

ИЗСЛѢДОВАНІЯ

НАДЪ

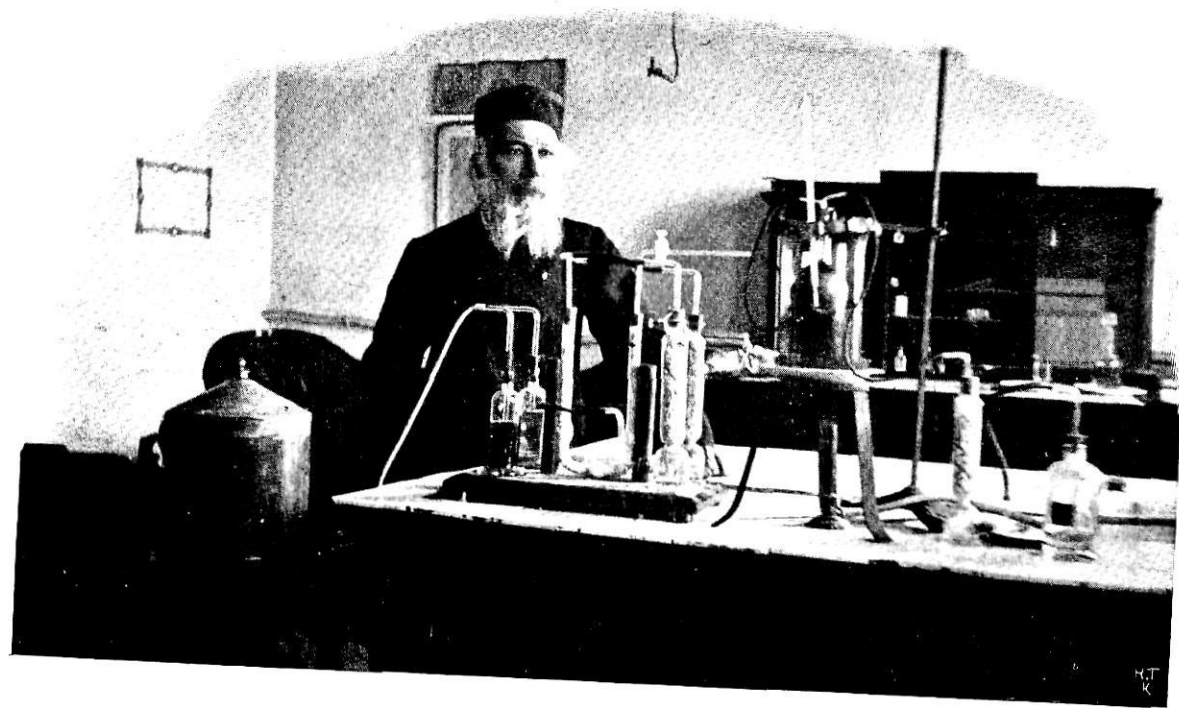
ЯВЛЕНІЯМИ ВЫТЪСНЕНІЯ

ОДНИХЪ ЭЛЕМЕНТОВЪ ДРУГИМИ

ПРОФЕССОРА

Н. Н. БЕКЕТОВА.

По изданію 1865 года.



Тип. А. Дарго.

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

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 явленій 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 явленій скорѣе всего можетъ привести на общія начала для объясненія химическихъ явленій. Убѣжденный въ этомъ, я обратился къ изслѣдованію явленій 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 спеціальной 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 трубкѣ (см. рисунокъ 1 на таблицѣ) помѣщаютъ отдѣльно другъ отъ друга — металлическій растворъ, кислоту и очищенный цинкъ и запаиваютъ открытый конецъ трубкѣ; 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 нагреваніи 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 положительные 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.

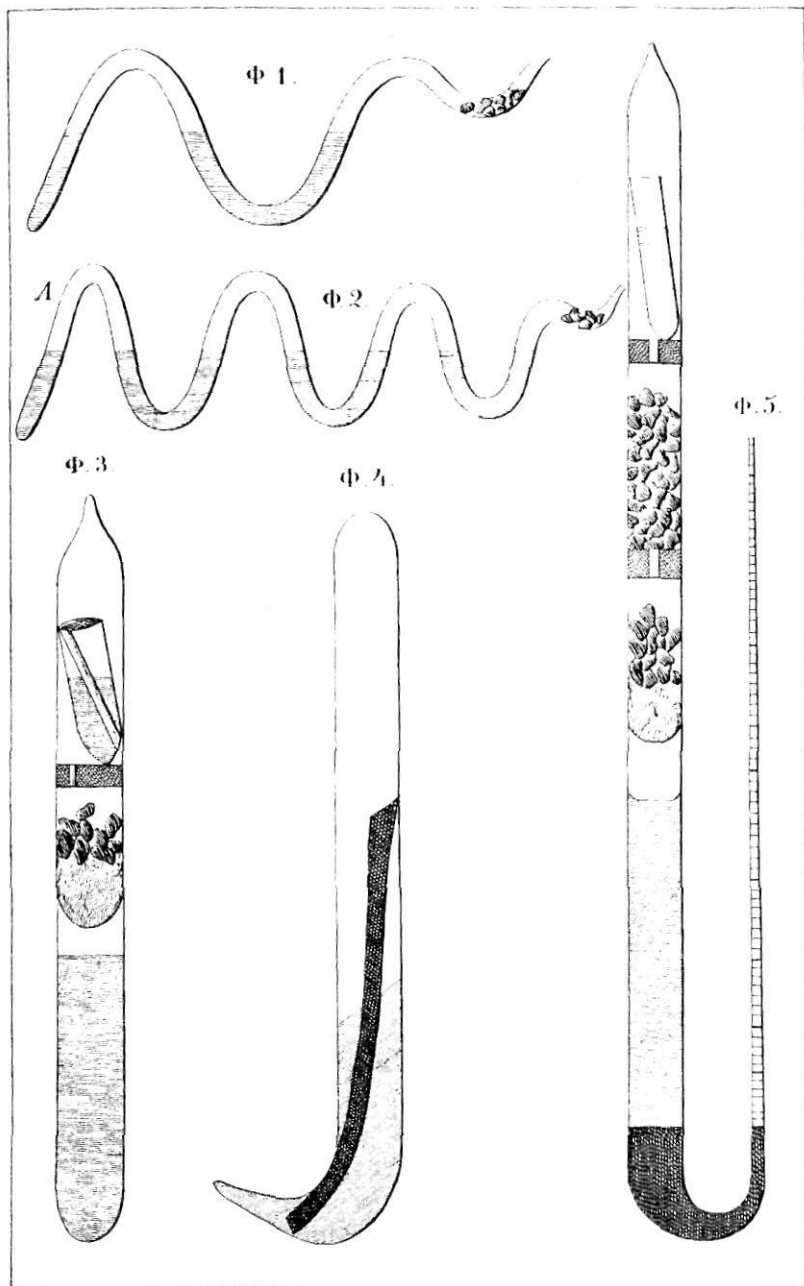
Платина, какъ извѣстно, имѣетъ способность вызывать соединеніе водорода, кислорода и нѣкоторыхъ другихъ газовъ между собою, что отчасти зависитъ отъ стущенія на ея поверхности

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 всемъ 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 убѣдившись 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 ея

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 болѣею 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 влияніе 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 зависимостью: 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 тѣлъ, опредѣляясь вѣсомъ и числомъ частицъ въ извѣстномъ объемѣ, не выражаетъ однако вполне механическаго строенія тѣлъ, 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 вѣсомъ 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. Тома—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: Вилліамсонъ¹⁾ 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 натрия; Каронъ получилъ кальцій, нагревая его хлористое соединение съ нагрѣемъ; *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 болѣйшій. 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 сѣрнокислаго 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 сѣрнокислаго—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, ргуть и т. п., а *Fe*, *Ni*, *Co*, *Zn* и *Cd* могутъ быть возстановлены только непосредственно глиниемъ, — это тѣмъ болѣе мнѣ кажется вѣроятнымъ, что глиній 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 глинія. 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 нагревалъ 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 свинцемъ. 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 свинцемъ 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 бѣольшую 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 сопротивленія, 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 соединеній (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 соединеній свинца и серебра въ два съ половиною раза болѣе объема самыхъ металловъ; частички платины еще болѣе удаляются, вступая въ соединеніе, напр., объемъ одноклористой 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 паєвъ.

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 занимають 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 разложеньяхъ, какъ это было давно высказано Бертолетомъ.

По этимъ двумъ ученымъ, двойныя разложенья совершаются въ сторону большей нерастворимости и большей плотности; теперь, по моему мнѣнію, 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 условіе можно считать причиною двухъ другихъ. Дѣйствительно, образованіе нерастворимыхъ соединеній объясняется уплотненіемъ соединеній во время двойного разложенія, а самое уплотненіе это можно считать слѣдствіемъ болѣе выгодныхъ условій взаимнаго притяженія частицъ отъ расположенія ихъ по правилу равенства паевъ.

В. Вліяніе условія равенства паевъ на вытѣсненіе однихъ элементовъ другими.

Если стремленіе элементовъ соединиться въ разныхъ массахъ имѣетъ вліяніе на относительную прочность соединеній и особенно оказываетъ свое вліяніе на двойныя разложенья, то понятно, что оно не можетъ остаться безъ вліянія на вытѣсненіе однихъ элементовъ другими. Изъ ряда соединеній одного и того же металла тѣ, которые болѣе удовлетворяютъ условію равенства паевъ, должны труднѣе подвергаться вытѣсненію, какъ соединенія самыя прочныя, и наоборотъ; а съ другой стороны, и дѣйствіе 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 соединеніе. Возможны случаи, гдѣ вліяніе этого условія, особенно если оно дѣйствуетъ вдвойнѣ, способствуя разложенію существующаго и образованію новаго соединенія, препятствуетъ выдѣленію и даже извращаетъ его (впрочемъ, это бываетъ преимущественно для металловъ, близкихъ по удѣльному вѣсу,—или требуетъ высокой температуры).—Такъ напр., извѣстно, что окись глини не возстановляется калиемъ и натріемъ, хлористое соединеніе, 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 вѣсѣхъ 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 огнестойкія.

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 огнестойкія 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 глинемъ,* магнезіемъ, кальціемъ и др., однимъ словомъ—изъ вѣсѣхъ 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 теплосмкость *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, распредѣлены 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 распредѣленіи 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-

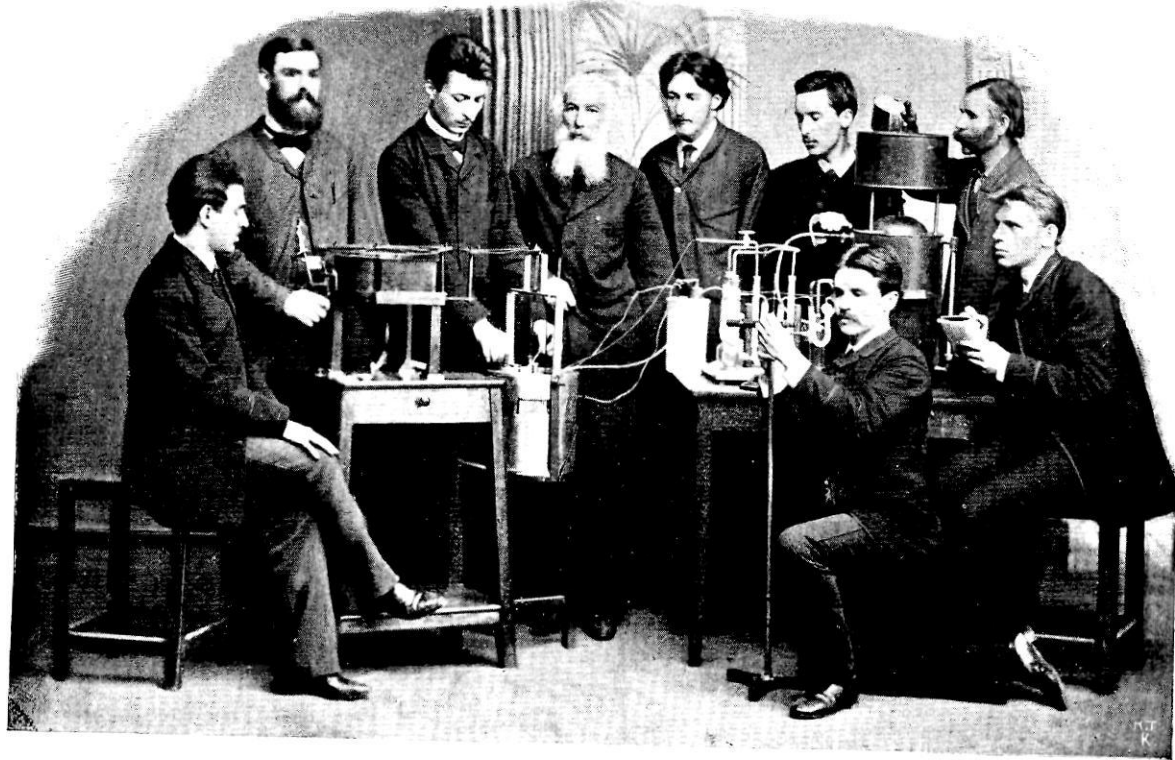
въ прикосновеніе, вслѣдствіе общаго свойства притяженія, теряютъ (т. е. взаимно уничтожаютъ) свое первоначальное движеніе и, слѣдовательно, приходятъ уже въ то сравнительно покойное состояніе, которое онѣ имѣютъ въ соединеніи, отъ чего и образуютъ между собою *прочное соединеніе* ¹⁾, которое не можетъ 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 сблизжаетъ 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 направленныя 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 самаго 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 коэффициенту 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 коэффициентъ 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 галлоидной 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 галлоидной 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 поглощающейся (—) 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.