

О взаимномъ обмѣнѣ галогидныхъ солей въ расплавленномъ состояніи.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

МЕТОДЪ.

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

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

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

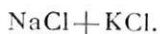
1) J. für Pr. Ch. m. 25. 1882, стр. 1—19.

2) Ж. Рус. Ф.-Х. Об., XV, 65.

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

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

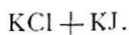
I.



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

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

II.



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

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

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

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

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

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

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

Какія же возможны объясненія этихъ замѣченныхъ явленій?

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

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

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

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

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

III.

Li , Na , Cl , J .

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

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

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

IV.

Li, K, Cl, J.

1 гр. молекула въ 180 гр. мол. воды.

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

Предпослѣднее число даетъ 1⁰/₀ (LiJ + KCl)

V.

Li, Cs, Cl, J.

1 гр. молек. въ 340 гр. молек. воды

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

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

VI.

Na, K, Cl, J.

1 гр. молек. въ 150 гр. молек. H₂O.

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

Послѣднее число даетъ 22⁰/₀ (NaJ KCl).

VII.

Na, Cs, Cl, J.

1 гр. молек. въ 340 гр. молек. воды.

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

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

VIII.

K, Cs, Cl, J.

1 гр. молек. въ 460 гр. молек. воды.

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

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

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

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

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

IX.

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

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

19-го Марта 1903 года.

Изъ письма Н. Н. Бекетова

на имя Предсѣдателя Общества физико-химическихъ наукъ

18 Ноября 1903 года.

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

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

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

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

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

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

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

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

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