣ оно встрѣчаетъ наимень-

шее сопротивление, производя такимъ образомъ электрическій токъ отъ этого металла и тяжелѣйшему. Участіе сопротивления, происходящаго отъ взаимнаго притяженія частицъ, всего лучше уясняется, если обратить вниманіе на измѣненіе объемовъ (иначе говоря, — на измѣненіе разстоянія между частицами), которое претерпѣваютъ элементы, переходя изъ свободнаго въ соединенное состояніе. При сравненіи эквивалентовъ — объемовъ металловъ съ объемами ихъ соединений, мы замѣчаемъ въ большей части случаевъ увеличеніе этого объема, слѣдовательно, частицы металла, входя въ соединеніе, болѣе или менѣе удаляются другъ отъ друга; на это удаленіе, конечно, тратится сила, что и составляетъ сопротивление при раствореніи металловъ. Удаленіе частицъ во время химическихъ соединений (увеличеніе объема), вообще говоря, у тяжелыхъ болѣе, такъ какъ въ большей части случаевъ и относительное разстояніе ихъ частицъ меньше, и потому для соединенія онѣ должны, такъ сказать, раздвигаться. Между легкими металлами есть даже такой, именно калий (это, повидимому, единственный), частицы котораго не только не удаляются, входя въ соединеніе съ хлоромъ, но даже нѣсколько сближаются; это видно изъ того, что объемъ хлористаго калия менѣе объема, входящаго въ его составъ калия (экв. объема $Ka=45,6$, а $KaCl=37,4$); натрій въ этомъ отношеніи близко къ нему подходит: его частицы почти не измѣняютъ своего разстоянія, вступая въ соединеніе съ хлоромъ; напротивъ того, для тяжелыхъ металловъ измѣненіе объема при соединеніи весьма значительно. Такъ, объемъ хлористыхъ соединений свинца и серебра въ два съ половиною раза болѣе объема самыхъ металловъ; частички платины еще болѣе удаляются, вступая въ соединеніе, напр., объемъ однохлористой платины въ пять разъ болѣе объема металла; впрочемъ, такіе металлы, какъ цинкъ и кадмій, представляютъ также сильное увеличеніе — въ пять и четыре раза (даже кальцій почти въ 3 раза); но не слѣдуетъ забывать, что эквиваленты этихъ металловъ гораздо менѣе эквивалентовъ платины, серебра и свинца и потому на удаленіе ихъ частицъ тратится менѣе силы; или, лучше ска-

затѣ, химическая реакція встрѣчаетъ менѣе сопротивленія. Это различное измѣненіе объемовъ или разстояній, при соединеніи, зависитъ отъ первоначальнаго разстоянія частицъ: чѣмъ оно больше въ элементѣ, тѣмъ, повидимому, меньше измѣняется, когда элементъ вступаетъ въ соединеніе. Такъ напр., самое большое относительное разстояніе между частицами калия, потомъ натрія, потомъ кальція, потомъ серебра и свинца; у цинка и платины—одинаковыя, и измѣненіе объема также весьма близкое.

Итакъ, съ точки зрѣнія измѣненія объемовъ, легчайшіе металлы (особенно калий и натрій) также представляютъ наименьшее сопротивленіе химическому дѣйствію. Для среднихъ же metalloвъ (*Zn* и *Cd* и др.), хотя измѣненіе объема значительное, но сопротивленіе уменьшается, сравнительно съ такими металлами, какъ *Ag*, *Pb* и *Pt*, вслѣдствіе меньшаго эквивалента, однимъ словомъ,—тутъ играютъ роль тѣ же величины (разстояніе и вѣсъ частицъ), которыя опредѣляютъ удѣльный вѣсъ.

Такимъ образомъ мы видимъ, что сравненіе механическаго строенія элементовъ съ ихъ химическими свойствами уже съ перваго раза оказываетъ пользу разъясненію химическихъ реакцій: голые факты вытѣсненія одного элемента другимъ получаютъ нѣкоторый смыслъ и являются какъ бы необходимымъ слѣдствіемъ самаго строенія тѣлъ. вмѣсто принятаго въ наукѣ объясненія, что цинкъ, напр., потому вытѣсняетъ серебро и свинецъ, что имѣетъ болѣе сродства, иначе говоря, потому, что цинкъ есть цинкъ, можно пойти нѣсколько далѣе голаго факта, обративъ вниманіе на то, что частицы серебра и свинца связаны крѣпче между собою притяженіемъ, нежели частицы цинка, что и выражается ихъ удѣльнымъ вѣсомъ.

Конечно, нельзя думать, что вліяніе разстоянія и вѣса частицъ (уд. в.) есть единственное внутреннее вліяніе и что оно исключительно даетъ направленіе реакцій: нѣкоторыя исключенія изъ разобраннаго здѣсь правила удѣльнаго вѣса и возможность обратныхъ реакцій для нѣкоторыхъ metalloвъ указываютъ намъ и на другія условія, къ которымъ я теперь обращаюсь.

§ 3.

Вліяніє условія равенства паевъ.

Мы только что разсмотрѣли вліяніє вѣса и разстоянія частицъ на явленія вытѣсненія одного элемента другимъ; это вліяніє проявляется не только во время химической реакціи, но должно дѣйствовать постоянно въ каждомъ тѣлѣ; равно въ элементахъ, какъ и въ сложныхъ тѣлахъ, слѣдовательно должно оказывать вліяніє и на самую прочность этихъ послѣднихъ, и на ихъ взаимныя реакціи.

Поэтому, для болѣе полного разъясненія явленія вытѣсненія, нужно обратиться къ разсмотрѣнію тѣхъ же внутреннихъ условій и для сложныхъ тѣлъ, примѣняя этотъ способъ изученія не только къ дѣйствию простыхъ тѣлъ на сложные, но и сложныхъ на сложные, т. е. къ явленіямъ двойного замѣщенія. Это тѣмъ болѣе необходимо, что только тогда выяснится вліяніє третьяго элемента на вытѣсненіє одного элемента другимъ—вліяніє, которое иногда выражается довольно рѣзко, какъ видно даже изъ описаннаго (на стр. 90) случая возстановленія барія глиніемъ только изъ окиси, но не изъ хлористаго соединенія. Эти отношенія лучше всего изучаются при двойныхъ разложеніяхъ потому, что въ этихъ случаяхъ элементы находятся уже въ соединеніи и строеніє ихъ, какъ элементовъ, уже не существуетъ, а проявляются, напротивъ того, ихъ отношенія къ частицамъ разнородныхъ элементовъ; обмѣнъ при реакціи двухъ сложныхъ тѣлъ лучше всего укажетъ намъ на то, какія условія строенія тѣлъ оказываютъ на него вліяніє. Съ этой точки зрѣнія я здѣсь разсмотрю условія прочности соединеній и вліяніє этого условія къ двойнымъ и простымъ замѣщеніямъ, ограничиваясь по преимуществу болѣе простыми двойными соединеніями, каковы—окиси и галоидныя соли.

Условія прочности соединеній.

Для примѣра выберемъ отношеніє глинія и серебра къ кислороду, хлору и іоду. Соединенія этихъ двухъ металловъ съ на-

званными элементами имѣють обратное отношеніе прочности, тогда какъ для глинія самое прочное соединеніе есть окись, потомъ хлористое и, наконецъ, самое непрочное или легко разлагаемое—іодистое; для серебра, напротивъ того, кислородное соединеніе отличается своею легкоразлагаемостью, хлористое уже несравненно прочнѣе и іодистое еще болѣе устойчивое, судя, напр., по тому, что свѣтъ, который такъ быстро измѣняетъ хлористое, не оказываетъ никакого дѣйствія на іодистое¹⁾. Другіе металлы въ своихъ соединеніяхъ съ этими тремя элементами то будутъ приближаться къ глинію, какъ напр., водородъ, магній и нѣкот. др., то къ серебру, какъ напр., ртуть, то занимаютъ среднее мѣсто, какъ калий, для котораго наиболѣе устойчивое и прочное соединеніе есть хлористое. Обратимъ вниманіе на вѣсъ соединенныхъ частицъ, и тогда не трудно будетъ замѣтить, что какъ въ ряду глинія, такъ и въ ряду серебра и другихъ металловъ наиболѣе прочными соединеніями оказываются тѣ, въ которыхъ вѣсъ обонхъ паевъ наиболѣе приближается къ равенству, и, съ увеличеніемъ разницы въ вѣсѣ соединенныхъ паевъ, уменьшается прочность соединеній. Слѣдующая таблица показываетъ это замѣчательное отношеніе:

<i>AlO</i>	$\frac{1,12}{1}$	<i>AlCl</i>	$\frac{1}{4}$	<i>AlJ</i>	$\frac{1}{14}$
9:8		9:35.5			
<i>MgO</i>	$\frac{1\frac{1}{2}}{1}$	<i>MgCl</i>	$\frac{1}{3}$	<i>MgJ</i>	$\frac{1}{10}$
12:8					
<i>KO</i>	$\frac{5}{1}$	<i>KCl</i>	$\frac{1,1}{1}$	<i>KJ</i>	$\frac{1}{3\frac{1}{2}}$
39:8					
<i>PbO</i>	$\frac{13}{1}$	<i>PbCl</i>	$\frac{3}{1}$	<i>PbJ</i>	$\frac{1}{1\frac{1}{4}}$
103:8					
<i>AgO</i>	$\frac{13\frac{1}{2}}{1}$	<i>AgCl</i>	$\frac{3}{1}$	<i>AgJ</i>	$\frac{1}{1\frac{1}{5}}$
110:8					

Вліяніе отношенія соединенныхъ массъ на прочность соединеній можетъ быть также отчасти объяснено механическимъ строеніемъ. Дѣйствительно, притяженіе однородныхъ частицъ про-

¹⁾ Fischer, Pogg. Ann. 1862 г.

должается и въ соединеніи и, такъ какъ оно пропорціонально произведенію массъ, соединенныхъ, напр.: для AgO , $AgAg.=11664$, а $AgO=864$, то въ этомъ случаѣ притяженіе однородныхъ частицъ будетъ противодѣйствовать, не смотря на большее разстояніе, притяженію разнородныхъ; конечно, оно не можетъ быть сильнѣе, иначе соединеніе бы разрушилось или даже не могло бы существовать, въ случаѣ же равенства (или близкаго къ тому отношенія) соединенныхъ массъ, и квадраты этихъ массъ равны, слѣдовательно, притяженіе однородныхъ частей не будетъ нарушать прочность соединеній, напр., AlO и AgJ —иначе говоря, при неравенствѣ соединенныхъ массъ частицы имѣютъ наклонность перейти въ элементарное состояніе, чего нѣтъ для соединеній равныхъ массъ; что касается до калия, то и въ этомъ отношеніи строеніе его соединеній указываетъ на ихъ большую прочность, потому что и въ случаѣ большаго неравенства между паями, напр., для O , притяженіе его частицъ не должно уменьшать прочность соединеній, потому что его частицы не могутъ уже больше сблизиться, и какъ будто не стремятся къ элементарному состоянію, такъ какъ въ соединеніяхъ онѣ не болѣе удалены, чѣмъ въ самомъ элементѣ.

А. Вліяніе условія равенства паявъ на двойныя разложенія.

Въ случаѣ прикосновенія двухъ сложныхъ тѣлъ, если элементы такъ расположены, что большія массы соединены съ меньшими, напр., AgO и KJ , то элементы, стремясь къ болѣе прочному равновѣсію, производятъ двойное разложеніе, и въ приведенномъ примѣрѣ получаютъ AgJ и KO , какъ я самъ убѣдился опытомъ (тоже для $BrK+AgO$); притяженіе массъ при такомъ распредѣленіи элементовъ всегда должно быть больше, въ силу простого арифметическаго вывода,—что сумма произведеній большихъ величинъ съ произведеніемъ меньшихъ всегда больше суммы произведеній меньшихъ съ большими. Въ приведенномъ примѣрѣ произведеніе паявъ для перваго расположенія элементовъ $\overset{AgO}{864} + \overset{KJ}{4978} = 5842$, а для втораго $\overset{AgJ}{13716} + \overset{KO}{343} = 14059$.

Итакъ, вслѣдствіе стремленія большихъ массъ соединиться съ большими, двойныя разложенія будутъ преимущественно происходить въ этомъ направленіи и, если элементы уже такъ расположены, то двойного разложенія или вовсе не будетъ, или оно будетъ неполное. Этимъ я объясняю, почему, напр., жидкое кали не разлагаетъ іодистаго и бромистаго серебра¹⁾, легче же разлагается хлористое серебро; то же и относительно бромистой и іодистой ртути и іодистаго свинца и, наоборотъ, окиси серебра и ртути легко разлагаютъ іодистыя и бромистыя соединения калия, натрія и кальція. Всѣ эти реакціи, изъ которыхъ многія не были извѣстны, я самъ нарочно производилъ.

Вліяніе этого условія прекрасно подтверждается реакціями, описанными (Фильдомъ²⁾), который нашелъ, что $AgCl$ съ KBr и KJ даетъ $AgBr$, AgJ и KCl , а $AgBr$ съ KJ , въ свою очередь, даетъ KBr и AgJ ; обратныхъ же реакцій не происходитъ.

Итакъ, на двойныя разложенія имѣетъ преимущественное вліяніе вѣсъ частицъ; что же касается до разстоянія то оно, повидимому, не должно тутъ играть важной роли, потому что при взаимномъ дѣйствіи двухъ сложныхъ тѣлъ, въ которыхъ уже не существуетъ первоначальнаго строенія элементовъ и частицы которыхъ уже претерпѣли извѣстное раздвиганіе, происходитъ только незначительное измѣненіе разстояній, иногда едва замѣтное; это доказывается тѣмъ, что въ большей части двойныхъ разложеній суммы объемовъ соединений до разложенія и послѣ разложенія или равны между собою, или вторая сумма нѣсколько менѣе. Это послѣднее обстоятельство, т. е. что при двойныхъ разложеніяхъ получаютъ болѣе плотныя соединенія, еще замѣчено Кремерсомъ³⁾, который указываетъ на связь этого обстоятельства съ нерастворимостью соединений, которыя обык-

¹⁾ Или съ большимъ трудомъ при кипяченіи съ избыткомъ; при томъ разложеніе самое неполное.

²⁾ Field (Jahresbericht), стр. 519.

новенно образуются (если это возможно) при двойныхъ разложенихъ, какъ это было давно высказано Бертолетомъ.

По этимъ двумъ ученымъ, двойныя разложениа совершаются въ сторону большей нерастворимости и большей плотности; теперь, по моему мнѣнiю, слѣдуетъ прибавить и въ сторону наибольшаго равенства соединенныхъ паевъ. Очевидно, что всѣ эти правила въ связи между собою и дополняютъ другъ друга; ясно также, что послѣднее условiе можно считать причиною двухъ другихъ. Дѣйствительно, образованiе нерастворимыхъ соединенiй объясняется уплотненiемъ соединенiй во время двойного разложениа, а самое уплотненiе это можно считать слѣдствiемъ болѣе выгодныхъ условiй взаимнаго притяженiа частицъ отъ расположенiа ихъ по правилу равенства паевъ.

В. Влiянiе условiа равенства паевъ на вытѣсненiе' однихъ элементовъ другими.

Если стремленiе элементовъ соединиться въ разныхъ массахъ имѣетъ влiянiе на относительную прочность соединенiй и особенно оказываетъ свое влiянiе на двойныя разложениа, то понятно, что оно не можетъ остаться безъ влiянiа на вытѣсненiе однихъ элементовъ другими. Изъ ряда соединенiй одного и того же металла тѣ, которые болѣе удовлетворяютъ условiю равенства паевъ, должны труднѣе подвергаться вытѣсненiю, какъ соединенiа самыя прочныя, и наоборотъ; а съ другой стороны, и дѣйствiе вытѣсняющаго металла будетъ или облегчено, или затруднено,—смотря по тому, подходитъ или нѣтъ его пай къ паю третьяго элемента, съ которымъ онъ долженъ вступить въ соединенiе. Возможны случаи, гдѣ влiянiе этого условiа, особенно если оно дѣйствуетъ вдвойнѣ, способствуя разложению существующаго и образованiю новаго соединенiа, препятствуетъ выдѣленiю и даже извращаетъ его (впрочемъ, это бываетъ преимущественно для металловъ, близкихъ по удѣльному вѣсу,—или требуетъ высокой температуры).—Такъ напр., извѣстно, что окись глиниа не возстановляется калиемъ и натрiемъ, хлористое соединенiе, напро-

тивъ, возстановляется довольно легко, а изъ моего опыта (стр. 89) видно, что относительно калия возможно даже извращеніе (при высокой температурѣ, однако).

Въ первомъ случаѣ отношенія павъ глинія, калия и хлора способствуютъ вдвойнѣ реакціи: неравенствомъ павъ для первоначальнаго соединенія ($AlCl$) и равенствомъ могущаго образоваться соединенія (KCl); во второмъ же случаѣ, гдѣ вмѣсто хлора кислородъ, неравенство павъ существующаго соединенія (KO) способствуетъ его разложенію, а равенство павъ Al и O способствуетъ образованію новаго соединенія (AlO); то же отношеніе, конечно, напротивъ того, препятствуетъ реакціи въ случаѣ AlO и K . Этимъ же объясняется описанный мною опытъ легкаго возстановленія барія глиніемъ изъ окиси и невозстановленіемъ того же металла изъ хлористаго соединенія¹⁾. Отчасти тѣмъ же объясняется дѣйствіе паровъ цинка на хлористый кремній (павъ цинка и хлора почти равны), тогда какъ фтористый кремній въ этомъ случаѣ не разлагается. Къ тому же роду явленій принадлежитъ упоминаемая Девиаллемъ реакція возстановленія калия серебромъ изъ іодистаго соединенія (впрочемъ, въ присутствіи кремнезема, изъ котораго возстановляется кремній). Последнія двѣ реакціи происходятъ, однако, при высокой температурѣ, которая уже одна измѣняетъ условіе реакціи. Хорошимъ примѣромъ вліянія условія равенства павъ на вытѣсненія могутъ служить также реакціи, описанныя Бертелю и Девиаллемъ: ртуть легко разлагаетъ іодисто-водородную кислоту, выдѣляя водородъ, очень слабо дѣйствуетъ на бромисто-водородную кислоту при обыкновенной температурѣ и на соляную кислоту вовсе не дѣйствуетъ даже при 200°C. Серебро разлагаетъ также іодисто-водородную кислоту, не дѣйствуя на соляную. Слѣдовательно, чѣмъ павъ галоида становится болѣе относительно водорода, тѣмъ

¹⁾ Впрочемъ, удѣльный вѣсъ обоихъ металловъ долженъ быть очень близокъ $Al=2,5$, а барія, хотя не опредѣленъ, но, судя по удѣльному вѣсу $Ca=1,58$ и $Sr=2,6$; удѣльный же вѣсъ барія долженъ быть болѣе 3-хъ, такъ какъ эквивалентъ его наибольшій.

легче водородистыя кислоты разлагаются ртутью и серебромъ, эквиваленты которыхъ, напротивъ, все болѣе и болѣе приближаются къ галюиду и ближе всего къ паю іода.

Не слѣдуетъ, впрочемъ, думать, чтобы извращеніе явленій вытѣсненія, подъ вліяніемъ условія равенства наевъ, легко вызывалось, особенно при обыкновенной температурѣ. Напримѣръ, возстановленія легкихъ металловъ тяжелыми при невысокой температурѣ, хотя бы даже эти металлы и не находились въ соединеніяхъ, соотвѣтствующихъ наибольшей прочности, врядъ ли возможны; напротивъ того, реакція легко совершается нормальнымъ образомъ, т. е. повинуюсь правилу удѣльнаго вѣса. Такъ, *Велеръ*, подогревая въ трубкѣ іодистое серебро съ глиниемъ, получилъ іодистый алюминій и серебро. То же замѣтилъ и я при нагреваніи магнія съ іодистымъ серебромъ (также въ стеклянной трубкѣ): серебро возстановилось очень легко и даже съ отдѣленіемъ тепла и свѣта. Однако, тѣмъ не менѣе, я полагаю, что при очень высокой температурѣ возможно возстановленіе глинія, и особенно магнія, изъ іодистаго соединенія серебромъ.

Вообще говоря, вліяніе соединеннаго элемента на возстановленіе металловъ весьма ограничено и существенно не измѣняетъ болѣе общаго правила—вытѣсненія тяжелыхъ элементовъ легкими. Это тѣмъ болѣе справедливо, что обратныя этому правилу возстановленія совершаются, какъ я уже замѣтилъ, преимущественно при высокихъ температурахъ, какъ напр.: дѣйствіе желѣза и алюминія на жѣдкое кали; паровъ цинка на хлористый барій и хлористый кремній, при обыкновенныхъ же температурахъ отношенія этихъ металловъ нормальныя. При томъ *Девилль* объясняетъ нѣкоторыя изъ этихъ явленій, напр., дѣйствіе желѣза на кали, не возстановляющимъ дѣйствіемъ желѣза, а тѣмъ, что само кали при высокой температурѣ распадается на кислородъ и калий.—Во всякомъ случаѣ, какъ мы сейчасъ увидимъ, высокая температура должна уменьшать прочность въ особенности тѣхъ химическихъ соединеній, которыя не удовлетворяютъ условію равенства наевъ.

§ 4.

Вліяніе высокой температуры на разложеніа (въ связи съ механическимъ строеніемъ тѣлъ).

Мы видимъ, что прочность соединеній уменьшается, по мѣрѣ возрастанія различія въ вѣсѣ соединенныхъ паевъ; непрочность этихъ соединеній особенно проявляется при высокихъ температурахъ, — они-то и представляютъ преимущественно явленія диссоціаціи или распада на элементы. Такъ, въ ряду соединеній серебра и ртути только окиси распадаются отъ нагрѣванія; по мнѣнію Девиля, и для окиси калия, во всѣхъ этихъ соединеніяхъ, пай металлическаго элемента значительно больше пая кислорода; вода также представляетъ, какъ извѣстно, явленіе распада, но въ этомъ случаѣ пай кислорода больше пая металла. Напротивъ того, окиси глини, магнезіи, и кремни, гдѣ нѣтъ большой разницы въ вѣсѣ соединенныхъ паевъ, представляютъ соединенія самыя огнепостоянныя.

Изъ соединеній водорода самыя непрочныя при высокой температурѣ это его соединенія съ сѣрой, селеномъ, іодомъ и Те, и этого, конечно, нельзя приписать меньшему сродству іода, сѣры др., потому что, напр., іодистое и сѣрнистое серебро суть соединенія огнепостоянныя и іодистое серебро не измѣняется даже отъ кислорода при нагрѣваніи, тогда какъ въ тѣхъ же условіяхъ іодъ необыкновенно легко вытѣсняется кислородомъ изъ соединеній его съ глиніемъ,* магнезіемъ, кальціемъ и др., однимъ словомъ—изъ всѣхъ соединеній съ малыми металлическими паями. То же можно замѣтить и относительно хлористыхъ соединеній, такъ напр.: при обыкновенной температурѣ, хотя хлористые глини и магнезіи не разлагаются кислородомъ, но при нагрѣваніи кислородъ легко вытѣсняетъ хлоръ, и обратной реакціи не бываетъ, т. е. хлоръ даже въ избыткѣ не дѣйствуетъ на раскаленные окиси этихъ двухъ металловъ; но зато тотъ же хлоръ (Br и J) легко выдѣляютъ кислородъ изъ окисей металловъ высокихъ паевъ, каковы: ртуть, серебро, свинецъ, даже калий;

окись кальція при нагрѣваніи разлагается хлоромъ, но не разлагается іодомъ, а—напротивъ того; іодъ чрезвычайно легко выдѣляется кислородомъ при нагрѣваніи изъ іодистаго кальція, такъ какъ пай этихъ тѣлъ очень различны.

Вообще говоря, различные случаи обратныхъ вытѣсненій при неравенствѣ павъ, какъ мы видѣли изъ примѣровъ предыдущей статьи, требуютъ содѣйствія высокой температуры. Это разлагающее дѣйствіе нагрѣванія преимущественно на соединенія неравныхъ павъ объясняется механическою теоріею теплоты, и есть даже логическій выводъ этой теоріи въ приложеніи къ химическимъ явленіямъ. По закону Дюлона и Пти, теплоемкость простыхъ тѣлъ обратно пропорціональна вѣсу (или кратному его числу) ихъ павъ, иначе говоря,—теплоемкость павъ одинакова ($e.e=e'.e'$), слѣдовательно, если два элемента соединены въ пайныхъ отношеніяхъ, то количество теплоты въ каждой составной части одинаково (иногда кратное одно другому); но, по механической теоріи, теплота есть родъ движенія, и количество ея (въ этомъ случаѣ теплоемкость) измѣряется количествомъ движенія, поэтому уравненіе— $e.e=e'.e'$ показываетъ, что количество движенія въ химическихъ паяхъ одинаково. Количество движенія выражается вѣсомъ и скоростью, $\text{движеніе} = p.v^2$ (гдѣ p —вѣсъ движущейся массы, а v —ея скорость), но p въ этомъ случаѣ есть ни что иное, какъ химическій пай, т. е.— e , а v^2 должно быть пропорціонально теплоемкости, потому вмѣсто $e.e=e'.e'$ будетъ $e.v^2=e'.v'^2$; откуда $\frac{e}{e'} = \frac{v'^2}{v^2}$; по закону Дюлона, чѣмъ больше пай, тѣмъ меньше теплоемкость и наоборотъ, или, иначе, чѣмъ больше пай, тѣмъ меньше скорость (т. е. собственно квадратъ скорости); если же вѣсъ соединенныхъ павъ одинаковъ, то и скорость ихъ движенія одинакова; чѣмъ они больше будутъ отличаться другъ отъ друга вѣсомъ, тѣмъ въ то же время они болѣе будутъ отличаться другъ отъ друга скоростями движеній. Съ возрастаніемъ температуры количество теплоты, т. е. количество движенія возрастаетъ, но

такъ какъ вѣсь соединенныхъ частицъ не измѣняется, то, слѣдовательно, увеличивается одна скорость движенія, а вмѣстѣ и разни́ца скоростей; незначительная разни́ца движеній при низкихъ температурахъ при высокихъ можетъ дойти до большихъ размѣровъ.

Итакъ, мы видимъ, что разни́ца скоростей, во-первыхъ, зависитъ отъ разни́цы вѣса химическихъ частицъ и, во-вторыхъ,—отъ температуры. Совершенно естественно допустить, что если соединенныя частицы двигаются съ различными скоростями (имѣютъ ли онѣ другое число колебаній, или, что гораздо вѣроятнѣе, амплитуды колебанія другія), то эта различная скорость движеній будетъ стремиться разорвать ихъ взаимную связь; особенно если допустить, что съ возвышеніемъ температуры увеличиваются амплитуды или радіусы качаній, то при извѣстной температурѣ разность этихъ радіусовъ, а слѣдовательно, и удаленіе частицъ другъ отъ друга будетъ такъ велико, что притяженіе не въ состояніи будетъ ихъ удерживать вмѣстѣ. Если бы не было первоначальной разни́цы скоростей, что можетъ быть только при равенствѣ вѣса паевъ, то возвышеніе температуры не измѣнитъ и взаимнаго разстоянія соединенныхъ частицъ (онѣ будутъ колебаться вмѣстѣ), и такое соединеніе не будетъ разлагаться¹⁾; но такъ какъ совершеннаго равенства паевъ на са-

¹⁾ Подобное объясненіе было уже предложено американскимъ ученымъ Дреперомъ для явленій разложенія свѣта, напр.: $AgCl$ разлагается потому, что свѣтъ приводитъ въ колебаніе частички хлора и серебра, но, если амплитуды колебанія этихъ двухъ элементовъ различны, то частички будутъ отставать одна отъ другой и, наконецъ, отрываться одна отъ другой. Дреперъ не обратилъ вниманія на вѣсь паевъ и потому онъ только предполагаетъ различіе колебаній, но не выводитъ его изъ различія вѣса; слѣдовательно, онъ не могъ заранѣе вывести никакого заключенія о томъ, какія соединенія должны легче и преимущественно разлагаться; а между тѣмъ къ дѣйствию свѣта приложима та же аргументація; поэтому-то я совершенно могъ предвидѣть, что изъ соединеній серебра легче должно разлагаться отъ свѣта AgO , потомъ $AgCl$ и, наконецъ,— $AgBr$ и что AgJ должно разлагаться всего труднѣе или даже совсѣмъ не разлагаться; недавно Фишеръ, дѣйствительно, доказалъ опытами, что AgJ не разлагается свѣтомъ.

момъ дѣлѣ не бываетъ, то, объясняя разложеніе соединеній отъ теплоты разницею скоростей движенія, зависящею отъ неравенства паевъ, мы приходимъ къ заключенію, что не можетъ быть совершеннаго равенства скоростей (т. е., v никогда не будетъ $= v'$, а слѣдовательно, и $v - v'$ и $v^2 - v'^2$ никогда не будутъ равны нулю), а всегда будетъ существовать болѣшая или меньшая разница, возрастающая съ температурой, слѣдовательно, каждое соединеніе имѣетъ предѣльную температуру существованія, которая будетъ тѣмъ выше, чѣмъ меньше первоначальная разница скоростей, т. е. чѣмъ меньше разница въ вѣсѣ соединенныхъ паевъ. Такимъ образомъ, этотъ взглядъ приводитъ къ заключенію, которое уже отчасти принято въ наукѣ, что при очень высокихъ температурахъ не могутъ существовать соединенія, а только элементы, которые одни, если даже принять для многихъ парные атомы, удовлетворяютъ условію равенства скоростей. Но прежде чѣмъ температура достигнетъ до такого разрушающаго напряженія, она производитъ извѣстнаго рода распредѣленіе элементовъ.

Двойныя разложенія и при обыкновенной температурѣ, какъ мы видѣли, совершаются преимущественно по направленію равенства соединенныхъ паевъ, вслѣдствіе болѣшей прочности соединеній при такомъ распредѣленіи элементовъ; высокая температура, увеличивая еще непрочность соединеній неравныхъ паевъ, будетъ, слѣдовательно, еще болѣе способствовать именно такому распредѣленію элементовъ, при которомъ должны образоваться соединенія равныхъ или близкихъ къ тому паевъ. Такимъ образомъ, если мы представимъ себѣ собраніе многихъ свободныхъ элементовъ въ пространствѣ, нагрѣтомъ до высокой температуры, то соединенія, которыя образуются при этихъ обстоятельствахъ, будутъ наиболѣе удовлетворять упомянутому условію. Такого рода распредѣленіе элементовъ мы отчасти замѣтили въ минеральныхъ веществахъ нашей планеты.

Кремній и глиній находятся исключительно въ соединеніи съ кислородомъ или въ видѣ свободныхъ окисей, или, чаще, въ

соединеніи между собою (пай и теплоемкость *Si*, *Al* и *O* очень близки между собою); съ другой стороны, и большая часть кислорода находится именно въ соединеніи съ этими двумя элементами, такимъ образомъ, три элемента, составляющіе главную часть земной коры, распределены согласно равенству паевъ.

Хлоръ соединенъ преимущественно съ натріемъ и частью съ калиемъ; фторъ преимущественно съ кальціемъ—отношеніе паевъ 19:20 (почти 1:1); изъ обыкновенныхъ соединеній серебра встрѣчается іодистое серебро. Углеродъ также находится (и во всякомъ случаѣ находился) почти исключительно въ видѣ углекислоты, хотя соединенныя количества относятся какъ 3:8; но такъ какъ въ углекислотѣ двѣ частицы кислорода, то отношеніе между вѣсомъ соединенныхъ частицъ на самомъ дѣлѣ 6:8; при томъ относительно углерода, а также и водорода, можно сказать, что они соединены именно съ тѣмъ не металлическимъ элементомъ (кислородомъ), пай котораго наиболѣе подходитъ къ ихъ паю, такъ какъ всѣ другіе магалюнды имѣютъ высокій пай. Что же касается до самого кислорода въ водѣ (гдѣ отношеніе паевъ 1:8 или частицъ какъ 1:16), то это нисколько не противорѣчитъ высказанному правилу о распределеніи элементовъ на землѣ, потому что кислородъ находится въ избыткѣ. Вся кора земли состоитъ изъ окисленныхъ соединеній, въ которыхъ главную роль играютъ окиси *Al* и *Si* и только, такъ сказать, остатокъ кислорода соединенъ съ водородомъ и все таки есть еще свободный кислородъ и можно съ большою вѣроятностью допустить, что образованіе воды послѣдовало послѣ образованія кремнезема и глинозема.

Химическія явленія, рассмотрѣнныя мною въ предыдущихъ статьяхъ, а именно—явленія простого замѣщенія, двойного замѣщенія и вліянія на нихъ температуры, я старался объяснить механическимъ строеніемъ элементовъ. Это объясненіе, основанное на сравненіи аналогическихъ элементовъ, позволило мнѣ устранить понятіе объ особенной силѣ сродства, замѣнивъ ее болѣе опредѣленными данными. Такъ напр., разница химиче-

скихъ свойствъ калия и платины удовлетворительно объясняется различіемъ ихъ строенія: частички калия гораздо далѣе отстоятъ другъ отъ друга, чѣмъ частички платины, и массы ихъ болѣе, чѣмъ вдвое меньше массъ частичекъ платины; слѣдовательно, калий представляетъ несравненно менѣе сопротивленія для химическаго дѣйствія. Даже, какъ мы видѣли, частички калия не удаляются другъ отъ друга во время соединенія, тогда какъ частички платины въ этомъ случаѣ должны значительно раздвигаться. Двойныя разложенія, напр., происходящія между AgO и KJ , $AgCl$ и KJ по направленію $AgCl$ и $AgJ+KO$ и KCl также объясняются достаточно, съ точки зрѣнія механическаго строенія, стремленіемъ элементовъ располагаться въ сторону большаго притяженія и, слѣдовательно, большей прочности.

Вліяніе температуры на химическія явленія также согласуется и съ этимъ воззрѣніемъ и механическою теоріей теплоты. Такимъ образомъ, вмѣсто неопредѣленнаго понятія, вмѣсто простаго заявленія факта замѣщенія одного элемента другимъ во имя сродства, я старался показать, что эти явленія суть необходимыя слѣдствія самаго строенія тѣлъ.

Но, не смотря на то, что многія химическія явленія получаютъ такимъ образомъ болѣе раціональное объясненіе и большее научное значеніе, я долженъ сознаться, что главное и существенное явленіе химіи то, которое ученые давно уже обозначили *избирательнымъ сродствомъ*, т. е. стремленіе разнородныхъ элементовъ соединяться другъ съ другомъ,—остается не объясненнымъ и не можетъ быть объяснено однимъ вліяніемъ тѣхъ же условій механическаго строенія.

Если понятно, почему серебро вытѣсняется цинкомъ, а KJ съ AgO даетъ двойное разложеніе, то не понятно главное, почему калий соединяется съ кислородомъ, хлоромъ, даже съ іодомъ, а не съ серебромъ или цинкомъ. Если смѣшать два металла и два галоида въ пайныхъ пропорціяхъ, то всякому извѣстно, что получается только соединеніе металловъ съ галоидами, не смотря ни на какое различіе въ вѣсѣ паевъ и хотя

бы другое расположеніе элементовъ (т. е. соединеніе металла съ металлами) и болѣе удовлетворяло бы этому условію. И это, конечно, нисколько не показываетъ невѣрность самого правила, а доказываетъ только, что самое явленіе другого рода, и что тутъ дѣйствуютъ такія условія, которыя не проявляются при двойныхъ и простыхъ замѣщеніяхъ.

Обратившись къ разсмотрѣнію взаимныхъ отношеній сходныхъ и несходныхъ между собою элементовъ, я сдѣлаю попытку дать нѣкоторое объясненіе этому существенному для химіи явленію. Хотя вопросъ этотъ не относится непосредственно къ предмету настоящей статьи, но объясненія, мною предложенныя для явленій замѣщенія, могутъ показаться неполными и даже невѣрными, если бы я не показать различія и вообще отношенія этихъ явленій къ явленіямъ прямого соединенія, потому я не могу совершенно обойти ихъ.

§ 5.

Соединенія сходныхъ и несходныхъ тѣлъ.

Сравнивая то, что происходитъ при соединеніи между собою сходныхъ элементовъ съ происходящимъ при соединеніи разнородныхъ элементовъ и сравнивая продукты обѣихъ реакцій, оказывается, что различіе этихъ двухъ явленій заключается не столько въ симметріи самой реакціи, сколько въ *различной степени измѣненія* первоначальныхъ химическихъ свойствъ, которое проявляется въ свойствахъ образовавшихся соединений. Съ точки зрѣнія симметріи (на которую въ настоящее время только и обращаютъ вниманіе), реакціи эти могутъ быть одинаковы, напр., $ClCl + KK = KCl + KCl$ и $ClCl + BrBr = ClBr + ClBr$ или $KJ + AgCl = AgJ + KCl$;—повидимому, во всѣхъ этихъ случаяхъ происходятъ одни и тѣ же явленія,—но какая, однако, существенная разница между ними.

Тогда какъ при соединеніи хлора съ калиемъ отдѣляется громадное количество теплоты, при соединеніи брома съ хлоромъ ничего подобнаго не происходитъ; но главная разница заклю-

чается въ томъ, что элементарныя свойства хлора и калия во время соединенія исчезаютъ, образуя продуктъ KCl , не имѣющій никакихъ свойствъ первоначальныхъ своихъ составныхъ частей; напротивъ того, $ClBr$ представляетъ почти бѣзъ всякаго измѣненія сумму свойствъ хлора и брома: дѣйствіе его на другія тѣла ничѣмъ не отличается отъ дѣйствія смѣси хлора и брома—такія же соединенія и, конечно, такое же отдѣленіе теплоты. То же можно сказать и про бѣольшую часть соединеній металловъ съ металлами, при которыхъ получаются сплавы почти со средними физическими свойствами и съ суммою химическихъ. Хотя всѣ эти явленія могутъ вообще быть названы химическими, но степень или напряженность химическаго дѣйствія, т. е. измѣненіе химическихъ свойствъ, весьма различное. Вслѣдствіе малой напряженности химизма, явленіе это утрачиваетъ даже ту математическую опредѣленность и простоту, которою оно вообще характеризуется. Тогда какъ хлоръ и калий соединяются только въ одной пропорціи и KCl нельзя уже болѣе соединить ни съ хлоромъ, ни съ калиемъ, сплавы, напротивъ того, могутъ быть получены всѣхъ возможныхъ составовъ, и въ бѣольшей части случаевъ сплавъ равныхъ частей ничѣмъ не будетъ отличаться отъ бѣжайшихъ къ нему по составу сплавовъ. Различіе всѣхъ этихъ явленій, какъ я уже замѣтилъ, не можетъ быть объяснено разницею притяженій, зависящею отъ массъ и разстояній частицъ. Прибѣиженіе однородныхъ и разнородныхъ элементовъ, въ силу этихъ условій, можетъ быть одинаково или, пожалуй, оно можетъ быть сильнѣе между однородными.

Для уясненія же этихъ вопросовъ необходимо обратиться къ изученію явленій, сопровождающихъ тѣ и другія химическія реакціи, и проникнуть, если можно, еще глубже въ строеніе матеріи. Если привести въ прикосновеніе хлоръ съ бромомъ и калиемъ, то, конечно, частички хлора будутъ оказывать притяженіе безразлично и на частички брома и калия, сообразно массамъ и разстояніямъ; будетъ ли оно сильнѣе въ отношеніи брома или калия, это вопросъ второстепенный, но вся сущность заключается

въ томъ, что произойдетъ отъ прикосновенія хлора съ бромомъ— съ одной стороны и отъ прикосновенія хлора съ калиемъ—съ другой; отдѣленіе теплоты только въ послѣднемъ случаѣ указываетъ намъ на это, и теплотѣ этой больше неоткуда взяться, какъ изъ самихъ соединяющихся частичекъ хлора и калия; съ другой стороны, элементарныя свойства хлора и калия совершенно ~~ш~~трагались, и, чтобы опять возвратитъ имъ эти свойства, мы должны имъ опять придать ровно столько теплоты, сколько ея отдѣлилось при ихъ соединеніи,—слѣдовательно мы въ правѣ сказать, выражая только голый фактъ, что химическія свойства хлора и калия выдѣлились въ видѣ теплоты; но если теплота есть родъ движенія и можетъ происходить только отъ другого (соотвѣтствующаго ей количества) движенія, то необходимо допустить, что частички или атомы хлора и калия въ свободномъ состояніи обладаютъ извѣстнымъ количествомъ движенія, которое выдѣляется вполне или отчасти при ихъ соединеніи и, такъ какъ извѣстно, что въ какихъ бы обстоятельствахъ не соединились бы между собою эти элементы, образованіе хлористаго калия сопровождается всегда отдѣленіемъ одного и того же количества теплоты, т. е. что KCl , какъ и всѣ другія соединенія, имѣетъ опредѣленный и постоянный термохимическій эквивалентъ, то очевидно, что это отдѣленіе теплоты, или потеря частичнаго движенія, есть необходимое *слѣдствіе и условіе* подобнаго соединенія; напротивъ того, хлоръ и бромъ, соединяясь между собою, сохраняютъ все свое первоначальное или элементарное движеніе, оттого нѣтъ отдѣленія теплоты и нѣтъ утраты химическихъ свойствъ. Въ этомъ, конечно, и заключается вся существенная разница этихъ двухъ явленій. Различное состояніе элементовъ и соединеній можно представить такимъ образомъ: если m , m' и m'' будутъ обозначать первоначальный запасъ элементарнаго движенія K , Cl и Br , а n —потеря движенія во время соединенія, K^m , $Cl^{m'}$ и $Br^{m''}$ —выражаетъ состояніе свободныхъ элементовъ, а $K^{m-n/2} + Cl^{m'-n/2}$ и $Cl^{m'} + Br^{m''}$ выражаетъ ихъ состояніе въ соединеніи; сумма силъ до соединенія калия съ хлоромъ была

$m + m'$, а послѣ соединенія $m + m' - n$, въ хлористомъ же бромѣ мы полагаемъ, что сумма силъ $m' + m''$ осталась безъ измѣненія; конечно, можетъ быть, и въ этомъ случаѣ произошла потеря, а сумма соединенія также выразится $m' + m'' - n$; но n , во всякомъ случаѣ, должно быть очень мало, сравнительно съ $m' + m''$, а KCl , напротивъ того, n , по всей вѣроятности, подходитъ близко къ $m + m'$ и величина $m + m' - n$, можетъ быть, приближается къ нулю. Однако, въ настоящее время ничего неизвѣстно про величины m , m' и m'' , а опытъ даетъ только приблизительно величину n . Мы даже не знаемъ, теряютъ ли оба элемента во время соединенія одинаковое количество движенія, хотя это гораздо вѣроятнѣе: если нѣтъ, то величина n должна состоять изъ двухъ неизвѣстныхъ слагаемыхъ $x + y = n$, тогда, напр., соединеніе элементовъ хлористаго калия выразится:

$$K^{m-x} + Cl^{m'-y} = ClK^{m+m'-n}.$$

Но если при соединеніи хлора съ калиемъ движеніе уничтожается и вмѣсто $m + m'$ получаемая величина $m + m' - n$ можетъ близкая къ нулю, а при соединеніи хлора съ бромомъ, напротивъ того, первоначальный запасъ $m' + m''$ остается почти безъ измѣненія, то мы въ правѣ заключить, что элементарныя движенія калия и хлора (различныхъ элементовъ) таковы, что они взаимно уничтожаются; а элементарныя движенія хлора и брома (аналогическихъ элементовъ), напротивъ того, могутъ только прибавляться другъ къ другу: въ этомъ, конечно, и заключается существенное различіе частичекъ калия и другихъ металловъ отъ частичекъ хлора и подобныхъ ему элементовъ. Этимъ объясняется и различіе явленій, происходящихъ при прикосновеніи хлора съ калиемъ, съ одной стороны, и хлора съ бромомъ—съ другой: движенія первой пары элементовъ интерферируютъ, а движенія второй согласны между собою и только прибавляются одно къ другому. Если это дѣйствительно такъ, а это только необходимый выводъ изъ фактовъ, то понятно, что когда хлоръ, бромъ и калий находятся вмѣстѣ, то частички Cl и K , приди-

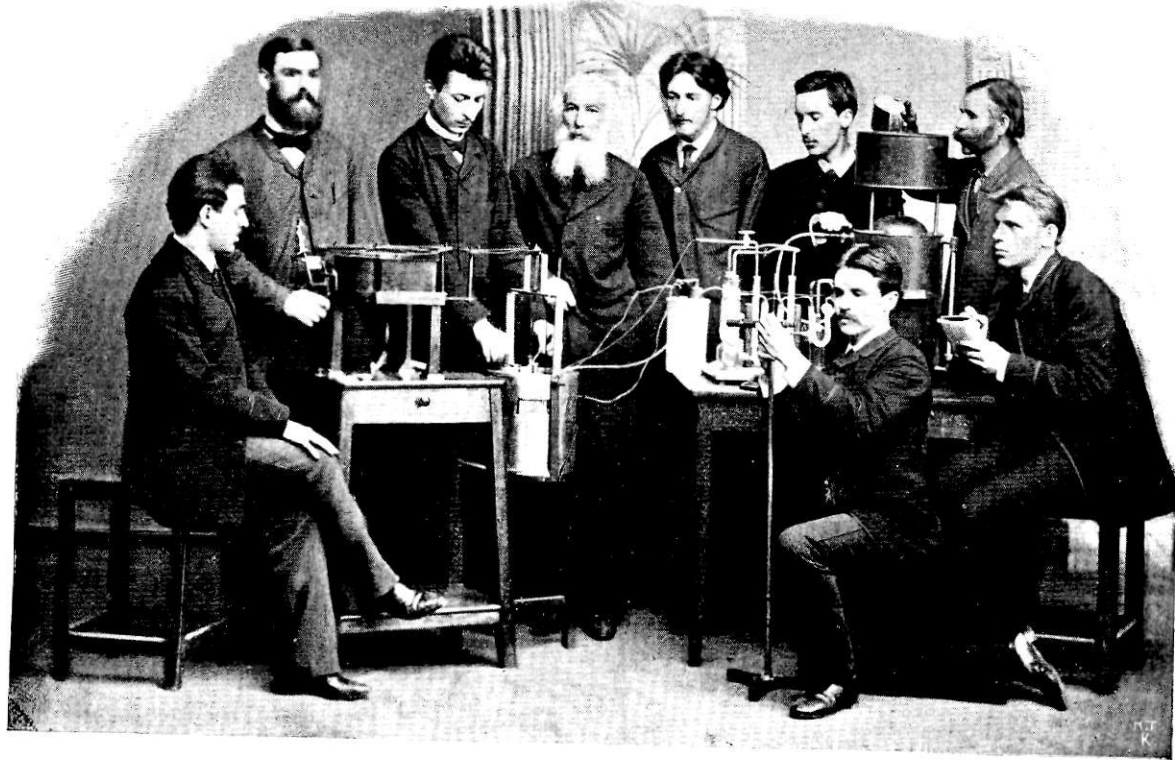
въ прикосновеніе, вслѣдствіе общаго свойства притяженія, теряютъ (т. е. взаимно уничтожаютъ) свое первоначальное движеніе и, слѣдовательно, приходятъ уже въ то сравнительно покойное состояніе, которое онѣ имѣютъ въ соединеніи, отъ чего и образуютъ между собою *прочное соединеніе* ¹⁾, которое не можетъ быть иначе разложено, какъ только возвращеніемъ этого потеряннаго движенія; частички брома не могутъ отнять у хлористаго калия хлора и выдѣлить калий, вступивши сами въ соединеніе съ хлоромъ, потому что онѣ не могутъ ему возвратитъ его движенія, во-первыхъ, потому, что это движеніе другого рода и можетъ быть только передано частичкамъ хлора, которыя онѣ бы только замѣстили, а, во-вторыхъ, уже потому, что частички калия не могутъ болѣе интерферировать съ движеніемъ частичекъ брома; наконецъ, если бы рядомъ съ частичками калия и образовался бы $ClBr$, то въ силу того, что Cl и Br въ этомъ соединеніи сохраняютъ свое элементарное движеніе, частички калия тотчасъ разрушатъ это соединеніе, интерферируя съ движеніемъ хлора или брома (или обоими элементами), и образуютъ покойныя сложныя системы KCl и KBr .

¹⁾ Тутъ, пожалуй, является и другая причина болѣе прочнаго соединенія, а именно та, что частички хлора и калия, потерявшія свое первоначальное движеніе (вѣроятно,—большую часть), вслѣдствіе этого могутъ болѣе *сблизиться* и оказывать поэтому другъ на друга сильнѣйшее притяженіе; это я основываю на томъ, что съ большою вѣроятностью можно допустить, что движеніе отдѣльныхъ частицъ играетъ роль силы отталкивательной, препятствующей большому ихъ сблизенію, и потому, по мѣрѣ утраты этого движенія, притягательная сила все болѣе и болѣе сближаетъ частицы (не то ли мы видимъ въ строеніи нашей солнечной системы: развѣ не движеніе планетъ препятствуетъ имъ упасть на солнце?); это предположеніе подтверждается еще тѣмъ, что въ большей части случаевъ соединенія занимаютъ меньшій объемъ, чѣмъ объемъ составныхъ частей. Матерія, по мѣрѣ соединенія, сжимается, такъ: во всѣхъ хлористыхъ и бромистыхъ соединеніяхъ объемъ соли значительно менѣе суммы объемовъ металла и галонда (относительно жидкаго состоянія хлора и брома).

Только что изложенное динамическое объясненіе явленій избирательнаго сродства есть только логическій выводъ изъ фактовъ. Основываясь преимущественно на термохимическихъ явленіяхъ, подлежащихъ измѣренію, оно, можно сказать, не заключаетъ въ себѣ ничего гипотетическаго, но, если бы мы захотѣли сдѣлать еще шагъ впередъ, т. е. объяснить, почему элементарныя движенія однихъ элементовъ (*K*, *Na* и др.) интерферируютъ съ движеніями другихъ (*Cl*, *Br* и т. д.) и не интерферируютъ между собою, тогда нужно уже оставить твердую почву непосредственнаго опыта и войти въ міръ гипотезъ. Конечно, тутъ можно руководствоваться аналогіею, такъ какъ многія физическія и чисто механическія явленія представляютъ многочисленный рядъ случаевъ интерференціи или взаимнаго уничтоженія силъ; но, вообще говоря, нѣтъ достаточныхъ оснований принять тотъ или другой способъ движенія, которымъ должны между собою отличаться элементы; поэтому я нахожу излишнимъ входить здѣсь въ дальнѣйшія подробности по этому вопросу и ограничусь только нѣкоторыми общими замѣчаніями.

Какимъ бы родомъ движенія ни обладали атомы или, вѣроятнѣе, атомическія системы,—существованіе самаго движенія врядъ ли можетъ подлежать сомнѣнію и должно служить основаніемъ всякой динамической теоріи, которая только одна возможна въ химіи при настоящемъ состояніи вопроса о соотношеніи физическихъ силъ. Ученіе объ элементарномъ движеніи, какъ основной причины химическихъ свойствъ и явленій, имѣетъ то важное преимущество предъ оставленной теперь электрохимической теоріей, что въ основаніи ея лежитъ общее начало матеріальныхъ силъ, которое можетъ существовать и проявляться во всѣхъ возможныхъ видахъ и потому вполне согласуется съ полнымъ разнообразіемъ химическихъ свойствъ элементовъ и даетъ возможность понять противоположность этихъ свойствъ безъ дуализма, къ которому приводитъ электрохимизмъ.

Фактическимъ основаніемъ динамической теоріи, какъ мы видѣли, служатъ термохимическія изслѣдованія, и потому я за-



Тип. А. Дарго.

Н. Н. Бекетовъ—съ послѣднимъ выпускомъ студентовъ физико-химическаго отдѣленія. 1887 г.

канчиваю свой трудъ нѣкоторыми указаніями на значеніе числовыхъ данныхъ, сюда относящихся.

§ 6.

Термохимическія явленія.

Количество теплоты, отдѣляющееся при химическихъ соединеніяхъ можетъ служить, какъ мы видѣли, до извѣстной степени мѣрою напряженности химическаго процесса и, слѣдовательно, мѣрою того измѣненія, которое свободные элементы претерпѣваютъ, вступая въ соединеніе. Такъ, изъ результатовъ Фавра и Зильбермана и др. можно замѣтить вообще, что вытѣсняющіе элементы отдѣляютъ болѣе теплоты, нежели вытѣсняемые: хлоръ болѣе брома, бромъ болѣе іода, натрій болѣе цинка, а цинкъ болѣе серебра; но это только приблизительная параллель двухъ явленій.

Сравнивая количество теплоты, отдѣляющейся при извѣстной реакціи, съ другими сопровождающими ее измѣненіями, легко замѣтить, что числа, данныя опытомъ, даже направленные на явленія растворенія и сжиманія газовъ (или, вообще, — измѣненія физическаго состоянія), не могутъ быть между собою сравниваемы, потому что они не выражаютъ одного простаго явленія, т. е. теплоту соединенія, а представляютъ сумму, по крайней мѣрѣ, двухъ главныхъ факторовъ, которые, повидимому, не находятся между собою въ какомъ-нибудь постоянномъ отношеніи. Это два фактора: количество теплоты отъ самаго акта соединенія (или нейтрализаціи свойствъ) и отдѣленіе или поглощеніе теплоты вслѣдствіе измѣненія объема, относя его къ жидкому или твердому состоянію; если объемъ продукта менѣе объема составныхъ частей, т. е. произошло сжатіе, то понятно, что при этомъ отдѣляется извѣстное количество теплоты, которое слѣдуетъ вычесть изъ всей теплоты, отдѣляющейся при образованіи соединенія и, наоборотъ, въ случаѣ расширенія, вслѣдствіе соединенія, къ наблюдаемой теплотѣ слѣдуетъ прибавить ту, которая была потрачена на расширеніе.

На самомъ дѣлѣ бывають оба случая, но чаще первый; въ немногихъ случаяхъ объемъ продукта равенъ суммѣ объемовъ составныхъ частей. Напр., соединеніе хлора и брома съ металлами сопровождается болѣе или менѣе значительнымъ сжатіемъ для KCl съ 72 до 37 почти вдвое, хлористаго свинца съ 36 до 24, $AgCl$ съ 37 до 26, $PbBr$ съ 36 до 27, $AgBr$ съ 37 до 29; напротивъ того, соединеніе свинца и серебра съ іодомъ сопровождается расширеніемъ съ 34 до 38 и для AgJ съ 36 до 42; не смотря на это различіе измѣненій объемовъ, во всѣхъ этихъ случаяхъ отдѣляется теплота.—Это показываетъ, конечно, что отдѣленіе теплоты происходитъ не отъ одного измѣненія объемовъ, иначе бы при образованіи, напр., іодистаго свинца было бы поглощеніе теплоты, а между тѣмъ отдѣляется 23000 единицъ теплоты—почти столько, сколько отдѣляется при соединеніи брома съ серебромъ (25000 ед.), при которомъ происходитъ сжатіе.

Тѣмъ не менѣе, однако, измѣненіе объемовъ идетъ параллельно количеству отдѣляющейся теплоты; болѣшимъ количествомъ теплоты соотвѣтствуетъ обыкновенно и наибольшее сокращеніе объема, а наименьшее замѣчается при увеличеніи объема. Такъ, самое сильное сжиманіе при образованіи хлористаго калия—первоначальный объемъ уменьшается почти вдвое и теплота наибольшая около 100000 ед.; за KCl по сжиманію и отдѣленію теплоты слѣдуетъ $NaCl$ и т. д.; изъ трехъ галогеновъ болѣе сжиманіе производитъ хлоръ, меньшее іодъ и, наконецъ,— PbJ и AgJ представляютъ явленіе расширенія при своемъ образованіи и при томъ наименьшее отдѣленіе теплоты. Это прямо указываетъ, что количество теплоты, отдѣляющееся при химическихъ соединеніяхъ, въ связи съ измѣненіемъ объемовъ, хотя и не производится только имъ однимъ, слѣдовательно, количество теплоты, или такъ называемый (весьма неудачно) термохимическій эквивалентъ соединеній, есть сумма или разница количествъ теплоты происходящей отъ самого акта соединенія, и теплоты (поглощаемой или отдѣляемой) отъ измѣ-

ненія объема, сопровождающаго это соединеніе, и можетъ быть выраженъ такимъ образомъ: $T=X+B$ (1), гдѣ T есть наблюдаемое количество теплоты или термохимическій эквивалентъ, X —теплота отъ самаго соединенія или нейтрализаціи свойствъ, а B —теплота отъ измѣненія объема.

Энергія химическаго дѣйствія выражается преимущественно величиною X , которую нельзя опредѣлить непосредственно, но B , выражая теплоту измѣненія объема, которое въ большей части случаевъ извѣстно, можетъ быть до нѣкоторой степени, хотя приблизительно, опредѣлено. Только такіе исправленные термохимическіе эквиваленты (X) можно между собою сравнивать и судить по нимъ о силѣ химическаго дѣйствія.

Итакъ, для полученія X необходимо обратиться къ опредѣленію B ; если бы дѣло шло о теплотѣ при измѣненія объема одного тѣла (простого или сложнаго), опредѣленіе это не представляло бы никакихъ особенныхъ затрудненій: измѣненіе объема D извѣстно; отношеніе D къ d къ коэффиціенту расширенія, т. е. $\frac{D}{d}$, выразить то число градусовъ ($\pm t$), на которое слѣдовало повысить или понизить температуру тѣла, чтобы произвести въ немъ наблюдаемое измѣненіе объема, а $\frac{D}{d}$ (или t), умноженное на теплоемкость тѣла C , т. е. $\frac{D}{d} \cdot C$ (или $\pm t \cdot C$) выразить все количество теплоты, которое поглотится или отдѣлится отъ измѣненія объема; т. е. будетъ равно B , слѣдовательно, мы получимъ $B = \frac{D}{d} \cdot C$ (2); если коэф. расширенія d и теплоемкость C —извѣстны, то опредѣлится и B ; но, къ несчастью, такое простое выраженіе для B непримѣнимо въ данномъ случаѣ, потому что мы имѣемъ дѣло не съ единичными тѣлами, а съ двумя, которыя измѣняютъ свой объемъ во время своего соединенія, и изъ которыхъ каждый имѣетъ и свой коэффиціентъ расширенія и свою теплоемкость; но главное затрудненіе еще не въ этомъ, а въ томъ, что мы хотя знаемъ общее измѣненіе объема, но не знаемъ, насколько измѣняется

объемъ каждаго элемента, и мнѣнія на этотъ счетъ могутъ быть различны, такъ какъ непосредственнымъ наблюденіемъ невозможно разрѣшить этого вопроса. Мы или можемъ допустить, что оба элемента подвергаются равному измѣненію объема, такимъ образомъ, напримѣръ, при образованіи KCl и хлоръ, и калий сжимаются почти вдвое и въ соединеніи занимаютъ объемы, пропорціональные своимъ прежнимъ объемамъ, слѣдовательно, въ большей части случаевъ, различные; или, напротивъ того, предположивши, что элементы занимаютъ въ соединеніи равные объемы, измѣненіе объема (v) каждаго элемента выразится отношеніемъ разницы объемовъ ($\frac{V}{2} - v$) къ первоначальному объему, т. е.

$$D = \frac{\frac{V}{2} - v}{v}; \text{ это измѣненіе можетъ быть весьма различно для каж-}$$

даго элемента, и можетъ случиться, что, тогда какъ одинъ элементъ расширяется, то другой, напротивъ того, сжимается, слѣдовательно, и калорическія дѣйствія будутъ противоположныя: первый элементъ поглощаетъ теплоту, а второй отдѣляетъ ее, смотря по тому, какое изъ этихъ двухъ ¹⁾ предположеній принять въ основаніе для опредѣленія B и численное значеніе ея будетъ различно. Второе предположеніе, т. е. что элементы занимаютъ въ соединеніи равные объемы, кажется, впрочемъ, болѣе вѣроятнымъ: въ самомъ дѣлѣ, напр., въ данномъ объемѣ галоидной соли, гдѣ есть частица K , тамъ и частица Cl , слѣдовательно, число частицъ K и Cl одинаково, потому можно допустить, что объемы ихъ одинаковы, т. е. что каждый элементъ какъ бы занимаетъ половину всего объема галоидной соли. Принявши это предположеніе, мы получимъ слѣдующее выраженіе для B : уравненіе (2) приметъ видъ: $B = \frac{D}{d} \cdot C + \frac{D'}{d'} \cdot C'$;

¹⁾ Могутъ быть еще и другіе способы разсматривать измѣненіе объемовъ.

$$\text{но } D = \frac{V}{2} - v, \text{ а } D' = \frac{V}{2} - v' \text{ или } D = \frac{V-2v}{2v}, \text{ а } D' = \frac{V-2v'}{2v'} \text{ и}$$

$$B = \frac{V-2v}{2v \cdot d} \cdot C + \frac{V-2v'}{2v' \cdot d'} \cdot C' \quad (3).$$

Величины V , v , v' (эквив. объемовъ) и C , C' (теплоемкость) для большей части элементовъ извѣстны, но не такъ для d -и d' (коэф. расширенія), которыя опредѣлены для немногихъ только металловъ и неизвѣстенъ, напр., для хлора; такой недостатокъ отымаеть возможность получить рядъ чиселъ B , а слѣдовательно, и X , т. е. исправленныхъ термохимическихъ эквивалентовъ для сравненія ихъ между собою, а въ этомъ случаѣ только и важно сравненіе, отдѣльныя же величины X не имѣютъ большого интереса, и я только для примѣра приведу нѣсколько величинъ B , вычисленныхъ по формулѣ (3). Я, впрочемъ, и не могъ имѣть здѣсь въ виду удовлетворительное разрѣшеніе этого вопроса и самую формулу (3) могу считать только приблизительно выражающею теплоту измѣненія объема, такъ какъ обстоятельства этого измѣненія не вполне еще извѣстны. Я хотѣлъ только указать на важность этого обстоятельства (т. е. измѣненія объемовъ) при обсужденіи термохимическихъ явленій въ связи съ напряженностью химическаго дѣйствія. Формулою (3) я желаю выразить отношеніе различныхъ величинъ и наглядно представить, хотъ приблизительно, математическое значеніе B .

Въ примѣръ приложенія формулы (3) привожу таблицу термохимическихъ эквивалентовъ и другихъ данныхъ для галоидныхъ соединений серебра и хлористаго калия.

	Эквив. объемъ соединений	Эквив. объемовъ состав. частей		<i>T</i> количество теплоты при соединеніи по <i>F.</i> и <i>S.</i>	<i>B</i> количество теплоты, отдѣляющейся (+) или поглощаемой (—) отъ измѣненія объемовъ	<i>T—B=X</i> теплота, отдѣляющ. отъ измѣненія химическихъ свойствъ	<i>d</i> и <i>d'</i> кубическій коэф. расширенія
		Металловъ <i>v</i>	Галогидовъ <i>v'</i>				
<i>KCl</i>	37,4	45,4	26,7	+100960	+ 17183	83777	<i>Ag</i> 0,00005973
<i>AgCl</i>	26	10,35	26,7	+ 34800	— 30651	65451	<i>Br</i> 0,001264
<i>AgBr</i>	29,6	10,35	26,7	+ 25618	— 41861	77479	<i>J</i> 0,000856
<i>AgJ</i>	42,7	10,35	25,5	+ 18651	—107757	126408	<i>Cl</i> 0,0013 ¹⁾
							<i>K</i> 0,000243 ²⁾

Для калия и хлора (въ жидкомъ состояніи) коэф. расширенія еще неизвѣстны, и я пробовалъ ихъ вычислить на основаніи слѣдующихъ соображеній. Естественно было допустить, что коэффициентъ расширенія твердыхъ и жидкихъ тѣлъ находится въ зависимости отъ ихъ строенія, какъ напр., отъ разстоянія частицъ, т. е. отъ уд. в. и эквивалента. II, въ самомъ дѣлѣ, сравнивая эти величины, можно замѣтить, что съ уменьшеніемъ числа частицъ въ единицѣ объема (т. е. съ увеличеніемъ разстоянія $n = \sqrt[3]{r}$, гдѣ *n*—число частицъ, а *r*—разстояніе) коэффициентъ расширенія увеличивается. Такое отношеніе очень естественно объясняется меньшимъ сопротивленіемъ удаленія частицъ при большемъ ихъ первоначальномъ разстояніи. Замѣчательно, что

¹⁾ Вычислены.

²⁾ Вычислены.

Вертгеймъ (Ann. de ch. et ph. 1848) нашелъ уже отношеніе числа частицъ въ единицѣ объема къ коэффиціенту сопротивленія металловъ при разрывѣ. Я пришелъ къ тому, что коэффиціентъ расширения для отдѣльныхъ группъ металловъ обратно пропорціоналенъ числу частицъ въ единицѣ объема $n = \frac{\delta}{e}$ или, что все равно, прямо пропорціоналенъ кубу разстояній r^3 . Такимъ образомъ, зная коэффиціентъ расширения одного изъ металловъ группы, можно вычислить по немъ всѣ остальные. Такое отношеніе имѣетъ коэффиціентъ расширения *Pb*, *Fe*, *Ag* и *Sn*, а *Zn*, *Cd* и *Cu* составляютъ другую группу, имѣющую нѣсколько большій коэффиціентъ расширения. Калій я отнесъ къ первой группѣ и вычислилъ его коэффиціентъ расширения по серебру и свинцу; хлоръ—по бромъ. Прежде меня Vogell (Pogg. Ann. T. III. 1860) указываетъ также на подобное отношеніе, но вмѣсто r^3 онъ беретъ r^4 и не раздѣляетъ металловъ на группы.



Тип. А. Дарье.

Академикъ Н. Н. Бекетовъ. 1902 г.

О взаимномъ обмѣнѣ галогидныхъ солей въ расплавленномъ состояніи.

Академика **Николая Бекетова**, при ближайшемъ сотрудничествѣ
Влад. Бекетова.

(Доложено въ засѣданіи Физико-математическаго отдѣленія 19 марта 1903 г.).

Вопросъ о распредѣленіи элементовъ между собою во время обмѣна сложныхъ соединений давно занималъ многихъ химиковъ, для чего и производились изслѣдованія различными методами; но въ большинствѣ этихъ изслѣдованій не обращалось вниманія на вліяніе атомныхъ вѣсовъ и эквивалентовъ на направленіе реакціи. Предполагая, что атомные вѣса или вообще дѣйствующія другъ на друга химическія массы (эквт.) должны непремѣнно оказывать вліяніе на направленіе реакціи, я окончательно въ этомъ убѣдился при обзорѣ химическихъ соединений и ихъ взаимныхъ реакцій и тогда же (въ 1859 и затѣмъ въ 1865) нашелъ возможнымъ высказать такое правило: химическіе элементы при равныхъ валентностяхъ стремятся распредѣлиться такъ, чтобы большіе по вѣсу атомы соединялись съ большими, а меньшіе съ меньшими; въ случаѣ же различія эквивалентности атомы замѣняются эквивалентами—я это вкратцѣ выразилъ: стремленіемъ къ соединенію по возможности равныхъ массъ или атомовъ (при одинаковой эквивал.). Такимъ образомъ, если мы имѣемъ системы двухъ положительныхъ (A и A') элементовъ и двухъ отрицательныхъ (B и B'), то, согласно этому правилу, эти элементы такъ между собою распредѣляются, что сумма произведеній атомныхъ вѣсовъ образовавшихся соединений будетъ больше соотвѣтствующей суммы противоположной системы,

то есть, что $AB + A'B' < AB' + A'B$, принимая, что A и B принадлежатъ элементамъ съ наибольшими атомными вѣсами, а A' и B' наименьшимъ. Напр., если мы имѣемъ элементы Li (7), Cs (133), Cl (35,5) и J (127), то, находясь въ атомныхъ (эквивалентныхъ) пропорціяхъ, они распредѣлятся такимъ образомъ, что іодъ соединится главнымъ образомъ съ цезіемъ, хлоръ съ литіемъ; такъ какъ $127 \times 133 + 35,5 \times 7 = 16891 + 248,5 = 17139,5$ больше $127 \times 7 + 35,5 \times 133 = 889 + 4721,5 = 5610,5$ и чѣмъ больше будетъ эта разница, тѣмъ это яснѣе выразится въ относительныхъ количествахъ распредѣленія элементовъ. Это положеніе было мною высказано, какъ на основаніи наблюдаемыхъ въ природѣ наиболѣе распространенныхъ соединений, такъ и на основаніи теоретическихъ соображеній, что, во-первыхъ, такое распредѣленіе элементовъ соотвѣтствуетъ наибольшему притяженію, которое во всякомъ случаѣ (отъ чего бы оно не зависело) должно быть пропорціонально взаимодействующимъ массамъ, а во-вторыхъ, способствуетъ наибольшему погашенію (нейтрализаціи) присущей элементамъ энергіи (вѣроятнаго атомнаго движенія). Въ эпоху, когда мною въ первый разъ высказано было правило о стремленіи элементовъ соединиться въ направленіи равенства атомныхъ вѣсовъ и паевъ, для многихъ случаевъ химическихъ соединеній еще не были опредѣлены теплоты ихъ образованія. Имѣя однако указанное сейчасъ предположеніе о большой нейтрализаціи свойствъ, можно было уже заранѣе предвидѣть, что и тепловой эффектъ пойдетъ также въ томъ же направленіи, то есть системамъ, болѣе соотвѣтствующимъ распредѣленію атомныхъ вѣсовъ къ равенству, будетъ соотвѣтствовать и наибольшее отдѣленіе теплоты. Впослѣдствіи, когда накопилось много термохимическихъ опредѣленій, благодаря работамъ Томсена и Бертело и уже выяснилось отношеніе между выдѣленіемъ тепла и общимъ направленіемъ реакціи и Бертело рѣшился высказать свой извѣстный законъ о наибольшей работѣ, я получилъ возможность сравнить термохимическія данныя съ предложеннымъ мною правиломъ и могъ убѣдиться, что оба правила идутъ въ одну сторону и на основаніи этого я уже могъ предсказать нѣко-

торыя термохимическія данныя для реакцій, для которыхъ эти данныя еще не были опредѣлены. Для опытнаго доказательства этого предположенія и были предприняты мною изслѣдованія и сдѣланы опредѣленія теплоты образованія безводныхъ окисей щелочныхъ металловъ и нѣкоторыхъ ихъ галоидныхъ солей. Эти опредѣленія въ большинствѣ случаевъ оправдали мои предсказанія. Стремленію элементовъ образовывать соединенія съ возможно близкими атомными вѣсами я придалъ еще другое значеніе—а именно отношеніе его къ прочности соединеній при высокой температурѣ, то есть къ температурѣ ихъ диссоціаціи.

По механической концепціи тепла и на основаніи закона Дюлонга и Пти о равной теплоемкости атомовъ слѣдуетъ, что тепловыя движенія атомовъ будутъ тѣмъ болѣе различны, чѣмъ различнѣе ихъ атомныя вѣса и потому и самая прочность такой системы по отношенію къ температурѣ будетъ тѣмъ ниже, чѣмъ болѣе атомные вѣса, соединенные между собою, будутъ отличаться другъ отъ друга и уклоняться отъ равенства. Это положеніе подтверждается многими извѣстными примѣрамъ изъ явленій диссоціаціи, но я все таки (въ 1872 году) предпринялъ для подтвержденія этого правила изслѣдованіе совмѣстно съ Чернаемъ о температурѣ начала диссоціаціи SH_2 , SeH_2 и TeH_2 . Сравнительно съ температурою диссоціаціи воды OH_2 , оказалось, что эта температура падаетъ отъ кислорода къ телуру, т. е. по мѣрѣ увеличенія атомнаго вѣса элемента, соединеннаго съ водородомъ, и при такой большой разницѣ атомныхъ вѣсовъ, какъ для $\text{TeH}_2 \frac{125}{2}$ образующееся соединеніе, какъ я тогда замѣтилъ, начинаетъ разлагаться и диссоціація достигаетъ до конца уже при обыкновенной температурѣ и въ темнотѣ. Съ другой стороны и происходящее при соединеніи сжатіе, отнесенное къ твердому или жидкому состоянію, также связано, какъ не разъ было мною высказываемо, съ количествомъ выделяющейся при соединеніи теплоты, а слѣдовательно и съ соединеніемъ въ близкихъ вѣсовыхъ пропорціяхъ, идущихъ, какъ было выше сказано, въ ту же сторону.

Все это вмѣстѣ, затрогивая существенныя стороны механизма химическихъ реакцій, придаетъ этому вопросу высокую степень научнаго интереса, почему я и предпринялъ рядъ изслѣдованій, могущихъ дать новыя факты для подтвержденія или опроверженія упомянутыхъ теоретическихъ соображеній.

Понятно, что разъясненіе этого вопроса лучше всего можетъ быть выведено изъ опредѣленія распредѣленія элементовъ при двойныхъ обмѣнахъ, особенно при обмѣнахъ солей, имѣющихъ аналогическое строеніе. Нельзя сказать, чтобы этимъ вопросомъ не занимались другіе ученые до меня; и многія цѣнныя наблюденія и выводы сдѣланы двумя русскими химиками. Прежде всего я долженъ упомянуть о тщательномъ и въ высшей степени плодотворномъ изслѣдованіи профессора Густавсона въ 1873 году, напечатанное въ журналѣ Русск. Химическ. Общества подъ заглавіемъ: Опытъ изслѣдованія реакціи обмѣна въ отсутствіи воды. Для этого изслѣдованія авторъ избралъ рядъ галоидангидридовъ неорганическихъ элементовъ въ виду возможности отдѣленія продуктовъ реакціи другъ отъ друга, а слѣдовательно и точнаго ихъ анализа химическимъ путемъ.

Не задаваясь повидимому цѣлью опредѣлить вліянія атомныхъ вѣсовъ на направленіе реакціи, хотя мною уже было гораздо ранѣе высказано правило о вліяніи соединяющихся массъ на направленіе обмѣна, авторъ тѣмъ не мѣнѣе пришелъ къ слѣдующему заключительному выводу изъ своихъ опытовъ. Онъ говоритъ въ своемъ заключеніи (стр. 382, т. V. Ж. Р. X. Об.): чѣмъ болѣе атомный вѣсъ элемента (B, Si, Ti, As, Sn), тѣмъ болѣе хлора въ данномъ соединеніи (т. е. BCl_3 , SiCl_4 , TiCl_4 , AsCl_3 , SnCl_4) замѣщается бромомъ при дѣйствіи четырехбромистаго углерода и конечно наоборотъ.

Этотъ выводъ, сдѣланный авторомъ изъ своихъ опытовъ, согласуется какъ нельзя болѣе съ тѣмъ раньше мною высказаннымъ правиломъ о стремленіи элементовъ соединяться между собою такъ, чтобы большіе вѣса соединялись съ большими, а меньшіе съ меньшими, но они все-таки не довольно ясно выражаютъ это

стремленіе потому, что галоидангидриды взяты изъ разныхъ группъ элементовъ, что вводитъ разность въ чисто-химическихъ условіяхъ, то есть слишкомъ большую разницу химическихъ свойствъ элементовъ. Вліяніе этихъ спеціально химическихъ свойствъ можетъ конечно иногда преобладать и потому затемнять вліяніе относительныхъ массъ на ходъ реакціи.

Другое чрезвычайно важное и интересное изслѣдованіе по вопросу о вліяніи атомныхъ вѣсовъ на ходъ химическихъ реакцій сдѣлано также русскимъ химикомъ профессоромъ Потылицынымъ 3 года спустя послѣ изслѣдованій Густавсона. Хотя авторъ изслѣдованія А. Потылицынъ изслѣдовалъ не явленія двойного обмѣна, а только замѣщеніе одного галоида другимъ, какъ видно изъ заглавія—Опыты надъ взаимнымъ вытѣсненіемъ галоидовъ (Журн. Р. Хим. Общ., т. VIII, 1876, стр. 193—210), но тѣмъ не менѣе его изслѣдованія и выводы, имъ сдѣланные, совершенно подходятъ къ занимающему меня вопросу.

Авторомъ высказанъ слѣдующій законъ замѣщенія хлора бромомъ при высокой температурѣ (около 400°); по мѣрѣ увеличенія атомнаго вѣса въ аналогической группѣ элементовъ (слѣдовательно съ одинаковой эквивалентностью) процентъ вытѣсненія также растетъ и притомъ прямо пропорціонально такъ, что атомный вѣсъ, дѣленный на процентъ замѣщенія, является величиной

постоянной $\frac{P}{B} = \text{Const.}$; для первой группы металловъ періодиче-

ской системы эти постоянныя = 3,15; для слѣдующихъ группъ замѣчается то же, но процентъ замѣщенія меньше, а потому константа больше; далѣе оказалось, что по мѣрѣ увеличенія эквивалентности атомовъ, не смотря на ихъ возрастающую величину, процентъ все уменьшается, а константа, слѣдовательно, все возрастаетъ. Эти выводы автора также не только не противорѣчаютъ моему правилу о стремленіи элементовъ соединиться въ сторону наибольшаго равенства дѣйствующихъ массъ, а прямо подтверждаютъ его: тѣмъ болѣе, что тогда же, когда мною было высказано это правило я выводилъ изъ него заключеніе, что въ случаѣ воз-

можно замѣщенія при нѣкоторыхъ условіяхъ болѣе энергическаго элемента, каковой здѣсь хлоръ, болѣе слабымъ, какъ здѣсь бромъ—стремленіе къ соединенію большихъ массъ съ большими будетъ способствовать такой обратной реакціи. Это даже сказалось во второмъ выводѣ А. Потылицына, что въ группахъ съ болѣею эквивалентностью процентъ замѣщенія все падаетъ. Если обратить вниманіе на то, что, идя по горизонтальному ряду періодической системы черезъ группы возрастающей значности, соединяющіяся съ галоидомъ массы все уменьшаются, такъ какъ и ихъ эквиваленты, т. е. $\frac{P}{n}$ (P —вѣсъ атома, а n число, означающее ихъ значность или атомность) уменьшаются, то понятно, что и стремленіе ихъ соединяться съ болѣшимъ атомнымъ вѣсомъ уменьшается, а напротивъ стремленіе соединиться съ меньшимъ (хлоромъ) возрастаетъ; но такъ какъ въ числитель все таки стоитъ атомный вѣсъ, то въ аналогичныхъ элементахъ (т. е. принадлежащихъ къ одной группѣ), стремленіе къ соединенію съ болѣею массою (бромомъ) все таки какъ и для первой группы возрастаетъ. Такимъ образомъ я считаю себя въ правѣ заключить, что оба изслѣдованія о вліяніи атомныхъ вѣсовъ на распредѣленіе элементовъ между собою въ общемъ согласуются съ моимъ правиломъ, хотя и не имѣли его въ виду.

Высказавъ уже давно (въ 1859 и 65 г.) свои взгляды о вліяніи атомныхъ вѣсовъ и эквивалентовъ на ходъ сочеганія элементовъ между собою, я конечно не измѣнилъ съ тѣхъ поръ своего взгляда на этотъ вопросъ—тѣмъ болѣе, что и приведенныя выше изслѣдованія Г. Густавсона и Потылицына согласуются съ этими взглядами, и съ своей стороны предпринималъ разныя изслѣдованія для подтвержденія означеннаго правила.

Съ этою цѣлью были мною произведены опредѣленія теплотъ образованія типическихъ однокислородныхъ соединений щелочныхъ металловъ: литія, натрія, калия, рубидія и цезія. Я полагалъ, что эта группа металловъ, состоящая изъ элементовъ чрезвычайно близкихъ между собою какъ по своей химической энергіи,

такъ и по многимъ химическимъ и физическимъ свойствамъ, можетъ послужить для доказательства примѣнимости моего правила. Такъ какъ я полагалъ, что теплота образованія химическихъ соединений идетъ въ ту же сторону, какъ и стремленіе элементовъ къ соединенію въ наиболѣе близкихъ вѣсовыхъ массахъ (конечно при сходныхъ химическихъ условіяхъ), то я предположилъ, что малый эквивалентъ кислорода—8 по отношенію къ атомнымъ вѣсамъ сходныхъ между собою щелочныхъ металловъ долженъ проявить наибольшую энергію соединенія съ литіемъ (отношеніе массъ $\frac{7}{8}$ или $\frac{7 \cdot 2}{16}$) и затѣмъ падать по направленію къ цезію по мѣрѣ возрастанія атомнаго вѣса, а для іода въ такомъ случаѣ наоборотъ.

Мои опредѣленія теплотъ образованія одно-окисей щелочныхъ металловъ и подтвердили это, такъ сказать, заранее составленное предположеніе. Окись литія при своемъ образованіи отдѣляетъ значительно больше теплоты чѣмъ остальные, не исключая и цезія; прочность ея по отношенію къ дѣйствию угля и водорода также иллюстрируетъ это свойство. Въ сущности большія теплоты образованія окисей магнія и алюминія также говорятъ въ пользу моего правила.

Все это вмѣстѣ привело меня къ желанію предпринять новыя изслѣдованія для выясненія этого занимающаго меня такъ долго вопроса. Наиболѣе подходящимъ явленіемъ для разъясненія вліянія атомныхъ вѣсовъ обоихъ соединяющихся элементовъ, является конечно процессъ двойного обмѣна солей и при томъ солей близкихъ между собою элементовъ. Поэтому я, естественно, и выбралъ для изученія обмѣнъ, могущій произойти между галоидными солями щелочныхъ металловъ: но такъ какъ въ водномъ растворѣ такого обмѣна мы наблюдать не можемъ, то слѣдовательно и пришлось обратиться къ взаимодѣйствію солей въ отсутствіи растворителя—при ихъ сплавленіи. Чтобы узнать составъ полученнаго сплава пока представляется единственный способъ, уже испытанный съ этою цѣлью нѣкоторыми учеными, а именно: опредѣленіе

теплотъ растворенія сплавовъ, опредѣливъ предварительно, въ тѣхъ же условіяхъ температуры и разжиженности, теплоты растворенія двухъ противоположныхъ смѣсей, напр. $AB + A'B'$ и $A'B + AB'$ или нагляднѣе $ClNa + JK$ и $JNa + ClK$.

Зная теплоты растворенія смѣсей, казалось бы, что полученная теплота растворенія сплава и должна показать сколько находится въ сплавѣ одной системы и сколько другой, что и покажетъ степень обмѣна двухъ солей. Въ дѣйствительности этотъ методъ и даетъ въ общемъ подобный результатъ, если были приняты во вниманіе могущія произойти во время сплавленія взаимныя вліянія солей помимо обмѣна. Для выясненія этихъ условій я и перейду къ изученію этого метода.

МЕТОДЪ.

Первый и самый главный вопросъ, который представляется при примѣненіи метода теплотъ растворенія сплавленныхъ солей, чтобы узнать какія соли образовались въ сплавѣ путемъ могущаго быть обмѣна, заключается въ томъ не происходитъ ли измѣненія другого рода, кромѣ обмѣна, которое могло бы измѣнять въ свою очередь теплоту растворенія и тѣмъ самымъ искажать результатъ опыта и вычисленія, внося въ него неизвѣстную величину. Во-первыхъ, можно предположить (какъ это одно время думалъ Бертелло), что самый актъ сплавленія одной чистой соли на столько измѣняетъ ея молекулярное строеніе, что это можетъ повліять на теплоту ея растворенія. Однако еще опыты Оствальда надъ теплотой растворенія проплавленной и непроплавленной поваренной соли ($ClNa$) не показали никакой разницы; мы повторяли эти опыты и даже пробовали растворять смѣсь $ClNa + ClK$, предварительно проплавленные каждая отдѣльно и ту же смѣсь изъ солей непроплавленныхъ, а только перекристаллизованныхъ и хорошо высушенныхъ и ни въ томъ, ни въ другомъ случаѣ никакой разницы не замѣтили. Та'кимъ образомъ первое возраженіе, которое можно сдѣлать противъ употребленія метода, которымъ

уже раньше меня пользовались Оствальдъ¹⁾ и Хрущовъ²⁾, отпадаетъ. Однако главное возраженіе противъ метода заключается въ возможности образованія двойныхъ солей, возможность, которую въ нѣкоторыхъ случаяхъ нельзя отрицать, а въ другихъ, гдѣ образованіе такихъ соединеній мало вѣроятно—все-таки не всегда можно подтвердить путемъ опыта. Имѣя это въ виду, я и выбралъ такія системы солей, какъ галоидныя соли щелочныхъ металловъ, для которыхъ не только неизвѣстны двойныя соли, но для которыхъ такія соединенія наименѣе вѣроятны. Съ другой стороны для этихъ солей, какъ представляющихъ самыя простыя соединенія изъ двухъ одноатомныхъ (то есть одно-эквивалентныхъ по отношенію другъ къ другу) элементовъ, обмѣнъ могъ бы имѣть только одну форму реакціи. Тѣмъ не менѣе, какъ мы увидимъ далѣе, и для этихъ системъ или паръ солей происходятъ при сплавленіи нѣкоторыя взаимодействія съ образованіемъ какого-то особеннаго молекулярнаго строенія, которое часто однако современемъ совсѣмъ повидимому исчезаетъ. Такой вопросъ ставилъ и Оствальдъ и для его разъясненія пробовалъ сплавлять смѣси такихъ солей, для которыхъ невозможенъ обмѣнъ—напр. двухъ солей съ разными металлами, но съ однимъ и тѣмъ же галоидомъ и для перваго опыта взялъ сплавъ ClNa съ ClK , чтобы сравнить теплоту растворенія сплава съ теплотою растворенія такой же смѣси. Результаты его опытовъ чрезвычайно интересны и бросають свѣтъ на измѣненія, которыя могутъ происходить въ твердомъ тѣлѣ. Такъ сплавъ ClNa съ ClK въ эквивалентныхъ пропорціяхъ тотчасъ же послѣ сплавленія и быстраго охлажденія далъ очень малое поглощеніе теплоты при раствореніи—3,62 б. к. (почти на 40% меньше) сравнительно съ смѣсью—5,97, но черезъ часъ, будучи сильно растергъ, далъ уже—4,7; а пролежавъ въ кускахъ 1 или 2 мѣсяца, уже далъ теплоту растворенія смѣси—5,97.

Сплавъ $\frac{\text{SO}_4\text{Na}_2}{2}$ и ClNa далъ меньшее отклоненіе, а черезъ 7 мѣ-

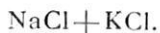
1) J. für Pr. Ch. m. 25. 1882, стр. 1—19.

2) Ж. Рус. Ф.-Х. Об., XV, 65.

сяцевъ показаль ту же теплоту растворенія, какъ и смѣсь, наконецъ сплавъ $\frac{\text{SO}_4\text{K}_2}{2} + \text{KCl}$ не показаль разницы теплоты растворенія и вскорѣ послѣ сплавленія. Принимая во вниманіе важность этихъ опытовъ для изученія метода, мы повторили опыты Оствальда, но только для галоидныхъ солей, но такъ, что въ одномъ случаѣ былъ одинъ и тотъ же галоидъ при различныхъ металлахъ, а въ другомъ два различныхъ галоида при одномъ и томъ же металлѣ.

Наши опыты со сплавами не обмѣнивающихся солей ClNa съ ClK и KCl съ JK дали результаты, нѣсколько отличные отъ опытовъ Оствальда, хотя въ общемъ съ ними сходные. Кромѣ вліянія времени и измельченія на теплоту растворенія нами были сдѣланы опыты для опредѣленія вліянія температуры на скорость молекулярнаго переустройства сплава. Вліяніе этихъ факторовъ видно изъ прилагаемыхъ таблицъ.

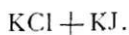
I.



1 гр. молекула (двойная) въ 230 гр. молекулъ воды.

№№	Теплота растворе- нія	Время и температура сохраненія сплава до опыта
1.	5700	Не сплавленныхъ солей.
2.	5020	Свѣже-приготовленный и весьма мелко измель- ченный.
3.	4820	1 мѣсяцъ при комнатной температурѣ.
4.	4820	3 ¹ / ₂ мѣсяца при комнатной температурѣ.
5.	4840	8 мѣсяцевъ при комнатной температурѣ.
6.	5055	8 мѣсяцевъ при комн. температурѣ и 3 дня при 85°.
7.	5070	8 мѣсяцевъ при ком. температ. и 9 дней при 85°.
8.	5175	8 мѣсяцевъ при комн. температ. и 16 дней при 85°.
9.	5395	12 часовъ при 190°.
10.	5285	12 часовъ при 190° и 22 ч. при 250°.
11.	5220	22 часа при 250°.
12.	5520	6 дней при 150° и 5 дней при 85°.
13.	5670	10 дней при 85° и 2 ¹ / ₂ мѣс. при 22—25°.

II.



1 гр. молекула (двойная) въ 270 гр. молекуль воды.

№№	Теплота растворе- нія	Время и температура сохраненія сплава до опыта
1.	9635	Не сплавленныхъ солей.
2.	9100	Свѣже-приготовл. и весьма мелко измельченный.
3.	8955	3 дня при комнатной температурѣ.
4.	8995	10 дней при комнатной температурѣ.
5.	9060	1 ¹ / ₂ мѣсяца при комнатной температурѣ.
6.	9140	3 ¹ / ₂ мѣсяца при комнатной температурѣ.
7.	9175	8 мѣсяцевъ при комнатной температурѣ.
8.	9290	8 мѣсяцевъ при комн. температ. и 3 дня при 85°.
9.	9325	8 мѣсяцевъ при комн. температ. и 9 дней при 85°.
10.	9110	3 дня при 85°.
11.	8860	48 часовъ при 150°.
12.	8775	6 дней при 150° и 5 дней при 85°.

Примѣчаніе. Сплавы сохранялись измельченными. Въ строкахъ 3—8 I табл. и въ строкахъ 3—9 II табл. сплавы измельчены по возможности одинаково.

Изъ таблицы № I ($\text{NaCl} + \text{KCl}$) оказывается, что даже и послѣ 8 мѣсяцевъ сохраненія сплава при комнатной температурѣ сплавъ далъ отклоненіе теплоты растворенія на 15⁰/₀ отъ простой смѣси, но если онъ былъ мелко истолченъ, то даже свѣже-приготовленный далъ отклоненіе всего 12⁰/₀. Что же касается до вліянія температуры, то оказалось, что нагреваніе до извѣстной температуры до 85° и 190° ускоряютъ молекулярное переустройство, но дальнѣйшее нагреваніе до 250° (№ опытовъ 10 и 11) показываютъ, что переустройство пошло въ обратную сторону и послѣдній опытъ (№ 13) показываетъ, что нагреваніе до 85°, но болѣе продолжительное достаточно, чтобы довести переустройство до конца (разница въ 30 м. к. совпадаетъ съ ошибк. набл.). Опыты со сплавомъ KCl съ KJ табл. II приводятъ къ тѣмъ же выводамъ. №№ 2—7 показываютъ медленное молекулярное переустройство отъ 3-хъ дней до 8-ми мѣсяцевъ; получилось отклоненіе отъ простой смѣси около 5⁰/₀; затѣмъ опытъ № 9 показываетъ быстрое приближеніе къ смѣси при температурѣ не выше 85° (отклон. 3,2⁰/₀) и обратный ходъ при 150°.

Несмотря однако на то, что методъ опредѣленія теплотъ растворенія сплавленныхъ солей имѣетъ указанные опытомъ недостатки вслѣдствіе неполнаго тождества теплотъ растворенія смѣсей и сплавовъ, я все-таки нашелъ вполне возможнымъ употребить его для рѣшенія вопроса о главномъ направленіи реакціи, такъ какъ отклоненіе отъ смѣси вообще говоря незначительны сравнительно съ тѣми разнициами теплотъ растворенія, которыя наблюдаются для двухъ противоположныхъ системъ, для которыхъ имѣется въ виду произвести обмѣнъ. Это ясно видно при обзорѣ нижепомѣщенныхъ таблицъ нашихъ наблюденій.

Общіе результаты опытовъ, какъ Оствальда, такъ и нашихъ надъ теплотой растворенія сплавовъ, показываютъ, что сплавы эти вскорѣ послѣ ихъ приготовленія требуютъ меньшаго количества тепла для ихъ дезаггрегаціи и затѣмъ мало-по-малу отъ времени, отъ умѣренного нагреванія приближаются къ состоянію смѣси и иногда вполне доходятъ до этого состоянія, иногда

же не вполне измѣняются до этого предѣла, даже и при довольно продолжительномъ сохраненіи (8 мѣсяцевъ). Нѣкоторые сплавы впрочемъ не представляютъ такого явленія (опытъ Оствальда), а сейчасъ же поглощаютъ теплоты столько же, сколько и смѣси.

Какія же возможны объясненія этихъ замѣченныхъ явленій?

Слѣдуетъ замѣтить, что самый фактъ уменьшенія потребленія теплоты на раствореніе прямо указываетъ на соответствующее уменьшеніе сдѣвленія частицъ; очевидно агрегація сплава вслѣдствіе разнородности частицъ уменьшается. Это собственно уже прямо говоритъ противъ образованія настоящихъ двойныхъ солей. Какъ же мы можемъ себѣ представить состояніе сплава. Я полагаю, что причина этого должна заключаться въ самомъ строеніи твердыхъ и особенно кристаллическихъ тѣлъ не изъ одной частицы, какъ это впрочемъ и принимается большинствомъ химиковъ и физиковъ, а въ силу этого частицы напр. поваренной соли въ твердомъ состояніи не представляютъ уже ClNa , а $n(\text{ClNa})$, гдѣ n не менѣе 2.

Слѣдовательно естественно допустить, что при сплавленіи двухъ солей, между которыми даже и не можетъ произойти никакого химическаго обмѣна (напр. ClNa съ ClK или ClK съ JK) во время застыванія и кристаллизаціи образуются, такъ сказать, смѣшанныя частицы (называемыя нѣкоторыми учеными твердыми растворами), но такъ какъ частичные объемы ихъ не одинаковы, то эти смѣшанныя частицы вѣроятно имѣютъ меньшую степень агрегаціи (образуются вѣроятно съ меньшимъ отдѣленіемъ теплоты) и мало-по-малу стремятся перестроиться въ болѣе прочные агрегаты однородныхъ частицъ; напримѣръ (если $n=2$) $2(\text{ClNa}, \text{ClK}) = \text{ClNa}, \text{ClNa} + \text{ClK}$, ClK и т. д. Какъ бы то ни было, но съ этимъ явленіемъ приходится считаться, примѣняя этого метода для опредѣленія распредѣленія элементовъ. Для системъ безъ обмѣна имѣется опредѣленный предѣлъ измѣняемости молекулярнаго строенія—когда сплавъ даетъ теплоту растворенія смѣси, но для системъ обмѣнивающихся, которыя собственно и составляютъ предметъ настоящаго изслѣдованія такой предѣлъ неизвѣстенъ и

потому приходится довольствоваться тѣмъ признакомъ окончанія переустройства въ опредѣленную смѣсь 4-хъ солей, что самое измѣненіе теплоты растворенія прекратилось и принять слѣдовательно послѣднее опредѣленіе, если оно совпадаетъ съ предыдущимъ, отдѣленнымъ отъ него нѣкоторымъ временемъ—такъ конечно мы и старались поступить въ своихъ опытахъ, для чего сплавы сохранялись болѣе или менѣе продолжительное время и черезъ нѣкоторые промежутки опредѣлялась ихъ теплота растворенія, но понятно, что нельзя же было располагать неопредѣленно долгимъ срокомъ, такъ какъ и безъ того уже изслѣдованія растянулись на два слишкомъ года и я рѣшилъ представить тѣ выводы, которые уже, какъ я думаю, могутъ представить извѣстный интересъ и послужить для сужденія о правильности или неправильности моего первоначального предположенія о распредѣленіи элементовъ согласно наибольшей суммы произведеній атомныхъ вѣсовъ.

Опыты производились въ плагинномъ калориметрѣ емкостью въ $1\frac{1}{2}$ лигра. Хотя образующіеся растворы не всѣ были одинаковой крѣпости, но для каждой отдѣльной задачи, то есть для двухъ противоположныхъ системъ и ихъ сплава всегда соблюдалось условіе полученія во всѣхъ 3-хъ случаяхъ растворовъ одинаковой крѣпости. Такимъ образомъ понятно могли получиться вполне сравнимые результаты. На очистку солей обращено было самое тщательное вниманіе. Сплавленіе производилось въ стеклянныхъ цилиндрахъ въ струѣ сухого азота. Самое трудное условіе для успѣха практическаго выполненія изслѣдованія заключалось въ возможно полномъ устраненіи поглощенія влаги во время измельченія и взвѣшиванія солей, такъ какъ многіе изъ употребленныхъ нами солей, каковы напр. JNa и особенно ClLi и JLi , принадлежать къ солямъ чрезвычайно гигроскопическимъ, поэтому необходимо было устранить всякую возможность гидратации этихъ солей. Для выполненія этой практической задачи былъ устроенъ особеннаго рода осушительный стеклянный шкафъ, въ которомъ, кромѣ сосудовъ съ осушающими веществами, помѣщались вѣсы

съ разновѣсками и принадлежностями для измелъченія солей и ихъ сплавовъ. Для производства этихъ манипуляцій въ одной изъ стѣнокъ шкапа были плотно вдѣланы двѣ длинныя каучуковыя перчатки, черезъ которыя и производились въ шкапу работы. Самыя соли хранились въ этомъ шкапу еще въ особенныхъ эксикаторахъ для того, чтобы при помѣщеніи въ шкафъ новыхъ сплавовъ и солей не подвергать уже прежде помѣщенныхъ въ немъ солей возможности притянуть влагу. Съ помощью всѣхъ этихъ приспособленій дѣйствительно достигалась цѣль, то есть возможность гидратаціи была устранена и анализъ столь гигроскопическихъ солей какъ CLi и JLi , истолченныхъ въ этомъ шкапу, давалъ близкія къ теоріи числа. Результаты опредѣленій теплотъ растворенія такимъ образомъ тщательно приготовленныхъ различныхъ системъ двухъ солей, сначала въ видѣ смѣсей, а затѣмъ въ видѣ сплава этихъ солей (безразлично въ какомъ распредѣленіи) приведены въ видѣ шести табличекъ, отдѣльно для каждой изъ шести испытанныхъ системъ. Эти шесть системъ обнимаютъ всѣ комбинаціи, которыя можно сдѣлать изъ четырехъ щелочныхъ металловъ: Li , Na , K , Cs и двухъ галоидовъ: Cl и J .

III.

Li , Na , Cl , J .

1 гр. молек. въ 230 гр. молекулъ воды.

Теп. раств. смѣси: $LiCl + NaJ$. . .	+ 10200 cal.
Теп. раств. смѣси: $LiJ + NaCl$. . .	+ 13435 cal.
Сплавъ свѣже-приготовленный . . .	+ 10605
Сплавъ черезъ 4 мѣс. по приготвл.	+ 10630
Сплавъ черезъ 8 мѣс. по приготвл.	+ 10395

Послѣднее число даетъ: 6% ($LiJ + NaCl$).

IV.

Li, K, Cl, J.

1 гр. молекула въ 180 гр. мол. воды.

Теп. раств. смѣси: LiCl + KJ. . . .	+ 3555
Теп. раств. смѣси: LiJ + KCl. . . .	+ 10325
Сплавъ свѣже-приготовленный . . .	+ 3350
Сплавъ черезъ 4 мѣс. по приготвл.	+ 3615
Сплавъ черезъ 8 мѣс. по приготвл.	+ 3380

Предпослѣднее число даетъ 1⁰/₀ (LiJ + KCl)

V.

Li, Cs, Cl, J.

1 гр. молек. въ 340 гр. молек. воды

Т. раств. смѣси: LiCl + CsJ	+ 185
Т. раств. смѣси: LiJ + CsCl	+ 10330
Т. раств. сплава черезъ 4 мѣсяца по приготовленіи.	+ 380
Черезъ 8 мѣсяцевъ по приготвлениіи	+ 290

Послѣднее число даетъ 1⁰/₀ (LiJ + CsCl).

VI.

Na, K, Cl, J.

1 гр. молек. въ 150 гр. молек. H₂O.

Тепл. раств. смѣси: NaCl + KJ . . .	— 6180
Т. раств. смѣси: NaJ + KCl	— 2630
Т. раств. сплава свѣже-приготовл. .	— 5580
Т. раств. сплава черезъ 1 мѣсяцъ. .	— 5440
Т. раств. сплава черезъ 4 мѣсяца. .	— 5320
Т. раств. сплава черезъ 8 мѣсяцевъ.	— 5390

Послѣднее число даетъ 22⁰/₀ (NaJ KCl).

VII.

Na, Cs, Cl, J.

1 гр. молек. въ 340 гр. молек. воды.

Т. раств. смѣси: NaCl + CsJ	— 9455
Т. раств. смѣси: NaJ + CsCl	— 2770
Т. раств. сплава черезъ 4 мѣсяца. .	— 9140
Т. раств. сплава черезъ 8 мѣсяцевъ.	— 9190

Послѣднее число даетъ 4⁰/₀ (NaJ + CsCl).

VIII.

K, Cs, Cl, J.

1 гр. молек. въ 460 гр. молек. воды.

Т. раств. смѣси: $KCl + CsJ$	— 12780
Т. раств. смѣси: $KJ + CsCl$	— 9750
Т. раств. сплава черезъ 4 мѣсяца. .	— 12005
Т. раств. сплава черезъ 8 мѣсяцевъ.	— 12195

Послѣднее число даетъ 19% ($KJ + CsCl$).

Приведенныя въ этихъ таблицахъ числа представляютъ среднія двухъ опредѣленій, обыкновенно очень близкихъ между собою. Въ каждой табличкѣ первыя двѣ строки выражаютъ теплоты растворенія двухъ противоположныхъ системъ (отъ тѣхъ же двухъ металловъ), а слѣдующія строки представляютъ теплоты растворенія сплавовъ, съ показаніемъ при нихъ процента системы, гдѣ іодъ соединенъ съ металломъ наименьшаго атомнаго вѣса; проценты эти вычислены по послѣднимъ опредѣленіямъ теплотъ растворенія наиболѣе долго хранившихся сплавовъ.

Просматривая эти таблицы, ясно бросается въ глаза преобладающее направленіе распредѣленія галоидныхъ элементовъ хлора и іода въ сторону наименьшей разности соединенныхъ массъ и чѣмъ больше разница въ вѣсѣ атомныхъ двухъ металловъ, тѣмъ меньшій % іодистаго соединенія приходится на меньшій атомный вѣсъ; напр. при распредѣленіи іода между литіемъ и натріемъ на литій приходится 6%, а при его распредѣленіи между литіемъ и цезіемъ, на долю перваго всего 1%; для системы Na, K, на долю натрія приходится уже 22%, а при распредѣленіи между Na и Cs на натрій приходится только 4%, но все-таки въ обоихъ случаяхъ больше, чѣмъ для литія, что конечно и слѣдовало ожидать

то же и относительно системы K, Cs на калий 19⁰/₀, т. е. больше, чѣмъ для натрія и литія. Числа эти, вычисленные на основаніи теплотъ растворенія сплавовъ, нельзя конечно считать абсолютно вѣрными, т. е. они можетъ быть и не выражаютъ вполне точно распредѣленія элементовъ между собою, потому что на теплоты растворенія сплавовъ, кромѣ состава образовавшихся солей, оказываютъ вліяніе и различныя молекулярныя агрегаціи; но, какъ видно было изъ опытовъ, эти отступленія сравнительно съ величинами теплотъ растворенія незначительны и если бы возможно было ихъ съ точностью узнать и ввести, какъ поправку, въ полученные нами числа, то они бы нисколько не измѣнили общей картины распредѣленія элементовъ и по всей вѣроятности относительныя величины, то есть отношенія процентовъ распредѣленія, остались бы тѣ же самыя. Итакъ я нахожу возможнымъ сдѣлать выводъ, что произведенные опыты надъ шестью системами подтвердили безъ одного исключенія общій принципъ стремленія элементовъ соединяться въ направленіи большихъ атомныхъ вѣсовъ съ большими и меньшихъ съ меньшими.

IX.

	D	$\frac{M.Cl + M_1.J}{M.J + M_1.Cl}$	%
Соли: Li и Na. . .	+ 4,0	1,8	94
Соли: Li и K . . .	+ 7,1	2,3	99
Соли: Li и Cs . . .	+ 10,7	3,0	99
Соли: Na и K . . .	+ 3,1	1,3	78
Соли: Na и Cs. . .	+ 6,7	2,3	96
Соли: K и Cs. . . .	+ 3,5	1,9	81

Независимо отъ этого результата опытовъ, оказывается, что и теплоты образованія этихъ системъ также больше при подобномъ же распредѣленіи элементовъ, чѣмъ при обратномъ. Для выясненія этого вывода и прилагается IX-я таблица. Въ ней подъ буквою D приведены разницы теплотъ образованія (въ большихъ калоріяхъ) двухъ противоположныхъ системъ, а именно между тою системою, гдѣ хлоръ связанъ съ наименьшимъ атомнымъ вѣсомъ, а іодъ съ наибольшимъ; какъ видно, вездѣ эта разница положительная, т. е. во всѣхъ случаяхъ, гдѣ элементы расположены согласно принципу приближенія къ возможному равенству соединенныхъ массъ и теплота образованія больше; для наглядности сравненія результатовъ опытовъ теплотъ растворенія съ теплотами образованія приведены и $\frac{0}{10}$ хлористаго металла съ наименьшимъ атомнымъ вѣсомъ (эти числа дополнительныя до 100 къ приведеннымъ въ предыдущихъ таблицахъ), средняя между этими двумя рядами чиселъ показываетъ отношеніе суммы произведеній атомныхъ вѣсовъ при распредѣленіи большихъ съ большими къ суммѣ произведеній обратной системы. Сопоставляя всѣ эти три ряда, оказывается, что всѣ они идутъ въ одну и ту же сторону и въ этомъ среднемъ ряду чѣмъ больше отношеніе, тѣмъ болѣе процентъ хлора связывается съ меньшимъ атомнымъ вѣсомъ.

19-го Марта 1903 года.

Изъ письма Н. Н. Бекетова

на имя Предсѣдателя Общества физико-химическихъ наукъ

18 Ноября 1903 года.

Посылаю Вамъ двѣ статьи: 1) О значеніи періодической системы Д. И. Менделѣева и 2) О взаимномъ обмѣнѣ галоидныхъ солей въ расплавленномъ состояніи. Обратите въ первой вниманіе на стр. 20—21¹⁾, гдѣ я еще разъ ясно высказываю мысль, что

¹⁾ Научное обозрѣніе, 1903 г.—„Такое ясное доказательство справедливости той идеи, которая легла въ основаніе періодической системы, не только вызываетъ потребность дать возможное объясненіе такой зависимости химическихъ и физическихъ свойствъ отъ атомныхъ вѣсовъ элементовъ, но, такъ какъ существо атомовъ элементовъ намъ неизвѣстно, то относительно этого вопроса могутъ быть высказаны только болѣе или менѣе вѣроятныя предположенія. Одна изъ такихъ наиболѣе, по моему мнѣнію, вѣроятныхъ гипотезъ заключается въ томъ, что *периодическій законъ выражаетъ собою законъ образованія элементовъ въ природѣ изъ какого нибудь первоначальнаго вещества, существовавшаго, а вѣроятно и теперь существующаго.*

Такое предположеніе въ извѣстной степени подтверждается тѣмъ установленнымъ фактомъ, что не только матеріалъ нашей планетной системы, но и матеріалъ самыхъ отдаленныхъ звѣздъ и туманностей, какъ это показываютъ спектроскопическія изслѣдованія, содержатъ тѣ же самые земные элементы. Можно было бы поэтому предположить, что изъ сношенія первичной матеріи образовались по упомянутому закону химическіе элементы, послужившіе матеріаломъ для образованія небесныхъ тѣлъ. Это согласовалось бы и съ тѣмъ общезвѣстнымъ фактомъ, на которомъ особенно настаиваютъ астрономы, что въ міровомъ пространствѣ, находящемся между небесными тѣлами, нѣтъ настоящей вѣсомой матеріи, такъ какъ, по ихъ мнѣнію, она должна была бы оказывать достаточно сильное сопротивленіе, чтобы измѣнить нынѣ существующее движеніе, законы котораго прочно установлены наукой.

периодическій законъ есть собственно законъ образованія элементовъ изъ другого болѣе еще простаго вещества и привожу для этого разные доводы. Въ настоящее время, когда Рамзей уже во второй разъ (вѣдь еще въ августѣ онъ писалъ сюда о превращеніи эмонаціи радія въ гелій и тогда же въ журналахъ, напр., Научное слово уже появилась статья—«Радій—источникъ гелія») заявляетъ и подтверждаетъ, что гелій является какъ бы превращеніемъ радія. Я съ своей стороны полагаю, что появленіе гелія еще не объяснено и потому возможны двѣ противоположныя гипотезы:

1) дѣйствительное превращеніе эмонаціи изъ *вещества* радія въ гелій—или

2) атомъ гелія вслѣдствіе своего строенія какъ бы сгущаетъ эфиръ и измѣняетъ его настолько, что является возможность образованія изъ него вполне уже вѣсимаго вещества—эмонаціи и гелія. Можетъ быть эмонація есть переходное состояніе между эфиромъ и геліемъ. По этой второй гипотезѣ радій производитъ не разложеніе (элемента) или превращеніе, а *образованіе* элемента изъ болѣе подвижнаго и какъ бы химически неуловимаго вещества.

Такое предположеніе о томъ, что химическіе элементы не представляютъ уже собой первоначальной формы матеріи, не противорѣчитъ, конечно, нисколько той устойчивости и неизмѣнности атомныхъ вѣсовъ, которая присуща имъ при всѣхъ химическихъ реакціяхъ. Пишущему эти строки уже представлялся однажды случай высказать печатно ту мысль, что при образованіи элементовъ изъ нѣкотораго примордіальнаго вещества, находящагося притомъ въ несравненно болѣе динамическомъ состояніи, произошла, вѣроятно, столь огромная затрата, или потеря живой силы, что обратное дѣйствіе, т. е. разложеніе элементовъ, потребовало бы примѣненія къ этимъ мельчайшимъ частичкамъ такого колоссальнаго количества энергіи, которымъ мы покамѣстъ не располагаемъ. Такое предположеніе ни мало не подрываетъ и не можетъ подрывать атомнаго представленія химиковъ о химическомъ строеніи матеріи и вполне согласно съ тѣмъ, что элементы являются какъ бы первымъ воплощеніемъ въ настоящую вѣсому химическую матерію, а слѣдовательно нисколько не противорѣчитъ тому общепризнанному всѣми химиками факту, что химическіе процессы совершаются между атомами, которые, въ своемъ существѣ, въ своемъ вѣсѣ, вообще въ своей цѣлости, остаются неизмѣнными“.

Можно было бы привести нѣкоторую аналогію съ извѣстными нынѣ явленіями. Напр., возьмемъ обыкновенный воздухъ, къ которому мы примѣшаемъ одинъ или два 0/0 водорода и введемъ въ этотъ воздухъ кусочекъ губчатой платины (даже и прямо чистый кусокъ платины)—мало-по-малу водородъ и кислородъ воздуха будутъ соединяться на поверхности платины и она немного нагрѣется и такое нагрѣваніе (т. е. отдѣленіе энергіи) можетъ продолжаться довольно долго, если запасъ воздуха (съ 1 0/0 водорода) достаточный или постоянно будетъ притекать. Это, конечно, отдаленная аналогія, но гипотеза возможная.

Что же касается до мѣста, которое слѣдуетъ отвести новымъ безразличнымъ элементамъ (неонъ, аргонъ, криптонъ и др.), то я полагаю, что они именно и должны находиться между концемъ горизонтальной строки и началомъ слѣдующей, напр., между *Fl* и *Na* (для аргона). Предложено считать ихъ нулевымъ (вертикальнымъ) рядомъ, съ котораго начинается система; но вѣдь если періодическую систему представить въ видѣ *винта*, то новые элементы и придутся между электро-отрицательными и—положительными, чѣмъ бы объяснялась ихъ индифферентность.

СПИСОКЪ

научныхъ работъ Академика

Николая Николаевича Бекетова.

1853—1903.

Указатель журналовъ.

Liebig's Annalen der Chemie (und Pharmacie).

Bulletin de la classe physico-mathématique de l'Académie Impériale des sciences de St. Pétersbourg.

Mélanges physiques et chimiques, tirés du Bulletin de l'Académie Impériale des sciences de St. Pétersbourg.

Mémoires de l'Académie Impériale des sciences de St. Pétersbourg.

Извѣстія Императорской Академіи Наукъ.

Bulletin de la société chimique de Paris.

Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.

Chemisches Centralblatt.

Comptes rendus de l'Académie des sciences de Paris.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie.

Журналъ Русскаго Химическаго, съ 1873 года Физико-Химическаго, Общества.

Протоколы Физико-химической секціи Общества опытныхъ Наукъ при Харьковскомъ Университетѣ; съ 1894 года: Труды Общества физико-химическихъ наукъ при Харьковскомъ Университетѣ.

Химическій журналъ Соколова и Энгельгардта.

Journal für praktische Chemie.



СПИСОКЪ

научныхъ работъ Академика Николая Николаевича Бекетова.

Составленъ Н. Валяшко.

1853. О нѣкоторыхъ новыхъ случаяхъ химическаго сочетанія и общія замѣчанія объ этихъ явленіяхъ. Диссертация. Петербургъ.
1854. Sur les phénomènes de copulation et les formules qui les expriment (Lu le 31 mars 1854). Bull. de l'Acad. de St. Pétersbourg T. XII, p. 369—378.—Mélanges phys. et chim. T. II, p. 94—106.—Journ. f. pr. Chem. LXII, 422.—Jahresb. 7, 374, (1854).
1859. О полученіи хлористаго бензоила. Bull. soc. chim. Paris, Séance du 11 Janvier 1859.—Ann. CIX, 256.—Chem. Centralb. 1859, 416.—Jahresb. 12, 312, (1859).
- Note sur l'action de l'hydrogène à différentes pressions sur quelques dissolutions métalliques. Compt. rend. XLVIII, 442.—Химич. Журн. Соколова и Энгельгардта I, 213.—Ann. CX, 312.—Journ. f. pr. Chem. LXXVIII, 315.—Chem. Centralb. 1859, 624.—Jahresb. 12, 66, (1859).
- О нѣкоторыхъ явленіяхъ возстановленія. Bull. soc. chim. Paris. Séance du 11 mars 1859, p. 22.—Химич. Журн. II, 24.—Repert. de chim. Avril 1859, 7 liv.—Ann. CX, 375.—Jahresb. 12, 131 и 196, (1859).
- Наблюденія надъ образованіемъ марганцовистой кислоты. Bull. soc. chim. Paris. Séance du 13 mai 1859.—Химич. Журн. II, 193.—Jahresb. 12, 179, (1859).

1864. Химическое изслѣдованіе Березовскихъ минеральныхъ водъ. Журн. Мин. Нар. Просв. 1864 г., (ч. 123), 873.
1865. Изслѣдованія надъ явленіями вытѣсненія однихъ элементовъ другими. Диссертація. Харьковъ.—Jahresb. 18, 12, (1865).—Zeitschr. f. Chem. 1865, 376.—Phil. Mag. [4], XXXI, 306.
- Чѣмъ мы грѣмся зимою. Развитіе и современное состояніе свѣтописи. Два популярныхъ чтенія. Харьковъ.
1869. Образование муравьиной кислоты изъ угольной. Ж. Р. Х. Общ. I, 33.
- Снарядъ для сгущенія газовъ Ж. Р. Х. Общ. I, 34.
- Объ атомности элементовъ. Труды отдѣленія химіи II съѣзда естествоиспытателей въ Москвѣ.—Ж. Р. Х. Общ. I, 235.
- О новомъ случаѣ образованія оксамида. Труды отдѣл. химіи II съѣзда естествоиспытателей въ Москвѣ.—Ж. Р. Х. Общ. I, 236.
- О состояніи атомовъ въ соединеніяхъ. Труды отдѣл. химіи II съѣзда естествоиспытателей въ Москвѣ. Ж. Р. Х. Общ. I, 242.
1870. О ціано-ціанидѣ. Ж. Р. Х. Общ. II, 275. Berl. Ber. III, 872.
1871. Атомность хлора и фтора. Труды отдѣл. химіи III съѣзда естествоиспытателей въ Кіевѣ. Ж. Р. Х. Общ. III, 249. Berl. Ber. IV, 933.
- съ Н. А. Чернаемъ. Наблюденія надъ диссоціаціей H_2Se и другихъ газовъ. Труды отдѣл. химіи III съѣзда естествоиспытателей въ Кіевѣ. Ж. Р. Х. Общ. III, 253.
1873. Рефератъ объ изслѣдованіи Пьерра и Пишо надъ температурами кипѣнія не смѣшивающихся жидкостей. Прот. Физ.-Хим. Секц. Общ. оп. н. при Харьк. Унив. 1873 г., 9.
- съ Н. А. Чернаемъ. О диссоціаціи сѣрнистаго, селенистаго и теллуристаго водородовъ. Прот. Ф. Х. Секц. О. оп. н. при Харьк. Ун. 1873 г., 10. Ж. Р. Ф. Х. Общ. VII, (2), 16, (1875).

1873. О полученіи водороднаго спектра пропусканіемъ тока черезъ палладіевы электроды въ струѣ водороднаго газа. Прот. Ф. Х. Секц. О. оп. н. при Харьк. Ун. 1873 г., 14.
— Демонстрація опыта Томсена надъ горѣніемъ кислорода въ водородѣ. Прот. Ф. Х. Секц. О. оп. н. при Харьк. Ун. 1873 г., 14.
— Объ огличіи элементовъ отъ сложныхъ соединеній. Прот. Ф. Х. Секц. О. оп. н. при Харьк. Ун. 1873 г., 26.— Ж. Р. Ф. Х. Общ. VII, (2), 13, (1875).
1874. Объ изслѣдованіи Гирна надъ прозрачностью пламени для свѣтовыхъ и тепловыхъ лучей. Прот. Ф. Х. Секціи О. оп. н. при Харьк. Ун. 1874 г., 1.
— О дѣйствіи водорода на растворъ азотнокислаго серебра Прот. Ф. Х. Секц. О. оп. н. при Харьк. Ун. 1874 г., 11.—Ж. Р. Ф. Х. Общ. VII, 34, (1875).—Berl. Ber. VII, 1795, (1874); VIII, 165, (1875).—Compt. rend. LXXIX, 1413.—Jahresb. 27, 290, (1874).
1875. О снарядахъ Менделѣева, употребляемыхъ для изученія законовъ сжимаемости газовъ (Рефератъ). Прот. Ф. Х. Секц. О. оп. н. при Харьк. Ун. 1875 г., 1.
— О химической энергіи нѣкоторыхъ источниковъ свѣта Прот. Ф. Х. Секц. О. оп. н. при Харьк. Ун. (Рефератъ) 1875 г., 7.
— О фотофонѣ Беляя. Прот. Ф. Х. Секц. О. оп. Н. при Харьк. Ун. (Рефератъ).
— О теплотѣ соединенія угля съ водородомъ. Прот. Ф. Х. Секц. О. оп. н. при Харьк. Ун. 1875 г., 8.
— О вліяніи вѣсовыхъ массъ на реакціи замѣщенія и двойного обмѣна. Ж. Р. Ф. Х. Общ. VII, 93.—Bull. soc. chem. 23, 305.
— О присоединеніи элементовъ воды къ синероду. Ж. Р. Ф. Х. Общ. VII, 99. Bull. soc. chim. 23, 452.
1876. О нагрѣваніи соляныхъ растворовъ водянымъ паромъ при температурѣ 100° до температуры выше 100°. Прот. Ф. Х. Секц. О. оп. н. при Харьк. Ун. 1876 г., 9.

1876. О дѣйствиі окиси серебра на іодистый калий въ отсутствіи воды. Прот. Ф. Х. Секц. О. оп. н. при Харьк. Ун. 1876 г., 10.
1877. Объ отношеніи числа частицъ въ единицѣ объема къ температурѣ плавленія элементовъ въ группѣ щелочныхъ металловъ, а также и къ твердости ихъ. Прот. Ф. Х. Секц. О. оп. н. при Харьк. Ун. 1877 г., 9.
1878. О растворимости окиси серебра въ водѣ. Прот. Ф. Х. Секц. О. оп. н. при Харьк. Ун. 1878 г., 13.
— О теплотѣ соединенія безводной окиси натрія съ первой частицею воды. Прот. Ф. Х. Секц. О. оп. н. при Харьк. Ун. 1878 г., 21.
1879. О теплотѣ соединенія окиси натрія съ водой и кислородомъ. Прот. Ф. Х. Секц. О. оп. н. при Харьк. Ун. 1879 г., 5.
— Объ опредѣленіи удѣльнаго вѣса пара по способу Мейера. Прот. Ф. Х. Секц. О. оп. н. при Харьк. Ун. 1879 г., 10.
— О дѣйствиі ангидрида угольной кислоты на безводную окись натрія. Прот. Ф. Х. Секц. О. оп. н. при Харьк. Ун. 1879 г., 18.
— Опредѣленіе теплоты водорода въ его сплавѣ съ палладіемъ. Ж. Р. Ф. Х. Общ. XI, 4—Прот. Ф. Х. Секц. О. оп. н. при Харьк. Ун. 1878 г.—Berl. Ber. XII, 686.—Bull. Soc. chim. [2], 31, 197,—Jahresb. 32, 91, (1879).
— Опредѣленіе теплоты гидратаціи безводной окиси натрія и объ отношеніи натрія къ вѣдкому нагру и водорода къ безводной окиси натрія. (Предвар. сообщ.). Ж. Р. Ф. Х. Общ. XI, 130.—Berl. Ber. XII, 856.—Jahresb. 32, 128.
— Разложеніе окиси натрія водородомъ и соединеніе окиси натрія съ углекислотою. Прот. Химич. Секціи VI съѣзда русскихъ естествоиспыт. и врачей. Ж. Р. Ф. Х. Общ. XII, (2), 7, (1880).—Berl. Ber. XIII, 2391, (1880).—Bull. Soc. chim. [2], 34, 328, (1880).—Jahresb. 33, 110, (1880).

1879. О возможности взаимной связи посредствомъ одноатомныхъ элементовъ. Прот. Химич. секціи VI съѣзда русск. естествоиспыт. и врачей. Ж. Р. Ф. Х. Общ. XII, [2], 23, (1880).
1880. Объясненіе процесса одновременнаго осажденія нѣсколькихъ металловъ при употребленіи электродовъ, представляющихъ сплавъ. Прот. Ф. Х. Секц. О. оп. н. при Харьк. Ун. 1880 г.
 - Опытное изслѣдованіе дѣйствія угольнаго ангидрида на сѣрнистый кальцій въ присутствіи воды и объ искусственомъ полученіи сѣры изъ гипса. Прот. Ф. Х. Секц. О. оп. н. при Харьк. Ун. 1880 г.
 - О добываніи сѣры изъ гипса. Отдѣльн. брошюра.
 - О соотношеніи между выдѣляющимся количествомъ теплоты и химическимъ средствомъ при явленіяхъ взаимнаго вытѣсненія галоидовъ. Прот. Ф. Х. Секц. О. оп. н. при Харьк. Ун. 1880 г.
 - Опытныя изслѣдованія по вопросу о взаимномъ вытѣсненіи галоидовъ въ соляхъ и объ отношеніи этого явленія къ явленіямъ диссоціаціи. Прот. Ф. Х. Секц. О. оп. н. при Харьк. Ун. 1880 г.
 - Динамическая сторона химическихъ явленій. Ж. Р. Ф. Х. Общ. XII, 1. Отдѣльн. брошюра.—Харьковъ, 1886 г.
1881. Къ вопросу о взаимномъ вытѣсненіи галоидовъ. Ж. Р. Ф. Х. Общ. XIII, 44.—Berl. Ber. XIV, II, 2052.—Jahresb. 34, 14.
 - Объ окиси калия (предварит. сообщеніе) Ж. Р. Ф. Х. Общ. XIII, 394.—Berl. Ber. XIV, II, 2058.—Bull. Soc. chim. [2], 37, 491.—Jahresb. 34, 204; 35, 263 (1882).
 - О дѣйствіи металлическаго калия на жѣдкое кали (предварит. сообщеніе). Прот. Ф. Х. Секц. О. оп. н. при Харьк. Ун. 1881 г., 1.
 - О содержаніи цинка въ водѣ харьковскихъ домовыхъ водопроводовъ. Прот. Ф. Х. Секц. О. оп. н. при Харьк. Ун. 1881 г., 18.
 - О взаимномъ вытѣсненіи металловъ. Прот. Ф. Х. Секц. О. оп. н. при Харьк. Ун. 1881 г., 19.

1881. О приготовленіи и нѣкоторыхъ свойствахъ безводной окиси калия. Прот. Ф. Х. Секц. О. оп. н. при Харьк. Ун. 1881 г., 22.
 - О дѣйствии окиси углерода на безводную окись натрія. Прот. Ф. Х. Секц. О. оп. н. при Харьк. Ун. 1881 г., 38.
 - О новомъ приборѣ для анализа газовъ. Прот. Ф. Х. Секц. О. оп. н. при Харьк. Ун. 1881 г., 42.
 - Recherches sur la formation et les propriétés de l'oxyde de sodium anhydre. Mémoires de l'Academie de St.-Pétersbourg. VII-e Serie, T. XXX, № 2, 1—16.
1882. Дополненіе къ химической исторіи соединений литія. Прот. Ф. Х. Секц. О. оп. н. при Харьк. Ун. 1882 г., 15.
 - Объ элементахъ. Прот. Ф. Х. Секц. О. оп. н. при Харьк. Ун. 1882 г., 32.
1883. Объ измѣненіи объема при образованіи металлическихъ окисей. Прот. Ф. Х. Секц. О. оп. н. при Харьк. Ун. 1883 г., 11.
 - Объ окисяхъ щелочныхъ металловъ. Прот. Ф. Х. Секц. О. оп. н. при Харьк. Ун. 1883 г., 22.
 - Къ вопросу о предѣлѣ вытѣсненія металловъ. Ж. Р. Ф. Х. Общ. XV, 57.—Berl. Ber. XVI, I, 775.—Bull. Soc. chim. [2], 40, 71.—Jahresb. 36, 12.
 - Изслѣдованіе образованія и свойства безводной окиси натрія. Ж. Р. Ф. Х. Общ. XV, 277.—Berl. Ber. XVI, II, 1854.—Jahresb. 36, 345.
 - Объ окиси литія. Прот. химич. секціи VII съѣзда русскихъ естествоиспыт. и врачей. Ж. Р. Ф. Х. Общ. XV, (2), 374.—Bull. Soc. chim. [2], 41, 311, Jahresb. 37, 210 (1884).
 - Объ отношеніи температуры диссоціаціи къ теплотѣ образованія и относительному вѣсу соединенныхъ атомовъ. Прот. химич. секціи VII съѣзда русскихъ естествоиспыт. и врачей. Ж. Р. Ф. Х. Общ. XV, (2), 383.—Bull. Soc. chim. [2], 41, 317.
1884. О растворахъ вообще. Прот. Ф. Х. Секц. О. оп. н. при Харьк. Ун. 1884 г., 6.

1884. Термохимическія изслѣдованія соединеній рубидія. Прот. Ф. Х. Секц. О. оп. н. при Харьк. Ун. 1884 г., 40.
1885. О полученіи металлическаго рубидія. Прот. Ф. Х. Секц. О. оп. н. при Харьк. Ун. 1885 г., 4.
- О вліяніи воды на явленія окисленія и горѣнія. Прот. Ф. Х. Секц. О. оп. н. при Харьк. Ун. 1885 г., 75 и 80.
- Объ аммоніи. Прот. Ф. Х. Секц. О. оп. н. при Харьк. Ун. 1885 г., 81.
1886. О вліяніи постороннихъ газовъ на взрывчатыя газовыя смѣси. Прот. Ф. Х. Секц. О. оп. н. при Харьк. Ун. 1886 г., 1.
- Памяти Александра Михайловича Бутлерова. Прот. Ф. Х. Секц. О. оп. н. при Харьк. Ун. 1886 г., 15.
- О германіи—новомъ элементѣ, открытомъ Винклеромъ. (Рефератъ). Прот. Ф. Х. Секц. О. оп. н. при Харьк. Ун. 1886 г., 51.
- О фторѣ въ свободномъ состояніи. (Рефератъ). Прот. Ф. Х. Секц. О. оп. н. при Харьк. Ун. 1886 г., 51.
1887. Объ измѣненіи объема при образованіи металлическихъ окисей. Ж. Р. Ф. Х. Общ. XIX, 57.—Berl. Ber. XX, III, 189.—Chem. Centralb. 1887, 449.—Jahresb. 40, 80.
- Къ вопросу о теплотѣ замѣщенія однихъ элементовъ другими. Прот. Ф. Х. Секц. О. оп. н. при Харьков. Ун. 1887 г., 2.
- Объ избирательномъ химическомъ сродствѣ. Прот. Ф. Х. Секц. О. оп. н. при Харьков. Ун. 1887 г., 12.—Ж. Р. Ф. Х. Общ. XX, 525, (1888).
- О нѣкоторыхъ свойствахъ металлическаго рубидія. Прот. Ф. Х. Секц. О. оп. н. при Харьк. Ун. 1887 г., 15.
1888. О полученіи металлическаго рубидія и о теплотѣ его окисленія и гидратаціи. Ж. Р. Ф. Х. Общ. XX, 363.—Berl. Ber. XXI, III, 424.—Jahresb. 41, 363.
- Recherches sur l'énergie de combinaison. Les oxydes de potassium et de lithium. Bull. de l'Acad. de St. Pétersbourg.

- XXXII, 186—193.—Mélanges phys. et chim. T. XII, 743—754.—Jahresb. 41, 323.
1889. Étude sur l'énergie de combinaison du rubidium, premier article, la préparation du métal. Bull. de l'Acad. de St. Pétersbourg XXXIII (Nouvelle série I), 117.—Mélanges phys. et chim. XIII, 25—26.
- Sur l'énergie de l'oxydation du rubidium (2^{me} article). Bull. de l'Acad. de St. Pétersbourg. XXXIII (N. sér. I), 173.—Mélanges phys. et chim. XIII, 67—69.—Jahresb. 42, 238.
- О теоріи диссоціаціи электролитовъ Аррениуса. Прот. Физ. Хим. Коммиссіи Имп. Общ. любителей естествознанія и проч. 1889 г., 28 сент.—Ж. Р. Ф. Х. Общ. XXI, (2), 175.
- съ А. Д. Чириковымъ. О возстановленіи кремнезема магніемъ съ образованіемъ кремнистаго магнія. Ж. Р. Ф. Х. Общ. XXI, 88.
1890. О возстановленіи магніемъ окисей литія, натрія, калия, рубидія и цезія (по поводу ст. Винклера). Ж. Р. Ф. Х. Общ. XXII, 75.
- Нѣкоторыя физическія данныя о цезіи. Ж. Р. Ф. Х. Общ. XXII, 364.
- Sur la réduction du césium. Bull. de l'Acad. de St. Pétersbourg XXXIV (N. sér. II), 169.—Mélanges phys. et chim. XIII, 163—164.
- Des propriétés physico-chimiques du césium et son hydrate. Bull. de l'Acad. de St. Pétersbourg. XXXIV (N. sér. II) 171.—Mélanges phys. et chim. XIII, 165—166.
- Expériences sur l'influence de la vapeur d'eau et de différents de gaz sur la combustion d'un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène. Bull. de l'Acad. de St. Pétersbourg XXXIV (N. sér. II), 175—Mélanges phys. et chim. XIII, 169—171.
- Основныя начала термохиміи. 4 лекціи. Москва.
1891. Note sur la chaleur de combinaison du brome et de l'iode avec le magnésium. Bull. de l'Acad. de St. Pétersbourg.

- XXXIV (N. sér. II), 291.—Mélanges phys. et chim. XIII, 219—220.
1891. О теплотѣ растворенія безводныхъ бромистаго и іодистаго литія. Ж. Р. Ф. Х. Общ. XXIII, 261.
1892. Détermination thermochimique de l'action du césium métallique et de son oxyde anhydre sur l'eau. Bull. de l'Acad. de St. Pétersbourg. XXXV (N. sér. III) 541—544. Mélanges phys. et chim. XIII, 259—262.—Jahresb. 1894, 560.
1893. De l'action de l'hydrogène sur l'oxyde de césium anhydre. Bull. de l'Acad. de St. Pétersbourg. XXXVI (N. sér. IV), 247—249.—Mélanges phys. et chim. XIII, 325—327.—Jahresb. 1894, 561.
- De quelques propriétés physico-chimiques de sels haloïdes du césium. Bull. de l'Acad. de St. Pétersbourg. XXXVI, (N. sér. IV), 197—199.—Mélanges phys. et chim. XIII. 321—323.—Jahresb. 1894, 562.
- О дѣйствиі водорода на безводную окись цезія. Ж. Р. Ф. Х. Общ. XXV, 433.
1894. Химическая энергія въ природѣ. Дневникъ IX Съѣзда русскихъ естествоиспыт. и врачей.
- съ А. А. Щербачевымъ. О новомъ способѣ приготовленія щелочныхъ металловъ. Изв. Имп. Акад. наукъ (V серия) Т. I, № 1, 61—63.—Jahresb. 1894, 559.
- Объ одной изъ вѣроятныхъ причинъ возрастанія молекулярной электропроводности по мѣрѣ разжиженія соляныхъ растворовъ. Ж. Р. Ф. Х. Общ. XXVI, 65.
- Памяти А. П. Эльтекова. Ж. Р. Ф. Х. Общ. XXVI, 385.
- О значеніи атомныхъ и молекулярныхъ объемовъ жидкихъ и твердыхъ тѣлъ. Труды О. Ф. Х. наукъ при Харьк. Ун. 1894 г., 23.
- съ А. А. Щербачевымъ. О новомъ способѣ приготовленія металлическаго цезія. Ж. Р. Ф. Х. Общ. XXVI, 145.
- Физическая химія и Русское Химическое Общество. Ж. Р. Ф. Х. Общ. XXVI, приложеніе, стр. 16.

1895. Памяти Пастера. Ж. Р. Ф. Х. Общ. XXVII, 436.
1896. Объ измѣненіи объема при образованіи іодистаго серебра изъ элементовъ. Ж. Р. Ф. Х. Общ. XXVIII, 212.—Bull. soc. chim. 16, (3 sér.), 1498.
 - Изслѣдованіе измѣненія объема при образованіи іодистаго серебра изъ элементовъ и удѣльный вѣсъ жидкаго іода. Изв. Имп. Акад. Наукъ, Т. IV, № 4, апрѣль.
1897. Объ окисяхъ и перекисяхъ щелочныхъ металовъ. Ж. Р. Ф. Х. Общ. XXIX, 74.
 - О непосредственномъ окисленіи металлическаго калия. Ж. Р. Ф. Х. Общ. XXIX, 143.
 - Памяти А. А. Щербачева. Ж. Р. Ф. Х. Общ. XXIX, 350.
1898. Прямое опредѣленіе теплотъ образованія галоидныхъ соединений. Бромистый алюминій. Ж. Р. Ф. Х. Общ. XXX, 874.—Изв. Имп. Акад. Наукъ Т. X, № 1 (1899 г. январь)
 - Атмосфера земли во времени. Проток. засѣданій секц. химіи X Съѣзда русскихъ естествоиспыт. и врачей въ Кіевѣ. Ж. Р. Ф. Х. Общ. XXX, (2), 218.
1899. Памяти М. Д. Львова. Ж. Р. Ф. Х. Общ. XXXI, 395.
 - Опредѣленіе теплотъ соединений галоидовъ съ металлами прямымъ путемъ. Ж. Р. Ф. Х. Общ. XXXI, 399.
 - О сплавленіи изоморфныхъ и неизоморфныхъ солей. Заключеніе по поводу сообщенія г. Курнакова. Ж. Р. Ф. Х. Общ. XXXI, 976.
1901. Исторія Химической Лабораторіи при Академіи Наукъ. Ломоносовскій сборникъ. Москва 1901 г., стр. 33.
 - Воспоминанія химика о прожитомъ наукою въ XIX столѣтіи. Ж. Р. Ф. Х. Общ. XXXIII, 163.
1902. О физическихъ наукахъ. Прот. засѣд. секціи химіи XI Съѣзда естествоиспыт. и врачей въ Петербургѣ. Ж. Р. Ф. Х. Общ. XXXIV (2), 16.
 - О періодической системѣ Д. И. Менделѣева по отношенію къ новымъ газамъ. Ж. Р. Ф. Х. Общ. XXXIV, 432.

1902. О значеніи періодической системы Д. И. Менделѣева. Научн. обзор. 1902, II.
- Къ вопросу о направленіи двойного обмѣна при сплавленіи солей. Труды О. Ф. Х. наукъ при Харьк. Ун. 1902 г., 17.
1903. О химической энергіи въ связи съ явленіями, представляемыми радіемъ. Ж. Р. Ф. Х. Общ. XXXV, 189.
- О взаимномъ обмѣнѣ галоидныхъ солей въ расплавленномъ состояніи. Изв. Имп. Акад. Наукъ Т. XVIII, № 5.