

ОПЫТЪ

ИЗСЛѢДОВАНІЯ РЕАКЦІИ ВЗАИМНАГО ОБМѢНА

ВЪ ОТСУТСТВИИ ВОДЫ.

---

104

ноя 1950

7-НОЯ 2002

ОПЫТЪ  
 ИЗСЛѢДОВАНІЯ РЕАКЦІИ ВЗАИМНАГО ОБМѢНА  
 ВЪ ОТСУТСТВІИ ВОДЫ

Г. ГУСТАВСОНА.

ДИССЕРТАЦІЯ,

представленная въ физико-математическій факультетъ Императорскаго С.-Петербургскаго Университета для получения степени магистра химіи.

2-1365

Переучет  
1866 г.



С.-ПЕТЕРБУРГЪ.  
Тип. В. ДЕМАГОВА. Новый пер., д. № 7.  
1873.



Харк. Мед. Інституту  
НАУКОВА БІБЛОТЕКА

401

7 - НОЯ 2002

По определению Физико-математического факультета печатать дозволяется  
10-го сентября 1873 года.

Испр. должн. Декана *И. Сомовъ.*

Цѣль предлагаемой работы—доказать необходимость и возможность систематическаго изученія реакцій взаимнаго обмѣна, въ отсутствіи воды. Въ введеніи, для доказательства необходимости изученія реакцій обмѣна въ отсутствіи воды, сдѣланъ обзоръ главнѣйшихъ работъ, результаты которыхъ сводятся къ тому, что вода, для большинства солей, есть растворитель далеко не индифферентный. Для доказательства же возможности систематическаго изученія реакцій обмѣна въ отсутствіи воды, я привожу собственные опыты, предполагая въ будущемъ значительно ихъ расширить.

6 Сентября  
1873 года.

НАУКОВА БИБЛИОТЕКА

## ВВЕДЕНІЕ.

---

Извѣстно, что Бертолле, въ то время, когда онъ писалъ „Опытъ химической статикѣ“, не выдѣлялъ растворовъ изъ общаго ряда химическихъ соединеній; поэтому онъ долженъ былъ распростра- нить установленные имъ законы, между прочимъ и законъ массъ, также и на водяные растворы солей. Слѣдовательно онъ долженъ былъ принять, что соли въ водяныхъ растворахъ частію разло- жены на кислоту и щелочъ. Бертолле и принимаетъ это, но ого- варивается, что степень этого разложенія совершенно ничтожна, такъ какъ средство воды къ основаніямъ и кислотамъ обыкновенно весьма слабо сравнительно съ средствомъ оснований и кислотъ между собою<sup>1)</sup>. Но если дѣйствіе воды на составныя части соеди- ненія весьма различно, и если притомъ средство составныхъ частей соединенія другъ къ другу не велико, то химическое дѣйствіе воды въ состояніи произвести значительныя измѣненія. Эти измѣ- ненія, производимыя водою на нѣкоторыя соли, и рассмотрѣны Бертолле въ особой главѣ его статикъ: „de l'action des dissolvants.“

Во время Бертолле было извѣстно немного случаевъ разложе-

---

<sup>1)</sup> Вотъ собственныя слова Бертолле объ этомъ: L'action de l'eau sur les acides et sur les alcalis est ordinairement si faible, relativement à la force qui produit leur combinaison mutuelle, qu'elle doit être entièrement négligée, quoique dans la réalité la tendance mutuelle à la combinaison soit affaiblie de toute la force par laquelle chaque partie élémentaire est retenue par un dissolvant, moins celle qu'il conserve pour tenir en dissolution la combinaison formée». (Essai de statique chim. I, 389).

нія солей водою. Онъ приводитъ разложеніе сѣрнортутной соли избыткомъ воды, причѣмъ образуются основныя сѣрнортутныя соли, и превращеніе кислой сѣрнокалиевой соли въ среднюю послѣ многихъ кристаллизацій. Онъ упоминаетъ также о разложеніи водою кислой фосфорноизвестковой соли, но это наблюденіе не можетъ считаться точнымъ <sup>1)</sup>. Такимъ образомъ, хотя Бертолле теоретически принималъ возможность разложенія солей водою, практически онъ могъ доказать это только на немногихъ примѣрахъ. Этимъ объясняется та сдержанность, съ которою Бертолле проводитъ свое ученіе о дѣйствіи массъ, какъ скоро оно касается до дѣйствія массы воды на растворенную въ ней соль.

Немного позже стало извѣстно нѣсколько примѣровъ разложенія солей водою. Такъ, кромѣ разложенія водою двойной углекислотнокалиевой соли, которое было замѣчено Гаусманомъ <sup>2)</sup> и Прутомъ <sup>3)</sup>, въ самомъ началѣ нынѣшняго столѣтія, Берцелиусомъ <sup>4)</sup> было указано на распаденіе, при дѣйствіи воды, двойной соли сѣрнокислаго натра и хлористаго марганца, полученной изъ остатковъ отъ добыванія хлора и описанной Вильсономъ, Берцелиусомъ же было указано на разложеніе сѣрнооливковой соли при промываніи ея водою <sup>5)</sup>. Врунцятелли <sup>6)</sup> наблюдалъ разложеніе сѣрнортутной соли при кипяченіи ея съ водою. Онъ предлагаетъ этимъ способомъ получать окисъ ртути.

Въ 1811 году Гелюссакъ и Тецаръ представили свои изслѣдованія о дѣйствіи паровъ воды на накаленную смѣсь поваренной соли и кремневои кислоты <sup>7)</sup>. При этихъ условіяхъ поваренная соль разлагается на хлористый водородъ, выделяющійся съ парами воды, и на ѣдкій натръ, дающій съ кремневою кислотою кремневатую соль. Тѣ же изслѣдователи показали, что углебариевая соль и мраморъ также разлагаются при накаливаніи и пропусканіи надъ ними водянаго пара. Эти факты Гелюссакъ и Тецаръ интерпретировали въ смыслѣ сильнаго сродства воды къ кислотамъ и основаніямъ при высокой температурѣ. Позднѣе, Дэ-

ви <sup>1)</sup> наблюдали выдѣленіе хлористаго водорода при нагреваніи на влажномъ воздухѣ хлористаго желѣза и хлористаго марганца.

Въ началѣ нынѣшняго столѣтія анализы минеральныхъ водъ были предметомъ многихъ изслѣдованій. Составомъ минеральныхъ водъ интересовались не только съ практической стороны, какъ теперь, но преимущественно съ теоретической. Въ то время и были поставлены, если не разрѣшены окончательно, вопросы, занимающіе и до сихъ поръ химиковъ, напр. о растворимости данной соли въ присутствіи другой, о двойныхъ соляхъ и проч. Интересовались тогда также тѣмъ фактомъ, что въ минеральныхъ водахъ заключаются элементы солей, дающихъ при обыкновенныхъ условіяхъ осадки, которые въ минеральныхъ водахъ не появляются, хотя для растворенія ихъ, по расчету, воды недостаточно. Брандесъ <sup>2)</sup> старался рѣшить вопросъ о появленіи осадковъ въ минеральныхъ водахъ допущеніемъ того, что большія количества воды ослабляютъ и наконецъ уничтожаютъ химическое прижатіе, т. е. онъ допускалъ разлагающее дѣйствіе воды на соли, въ ней растворенныя. Для этого онъ дѣлалъ опыты съ цѣлью опредѣлить границу разжиженія, при которой реакціи обѣихъ, выражающихся въ появленіи осадковъ, прекращаются, и рѣшить при этомъ, наступаетъ ли этотъ предѣлъ еще тогда, когда воды недостаточно для растворенія могущихъ образоваться осадковъ. Онъ изслѣдовалъ въ этомъ отношеніи угленатровую и сѣрномагнезійальную соль, угленатровую соль и хлористый кальцій, хлористый кальцій и сѣрномагнезійальную соль, и наконецъ угленатровую соль и хлористый барій. Брандесъ нашелъ, что вообще появленія осадковъ не происходитъ при употребленіи растворовъ, хотя и сильно разбавленныхъ, но количество воды въ которыхъ всетаки недостаточно для растворенія этихъ осадковъ. Вывода его были частію опровергнуты Берцелиусомъ <sup>3)</sup>. Такъ напримѣръ, непоявленіе осадка гипса при раствореніи  $\frac{7}{10}$  частей хлористаго кальція и  $\frac{7}{10}$  ч. сѣрномагнезійовой соли въ 200 частяхъ воды, Берцелиусъ объяснилъ тѣмъ, что двойное разложеніе въ данномъ случаѣ было не полное и гипса образовалось столько, что онъ могъ оставаться раствореннымъ. Берцелиусъ говоритъ: при двойныхъ разложеніяхъ, по Бер-

<sup>1)</sup> Essai de statique chim. I, 357.

<sup>2)</sup> (Scher. I. 4, 576.). Schweiger's Beiträge 9, 1.

<sup>3)</sup> (N. Gehlen, Journal für Chim. u. Phys. 3, 560), Schweigers Beiträge 9, 1.

<sup>4)</sup> Schweigers Beiträge. 11, 208.

<sup>5)</sup> Schw. 6, 297.

<sup>6)</sup> Schw. 5, 288.

<sup>7)</sup> Recherches Phys. Chim. 2, 180.

<sup>1)</sup> Schweiger's Beiträge 10, 539.

<sup>2)</sup> Schweigers Journal f. Chemie u. Phys. 43, 152.

<sup>3)</sup> Berzelius's Jahresbericht 1827.

тогда, происходить четыре соли и разложение идет до тех поръ, пока не установится равновѣсїе: если равновѣсїе наступило раньше, чѣмъ растворяющая жидкость пересытилась какою-либо солью, то понятно, что ничего не выдѣляется. По мнѣнію Берцелиуса это и имѣетъ мѣсто въ послѣднемъ случаѣ. Врандсъ же, при вычисленїи количества могущаго образоваться гипса, исходилъ изъ того предположенія, что обменъ между сѣрномagneзїальной солью и хлористымъ кальціемъ будетъ полный. При этомъ Берцелиусъ высказался вообще противъ того мнѣнія, что избытокъ воды ослабляетъ средство составныхъ частей соли. На растворы онъ смотрѣлъ какъ на механическое распредѣленіе частицъ раствореннаго вещества между частицами растворителя; избытокъ воды только уменьшаетъ энергію дѣйствїя раствореннаго вещества, вслѣдствїе разжиженія, но не разлагаетъ самое вещество.

При послѣдующемъ развитїи химїи, открытіе многочисленныхъ фактовъ, доказывавшихъ разложение преимущественно основныхъ солей водою, при дѣйствїи избытка воды и при кипяченїи съ нею, подготовили почву для обширной работы Розе о дѣйствїи воды на соли <sup>1)</sup>. Розе, исходя изъ закона массъ Вертолла, поставилъ себѣ задачу показать разложение опредѣленныхъ химическихъ соединенїй, при дѣйствїи большого количества веществъ, имѣющихъ слабое средство къ составнымъ частямъ взятыхъ соединенїй. Для этого онъ выбралъ дѣйствїе воды на соли преимущественно такихъ слабыхъ кислотъ, какъ углекислота и борная кислота. Привода въ первой своей статьѣ извѣстные уже примѣры разложенія солей водою, онъ останавливается на разложенїи водою, при кристаллизаціи, кислыхъ и двойныхъ солей. Такъ, при кристаллизаціи разлагается двойная углекислая соль кали и натра и двойная сѣрнокислая соль тѣхъ же основанїй. Это разложение двойныхъ солей особенно легко происходить въ томъ случаѣ, если соли, входящїя въ составъ ихъ, обладаютъ весьма различною растворимостью, какъ напр. въ глауберитѣ (двойная сѣрнокислая соль извести и натра), геллоситѣ (двойная углекислая соль натра и извести) и потассо-гипситѣ (двойная сѣрнокислая соль кали и извести). Весьма замѣчательнъ фактъ, открытый Розе по поводу разложенія водою этихъ двойныхъ солей. Онъ показалъ, что вода разлагаетъ ихъ легко, только послѣ удаленія изъ нихъ кристаллизаціонной воды посредствомъ прока-

ливанїа. Кристаллизаціонная вода служитъ для этихъ солей какъ бы вѣномъ, связывающимъ составныя части ихъ. Далѣе, какъ примѣръ разложенія двойныхъ солей водою, Розе приводитъ разложение квасцовъ при диффузїи <sup>1)</sup>. При условїяхъ диффузїи конечно соединены обстоятельства, благоприятствующія разложенїю солей водою, такъ какъ небольшїя количества раствора солей приходятъ мало по малу въ соприкосновенїе съ массою воды. Кромѣ этихъ примѣровъ Розе обращаетъ вниманїе на то, что и въ природѣ и въ химической практикѣ часто замѣчаются двойныя соединенїя, содержащїя на большое количество нерастворимаго соединенїя относительно малое количество растворимаго, которое всетаки составляетъ существенную составную часть двойнаго соединенїя. Но большїмъ количествомъ воды растворимое соединенїе можетъ быть удалено. Такъ нерастворимыя фосфорныя соли соединяются съ небольшими количествами хлористыхъ металловъ, какъ напр. хлористаго кальція, хлористаго свинца и проч. Подобныя соединенїя встрѣчаются и въ природѣ, напр. апатитъ, содалитъ, позеанъ, гаюинъ. Всѣ эти минералы могутъ быть *разложены* водою, такъ какъ ею извлекаются существенныя составныя части соединенїя. Еще лучше можно прослѣдить разлагающее дѣйствїе воды, если брать для изслѣдованія соли съ не-энергическими кислотами или не-энергическими основанїями, напр. соли окиси желѣза, марганца, ртути, соли борной и угольной кислотъ. Изслѣдованїе дѣйствїя воды на подобныя соединенїя и составляетъ предметъ работы Розе. Онъ обратилъ вниманїе на то, что водою разлагаются преимущественно соли, отвѣчающїя полуторнымъ окисламъ металловъ, а также соли тяжелыхъ металловъ и металловъ магнезїальной группы, борной и угольной кислотъ. Эти послѣднїя соли вообще мнѣняютъ свой составъ сообразно съ количествомъ воды и температурою ея. Относительно солей углекислоты, изъ работъ Розе можно сдѣлать то заключенїе, что при двойныхъ разложенїяхъ солей тяжелыхъ металловъ и металловъ магнезїальной группы съ растворимыми средними углекислыми солями всегда получаются болѣе или менѣе

<sup>1)</sup> Статья Грезиа Liebig's Ann. 77, 80. При диффузїи разлагаются квасцы, кислая сѣрнокислая соль, двойная соль сѣрнокислой окиси мѣди и амміака. При диффузїи около половины взятаго количества квасцовъ — разлагается. Грезїеъ допускаетъ разлагающее дѣйствїе воды на диффундирующую соль, если при-этомъ можетъ образоваться соединенїе, легче ея диффундирующее.

<sup>1)</sup> Poggendorf's Annalen B. 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88.

основных углекислых соли вышеупомянутых металлов. Состав их мѣняется и зависитъ отъ концентраціи раствора и отъ температуры, при которой было произведено осажденіе. Только соли серебра даютъ среднюю углекислую соль и соли кадмія образуютъ осадки, по составу весьма близкіе къ средней соли. Для полученія же средних углекислыхъ солей вышеупомянутыхъ металловъ, необходимо брать двууглекислую щелочъ. Относительно борныхъ солей Розе тоже показало ихъ легкую разлагаемость водою. Такъ, крѣпкій растворъ буры осаждаетъ изъ гущенныхъ растворовъ серебряныхъ солей борносеребряную соль, а изъ слабыхъ растворовъ—осаждаетъ окись серебра. Розе приводитъ слѣдующій интересный опытъ, доказывающій разлагающее дѣйствіе воды на буру, причемъ натрѣ и борная кислота остаются въ растворѣ. Если къ крѣпкому раствору буры прибавить такое количество лагумоваго настоя, окрашеннаго уксусною кислотой, чтобы красный цвѣтъ его исчезъ не вполне, и жидкость все-таки являлась бы окрашенною въ слабый красный цвѣтъ, то при разбавленіи такого раствора водою онъ синѣетъ. Слѣдовательно, въ этомъ случаѣ въ растворѣ являются какъ-бы отдѣльныя бѣдкія натрѣ и борная кислота. Это одинъ изъ немногихъ примѣровъ, наглядно доказывающихъ разлагающее дѣйствіе воды на соль въ томъ случаѣ, когда продукты разложенія остаются въ растворѣ <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Жульенъ (Compt. rend. 76, 558 и Bull. soc. chim. 19, 345. В извлеченіи: Журн. Русск. Химич. Общ. 1873 г. стр. (2) 168 и 217), производя опыты въ томъ же направленіи, какъ и Розе, показалъ, что на ходъ реакціи двойнаго разложенія, кромѣ концентраціи и температуры, имѣютъ вліяніе избытокъ какой-либо соли и время. Такъ углероднаго соли можетъ быть получена въ чистомъ видѣ и съ большою или меньшею примѣсью окиси марганца, смотря по количеству воды, температурѣ и по количеству соли. Жульенъ замѣтилъ, что, при прочихъ равныхъ условіяхъ, соды остается въ растворѣ тѣмъ болѣе, чѣмъ быстрее послѣ смѣшенія сдѣлать алкаметрическое опредѣленіе ея и чѣмъ слабѣе была растворъ. И, съ своей стороны, привелъ фактъ, которымъ можно пользоваться при демонстраціяхъ, для доказательства замедленности реакціи въ сильно разбавленныхъ растворахъ. Если готовить какую-либо растворимую соль, напр. азотно-железную закиси железа, изъ растворимой баритовой соли двойнымъ разложеніемъ съ растворимой же серникой солью, въ весьма разбавленныхъ растворахъ, и пробовать время отъ времени, достаточно ли приято серникой соли для выдѣленія всего барита, то легко замѣтить, что, когда серникой соли приято почти достаточное количество, взятая проба, отдѣленная отъ серникой барита и совершенно прозрачная, даетъ замѣтную муть и съ

Извѣстныя изслѣдованія Томсена о количествѣ тепла, выдѣляющагося при нейтрализаціи кислотъ щелочами, въ присутствіи большого количества воды, въ нѣкоторыхъ частяхъ своихъ допускаютъ интерпретацію въ смыслѣ разложенія солей водою. Томсенъ въ своихъ статьяхъ вполне игнорируетъ возможность такого разложенія и старается дать иное, болѣе сложное объясненіе тѣмъ случаямъ, которые ближе всего могутъ быть объяснены разлагающимъ дѣйствіемъ воды на соли. Д. И. Менделѣевъ въ „Основныхъ химіи“ <sup>1)</sup> первый показалъ, что нѣкоторыя отступленія въ количествѣ выдѣляющагося тепла, при нейтрализаціи, естественно всего объясняются разлагающимъ дѣйствіемъ на соли той массы воды, которую Томсенъ постоянно вводитъ въ реакціи. Извѣстно, что Томсенъ показалъ, что при нейтрализаціи равныхъ количествъ многихъ обыкновенныхъ кислотъ бѣдкимъ натромъ, количества тепла, выдѣляющіеся при этомъ, одинаковы и не мѣняются значительно, если будетъ взятъ избытокъ бѣдкаго натра. Для двусосновыхъ кислотъ Томсенъ замѣтилъ, что количество тепла, выдѣляющееся при дѣйствіи на нихъ одного пая бѣдкаго натра, составляетъ ровно половину того количества тепла, которое выдѣляется при полной нейтрализаціи этихъ кислотъ, т. е. при дѣйствіи на нихъ двухъ паявъ бѣдкаго натра. При этомъ, количество тепла, выдѣляющееся при дѣйствіи пая бѣдкаго натра на пай одноосновныхъ кислотъ (около 14,000) равно количеству тепла, отдѣляющемуся при дѣйствіи пая бѣдкаго натра на пай двусосновой кислоты. Оно составляетъ, слѣдовательно, половину того количества тепла, которое выдѣляется при полной нейтрализаціи двусосновыхъ кислотъ. Замѣчательно, что для трехосновныхъ кислотъ, именно для фосфорной и мышьяковой, существуетъ въ этомъ смыслѣ исключеніе. При дѣйствіи перваго пая бѣдкаго натра на

избытокъ хлористаго барія и съ избыткомъ серной кислоты; т. е. въ этой пробѣ заключаются непрореагировавшія баритова соль и соль серной кислоты. Но это бываетъ только въ томъ случаѣ, если пробу взять тотчасъ послѣ пригнѣтія серникой соли къ баритовой. По прошествіи же нѣкотораго времени этого явленія не замѣчается.

Жульенъ отвергаетъ возможность доказательства посредствомъ лагумы разложенія буры водою. Онъ сомнѣвается также въ составѣ основныхъ солей углекислоты, анализированныхъ Розе, такъ какъ они сравнительно при невысокой температурѣ начинаютъ разлагаться, а Розе не обозначаетъ температуру, при которой производилось сушеніе ихъ.

<sup>1)</sup> Часть вторая, стран. 575.

фосфорную или мышьяковую кислоты выделяется 14,000 единиц тепла; если, затѣмъ, на образовавшійся растворъ кислой соли фосфорной или мышьяковой кислотъ дѣйствовать вторымъ паемъ ѣдкаго натра, то выделяется только 12,000 единицъ тепла. Наконецъ, при дѣйствіи третьяго пая ѣдкаго натра выделяется для фосфорной кислоты около 7000 единицъ тепла, а для мышьяковой около 8300 единицъ тепла, т. е. количества, гораздо меньшія, чѣмъ при дѣйствіи перваго пая ѣдкаго натра на эти кислоты. Томсенъ объясняетъ это тѣмъ, что разные пая водорода въ фосфорной и мышьяковой кислотахъ имѣютъ различный кислотный характеръ: одинъ пая имѣетъ кислотный характеръ близкій къ другому, а третій обладаетъ наименьшими кислотными свойствами<sup>1)</sup>. Въ этомъ объясненіи собственно цѣтъ ничего объясняющаго. Руководствуясь подобными, слишкомъ непосредственными объясненіями, можно объяснить все, только дѣло отъ этого ни на шагъ не выиграетъ.

Д. И. Менделѣевъ предполагаетъ, что постепенное уменьшеніе въ количествахъ выделяющагося тепла, при послѣдовательномъ дѣйствіи трехъ паевъ ѣдкаго натра на фосфорную кислоту, зависитъ отъ разлагающаго дѣйствія воды на образующіяся соли. Кислыя соли  $\text{NaN}^2\text{PO}^4$  и  $\text{Na}^2\text{HPO}^4$  болѣе постоянны въ водномъ растворѣ, чѣмъ средняя соль, разлагающее дѣйствіе воды на которую обнаруживается ея щелочною реакціею<sup>2)</sup>. Поэтому, при дѣйствіи трехъ паевъ ѣдкаго натра на растворъ фосфорной кислоты, часть водорода фосфорной кислоты останется незамѣщенной, и выйдѣтъ съ тѣмъ въ растворѣ будетъ нѣкоторое количество свободнаго ѣдкаго натра. Оттого, что не весь ѣдкій натръ входитъ въ реакцію, и тепла отдѣляется меньше, чѣмъ при образованіи кислыхъ болѣе постоянныхъ относительно воды солей. Но если это объясненіе вѣрно, то при дѣйствіи избытка ѣдкаго натра на водный растворъ  $\text{Na}^2\text{PO}^4$  должно отдѣляться тепло, такъ какъ при этомъ должно происходить дальнѣйшее замѣщеніе водорода фосфорной кислоты натріемъ. Отдѣленіе тепла, при этихъ обстоятельствахъ, дѣйствительно происходитъ. Именно Томсенъ нашелъ, что

<sup>1)</sup> Poggendorfs Annalen 140, 503.

<sup>2)</sup> Фосфорнатровая соль дѣйствуетъ подобно щелочи при нѣкоторыхъ реакціяхъ, напр. при приготовленіи йодоформа изъ іода и спирта (Fihol, Ann. de Chim. 28, 539). По наблюденіямъ Роско, средняя ванадіево натріева

при дѣйствіи трехъ паевъ ѣдкаго натра на водный растворъ  $\text{Na}^2\text{PO}^4$ , отдѣляется 1300 единицъ тепла.

Изъ опытовъ Томсена видно, что отдѣленіе тепла при дѣйствіи ѣдкаго натра на нейтрализованныя уже кислоты составляетъ явленіе довольно общее. Оно замѣчается почти для всѣхъ двусосновыхъ и для всѣхъ трехосновныхъ кислотъ, изслѣдованныхъ Томсеномъ. Это отдѣленіе тепла далеко превосходитъ кредѣлы ошибокъ опытовъ. Томсенъ, въ началѣ своей работы, опредѣляетъ maximum ошибки въ  $\pm 36$  единицъ тепла. Между тѣмъ, при дѣйствіи двухъ паевъ ѣдкаго натра на нейтрализованные уже растворы щавелевой и янтарной кислотъ, отдѣляется по 200 единицъ тепла. Сѣрнисто-натровая соль выделяетъ, при тѣхъ же условіяхъ 300 единицъ тепла. Угленатровая соль даетъ 400 ед. тепла. Натровыя соли хромовой и селенистой кислотъ даютъ каждая по 500 ед. тепла. Выше было приведено для фосфорной кислоты число, равняющееся 1300 ед. тепла. Наконецъ мышьяковатровая соль выделяетъ 1500 ед. тепла.

Общее доказательство химическаго дѣйствія воды на соли, при томъ дѣйствіи, увеличивающагося по мѣрѣ разбавленія соляныхъ растворовъ водою, можно найти въ работахъ Томсена же<sup>1)</sup> и Мариньяка<sup>2)</sup> о теплоемкости водныхъ растворовъ солей. Томсенъ и Мариньякъ, изслѣдуя водные растворы солей, кислотъ и щелочей, нашли, что вообще теплоемкость растворовъ менѣе суммы теплоемкости воды и раствореннаго въ ней вещества. Кромѣ того они показали, что, для вышеупомянутыхъ соединеній, частичная теплоемкость раствора уменьшается по мѣрѣ разбавленія раствора водою; въ большинствѣ случаевъ при сильномъ разбавленіи растворовъ водою частичная теплоемкость этихъ растворовъ становится даже менѣе теплоемкости воды, входящей въ составъ частицы раствора. Мариньякъ показалъ, что такое уменьшеніе теплоемкости бываетъ только съ растворами солей, кислотъ и щелочей, которыя и были предметомъ изслѣдованій Томсена; но растворы другихъ рядовъ соединеній не подчиняются этимъ выводамъ, какъ напр. растворы сахара. Природа растворенныхъ тѣлъ здѣсь несомнѣнно вліяетъ на измѣненіе теплоемкости, и эту зависимость измѣненія теплоемкости отъ коли-

соль разлагается при доломъ состояни въ водномъ растворѣ на ѣдкій натръ и пиронадіево-натріевую соль.

<sup>1)</sup> Poggendorfs Annalen 142, 337.

<sup>2)</sup> Annalen der Chem. und Pharm. Suppl. 8, 335.



чества растворителя ближе всего можно объяснить химическою неидифференциальною растворителя къ растворенному веществу. Что касается сущности химическаго дѣйствія между водою и раствореннымъ въ ней веществомъ, то Мариньякъ высказывается съ крайнею сдержанностью. „Быть можетъ“, говоритъ онъ <sup>1)</sup> „химическое дѣйствіе ограничивается здѣсь болѣе или менѣе тѣснымъ соединеніемъ между растворителемъ и раствореннымъ веществомъ; но возможно также, что дѣйствіе это распространяется на самый составъ раствореннаго тѣла. Хлористое соединеніе можетъ превращаться, напримеръ, въ гидратъ хлорокиси“ и т. д. Въ подтвержденіе своего взгляда, Мариньякъ приводитъ собственные изслѣдованія теплоемкости сахара въ водѣ и нѣкоторыхъ простыхъ тѣлахъ—фосфора, сѣрни, брома и іода въ сѣрнистомъ углеродѣ. Теплоемкость этихъ растворовъ весьма близка къ суммѣ теплоемкостей растворителя и раствореннаго въ немъ вещества. Теплоемкость этихъ растворовъ измѣняется весьма незначительно съ увеличеніемъ количества растворителя (фосфоръ, сѣра) или вовсе не измѣняется (бромъ въ сѣрнистомъ углеродѣ, сахаръ въ водѣ). Во всѣхъ этихъ растворахъ трудно допустить, по Мариньяку, химическое взаимодѣйствіе между растворителемъ и раствореннымъ веществомъ, что и подтверждается крайне незначительнымъ измѣненіемъ теплоемкости раствора съ увеличеніемъ количества растворителя. Теплоемкость смѣси остается приблизительно равною суммѣ теплоемкостей заключающихся въ ней тѣлъ. Этимъ растворамъ Мариньякъ противопоставляетъ водяные растворы солей, кислотъ и щелочей, частичная теплоемкость которыхъ уменьшается съ увеличеніемъ количества растворителя, и для которыхъ допущеніе химическаго дѣйствія между составными частями раствора не представляетъ ничего неутраченного <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Annalen der Chem. und Pharm. Supplement Band. 8, 362.

<sup>2)</sup> Слѣдуетъ замѣтить, что самъ Мариньякъ, предлагая это объясненіе уменьшения частичной теплоемкости при разбавленіи водныхъ растворовъ, называетъ его не болѣе какъ гипотезою. Конечно измѣненіе теплоемкости растворовъ обуславливается многими причинами и часто теплоемкость смѣси двухъ соединеній по видимому индифферентныхъ въ химическомъ отношеніи другъ къ другу значительно разнится отъ средняго изъ суммы теплоемкостей этихъ соединеній. Такъ Брюси и Вюнье (Jahresbericht 1867, 69) нашли, что теплоемкость смѣси эфира съ хлороформомъ, эфира съ сѣрнистымъ углеродомъ, хлороформа съ сѣрнистымъ углеродомъ и др. не есть среднее изъ суммы теплоемкостей, составляющихъ смѣсь соединеній, но значительно отъ него разнится. Изслѣдованія же Шюллера (Jahresbericht 1870,

Считаю нелишнимъ привести слѣдующее сопоставленіе Мариньяка, съ ясностью доказывающее химическое дѣйствіе воды на растворенную въ ней соль. „Сравнимъ“, говоритъ Мариньякъ, „воду съ растворомъ соли, напр. поваренной. Этотъ растворъ обладаетъ меньшею сжимаемостью, чѣмъ вода; онъ требуетъ, слѣдовательно, болѣе траты работы для того, чтобы, безъ перемѣны температуры, испытать одинаковое съ водою измѣненіе объема. Съ другой стороны теплоемкость того же раствора менѣе, а коэффициентъ расширенія его гораздо болѣе, чѣмъ для воды. Поэтому, при повышеніи температуры, растворъ этотъ потребуетъ менѣе тепла для одинаковаго съ водою измѣненія объема. Эти два обстоятельства, стоящіе въ кажущемся противорѣчій другъ съ другомъ, могутъ быть объяснены только допущеніемъ въ растворѣ, при повышеніи температуры, химическаго дѣйствія, которое доставляетъ часть теплоты, необходимой для работы расширенія“.

Въ 1870 году Бертело <sup>1)</sup> представилъ весьма ясныя доказательства разложенія водою кислотъ солей нѣкоторыхъ органическихъ кислотъ. Къ этой работѣ онъ приложилъ методъ, употребленный имъ при изслѣдованіи распрежденія раствореннаго тѣла между двумя растворителями. Такъ, взбалтывая водный растворъ кислой уксусонатровой соли съ эфиромъ, онъ нашелъ, что эфиръ извлекаетъ изъ этого раствора столько же уксусной кислоты, какъ и изъ воднаго раствора одной уксусной кислоты, если только въ союми количества кислой соли и свободной уксусной кислоты, растворенныхъ въ равныхъ объемахъ воды, относится какъ  $C^2H^3NaO^2$  къ  $C^2H^4O^2$ . Слѣдовательно растворъ этотъ относится какъ смѣсь средней уксусонатровой соли и свободной уксусной кислоты, т. е. въ растворахъ не существуетъ кислотъ солей уксусной кислоты. Что касается до кислотъ солей двусновныхъ кислотъ, напр. щавелевой и янтарной, то разложеніе ихъ водою далеко не полно; оно увеличивается съ количествомъ воды и уменьшается

89) показали, напротивъ, что теплоемкость смѣси хлороформа и сѣрнистаго углерода есть среднее изъ теплоемкостей обонхъ соединеній. Только смѣси спирта съ бензиномъ, сѣрнистымъ углеродомъ, хлороформомъ и водою обладаютъ болѣею теплоемкостью, чѣмъ среднее изъ суммы теплоемкостей соединеній, составляющихъ смѣсь.

<sup>1)</sup> Bull. de la Soc. Chim. 1870, 1, 311.

отъ одновременнаго присутвія въ растворѣ свободной кислоты или средней соли. Но и разложеніе кислыхъ солей двусловныхъ кислотъ все-таки весьма замѣтно. Такъ литръ воды, растворяя 16, 5 гр. кислой шавелевокаліевой соли, разлагаетъ десятую часть этого количества на свободную шавелевую кислоту и на среднюю шавелевокаліевую соль. Разложеніе кислой янтарнокаліевой соли еще болѣе замѣтно: если эта соль, въ количествѣ 53 граммовъ, растворена въ литръ воды, то около трети ея разлагается. Дѣйствіе воды на кислыя соли въ приведенныхъ случаяхъ очевидно, и остается сожалѣть, что Бертелло не примѣнилъ своего метода вообще къ изслѣдованію дѣйствія воды на соли. Подобнымъ же путемъ, быть можетъ, удалось бы доказать и разлагаемость кислыхъ солей минеральныхъ кислотъ въ водныхъ растворахъ, а также разложеніе и среднихъ солей.

Разлагающее дѣйствіе воды на соли можно доказать и въ тѣхъ случаяхъ, когда продукты разложенія могутъ быть раздѣлены на основаніи ихъ различной летучести. Фиттихъ, напр., показалъ, что, при кипяченіи раствора нашатыря, выдѣляется амміакъ <sup>1)</sup>. По Деббитсу <sup>2)</sup> выдѣленіе амміака изъ многихъ амміачныхъ солей совершается не только при кипяченіи, но и при 0°, если чрезъ насыщенный растворъ амміачной соли пропускать водородъ. Даже кислыя амміачныя соли разлагаются подобнымъ же образомъ, хотя и въ меньшей степени. Среднія укусыныя соли также выдѣляютъ часть укусыной кислоты при перегонкѣ ихъ водныхъ растворовъ. Нельзя не согласится съ Бертелло <sup>3)</sup>, что называть подобныя явленія диссоціаціею, какъ дѣлаетъ авторъ, значитъ отнимать отъ этого термина то вполнѣ определенное и ясное значеніе, которое для него вытекаетъ изъ работъ Девиля, Дебрэ и др. Распаденіе соли на щелочь и кислоту въ водномъ растворѣ совершается далеко не въ индифферентной средѣ, и прямыя продукты распаденія тотчасъ вступаютъ въ реакцію съ водою. Разложеніе въ этихъ случаяхъ зависитъ между прочимъ отъ средства воды къ составнымъ частямъ соли.

Было бы не трудно собрать еще много фактовъ, доказывающихъ разлагающее дѣйствіе воды на соли <sup>4)</sup>, но я ограничусь вышескри-

веденными, такъ какъ и они совершенно достаточно доказываютъ, что вода относительно большинства солей является далеко не индифферентнымъ растворителемъ. На многія соли вода дѣйствуетъ ясно разлагающимъ образомъ и эти соли принадлежатъ къ такимъ, въ которыхъ кислота съ основаніемъ соединена слабо, какъ напр. въ бурѣ, въ соляхъ окиси желѣза, въ кислыхъ соляхъ укусыной, янтарной, шавелевой кислотъ и т. п. Очевидно, что причина распаденія такихъ солей заключается въ томъ, что, при данныхъ условіяхъ, т. е. въ присутствіи извѣстнаго количества воды, и кислота и щелочь взятой соли вступаютъ въ соединеніе съ водою, и образуютъ сложныя гидраты, въ которыхъ почти не остается энергіи къ взаимному соединенію. Другія же соли гораздо постояннѣе относительно воды, хотя, основываясь на имѣющихся въ настоящее время данныхъ (стр. 12 и 13), нельзя сказать, что вода ихъ не измѣняетъ вовсе. Но кромѣ того весьма вѣроятно, что многія соли существуютъ въ растворахъ въ видѣ определенныхъ гидратовъ, составъ которыхъ можетъ измѣняться съ температурою и съ измѣненіемъ количества растворяющей ихъ воды. Слѣдовательно и тутъ мы встречаемъ важное препятствіе для изслѣдованія реакцій объема данной соли при разныхъ условіяхъ потому, что на различные гидраты одной и той же соли слѣдуетъ смотрѣть какъ на различныя соединенія. Къ развитію этого взгляда и къ фактическимъ доказательствамъ возможности существованія въ растворѣ различныхъ гидратовъ одной и той же соли, при разныхъ условіяхъ — я теперь и перехожу.

Соединенія солей съ кристаллизационною водою считаются большинствомъ химиковъ молекулярными соединеніями. Понятіе о молекулярныхъ соединеніяхъ тѣсно связано съ ученіемъ объ определенной атомности элементовъ и такъ же такъ и искусственно, какъ это ученіе<sup>1)</sup>. Всѣ признаки молекулярныхъ соединеній далеко для нихъ не исключительны. Непревращеніе молекулярныхъ соединеній въ паръ безъ разложенія есть, въ тоже время, свойство многихъ другихъ соединеній. Наконецъ большая или меньшая непрочность соединеній, считаемыхъ молекулярными, тоже не можетъ слу-

быми кислотами подтверждено въ последнее время термохимическими изслѣдованіями Бертелло (Ann. de Chim. et de Phys. T. 28, 29).

<sup>1)</sup> Основы химіи Менделѣева, т. 2, стр. 513.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 128, 189.

<sup>2)</sup> Ber. d. deut. Chem. Ges. 1872, 820.

<sup>3)</sup> Compt. rend. 73, 955.

<sup>4)</sup> Разложеніе водою многихъ солей съ слабыми основаніями и со сла-

жить признакомъ для нихъ однихъ, такъ какъ многія молекулярныя соединения несравненно прочнѣ соединенийъ, считаемыхъ не молекулярными. Къ такимъ прочнымъ соединениямъ, которыя все-таки признаются молекулярными, могутъ быть отнесены многія соли съ послѣдними пайми ихъ кристаллизационной воды, выдѣляющейся только при температурѣ возвышенной. Такъ напр. мѣдный купоросъ теряетъ послѣдній пай воды только при 220°, сѣрномagneзiальная соль при 240°, желѣзный купоросъ — при 280°. Такой высокой температуры не выдерживаютъ многія соединения, въ немолекулярности которыхъ никто не сомнѣвается<sup>1)</sup>. Такъ йодоватая кислота,  $\text{HJO}_3$ , начинаетъ терять воду уже при 40°, водная окись мѣди превращается въ безводную окись при кипяченiи съ водою; при тѣхъ же условiяхъ метасурьмянистая кислота,  $\text{HSbO}_2$ , превращается въ безводную окись, и т. д.

Органическая химiя даетъ еще болѣе примѣровъ легкаго отдѣленiя воды отъ атомныхъ соединений: упомяну только о фактѣ, открытомъ въ послѣднее время Вислиценусомъ<sup>2)</sup> и касающемся превращенiя молочной кислоты въ лактиды при обыкновенной температурѣ, въ эксикаторѣ надъ сѣрною кислотою. Тутъ уже полная аналогiя съ условiями отдѣленiя слабо присоединенной кристаллизационной воды. На основанiи этого слѣдовало бы разсматривать молочную кислоту какъ  $\text{C}^3\text{H}^4\text{O}^2 + \text{H}^2\text{O}$ ; но совокупность реакцiй ея не даетъ къ тому никакого повода. Если же на воду, присоединенную къ солямъ, смотреть какъ на нѣчто неизмѣняющее характеръ соли, то это зависитъ отъ того, что реакцiи солей приходится изслѣдовать въ водныхъ растворахъ. Въ этомъ,

<sup>1)</sup> То обстоятельство, что послѣдний пай кристаллизационной воды выдѣляется только при высокой температурѣ и что онъ можетъ замѣщаться некоторыми средними солями, было причиною того, что Грезмъ, Либихъ, а въ недавнее время Эрленмейеръ (Ver. d. deutsch. Chem. Ges. 1869, 290) отличали этотъ пай воды отъ кристаллизационной и обозначали другими названiями. Эрленмейеръ принимаетъ даже, что подобныя соединения содержатъ водные остатки, такъ что данная соль является въ одно и тоже время основною и кислотою. Сѣрномagneзiальную соль съ послѣднимъ паемъ кристаллизационной воды онъ выражаетъ формулою:  $\text{HO. SO}^3. \text{O. Mg. HO}$ . Принципъ такого воззрѣнiя безъ сомнѣнiя вѣренъ, и по справедливости его слѣдовало бы распространить на многія соединения солей съ кристаллизационною водою, хотя, для нагляднаго формулированiя подобныхъ отношенiй, въ настоящее время нѣтъ данныхъ.

<sup>2)</sup> Ann. Ch. Pharm. 164, 181.

т. е. въ односторонности изслѣдованiя, обусловливаемой, впрочемъ, качествами этихъ соединений, мнѣ кажется и заключается причина того, что на безводныя соли и соединенiя ихъ съ водою смотрятъ какъ на соединенiя почти тождественныя, тогда какъ это далеко не доказано, а судя по аналогiи съ другими соединенiями, легко выдѣляющимися элементы воды, скорѣе можно заключить совершенно противное.

Является затѣмъ вопросъ: не образуются ли въ водныхъ растворахъ солей опредѣленные гидраты, мѣняющiе свой составъ отъ температуры и степени разжиженiя раствора, или соли существуютъ въ растворахъ въ безводномъ состоянiи? На этотъ вопросъ можно отвѣтить, что, по немнѣвию данныхъ, мы не можемъ для каждаго случая сказать, существуетъ ли взятая соль въ растворѣ въ безводномъ состоянiи, или въ видѣ опредѣленнаго гидрата, хотя, съ другой стороны, существующiя изслѣдованiя достаточно ясно доказываютъ, что многія соли, растворяясь въ водѣ, образуютъ опредѣленные гидраты, которые могутъ мѣнять составъ и отъ температуры и отъ степени разжиженiя раствора. Не обращая на это вниманiя, мы рискуемъ принять результатъ изслѣдованiя реакцiй взаимнаго обмѣна цѣлага ряда соединенийъ за результатъ изслѣдованiя реакцiй одного и того же тѣла при разныхъ условiяхъ.

Что многія соли существуютъ въ растворахъ въ видѣ гидратовъ, на это указываютъ слѣдующiя обстоятельства. Многiя соли, въ видѣ соединенийъ съ кристаллизационною водою, растворяются въ водѣ, съ поглощенiемъ тепла; напротивъ того, тѣ же соли, въ безводномъ состоянiи, растворяются съ отдѣленiемъ тепла, т. е. въ этихъ случаяхъ количество тепла, развивающееся отъ соединенiя соли съ кристаллизационною водою, превышаетъ то количество тепла, которое поглощается при растворенiи этого соединенiя соли съ кристаллизационною водою въ водѣ. Выдѣленiе одной и той же соли изъ растворовъ, при разныхъ температурахъ, съ различнымъ количествомъ кристаллизационной воды, допускаетъ предположенiе, что и въ растворахъ, при измѣненiи температуры, мѣняется количество воды, соединенной съ данною солью. Это предположенiе подтверждается тѣмъ, что безводная соль и различныя соединенiя ея съ кристаллизационною водою обладаютъ разною растворимостью, т. е. соединенiе соли съ известнымъ количествомъ кристаллизационной воды не распадается при раство-

рени на безводную соль и воду, но существуетъ въ растворѣ въ видѣ особаго гидрата, который, при измѣненіи температуры, можетъ переходить въ другой гидратъ, обладающій другою растворимостью, или въ безводную соль. На последнемъ основано объясненіе нѣкоторыхъ сторонъ явленія, извѣстнаго подъ названіемъ пересыщенныхъ растворовъ, а также объясненіе рѣзкихъ измѣненій растворимости нѣкоторыхъ солей, при измѣненіи температуры.

Извѣстно также нѣсколько примѣровъ, наглядно доказывающихъ переходъ въ растворахъ водныхъ соединений въ безводныя, или содержащія менѣе воды. Самый распространенный примѣръ этого рода представляетъ хлористый кобальтъ,  $\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Розовый растворъ его переходитъ въ синий, какъ извѣстно, не только при нагреваніи, но и при дѣйствіи крѣпкихъ кислотъ и при раствореніи  $\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  въ спиртѣ, т. е. вообще при дѣйствіи водонепроницаемыхъ веществъ<sup>1)</sup>. Морь, съ помощью весьма нагляднаго опыта, доказалъ<sup>2)</sup>, что при переходѣ фіолетоваго раствора хромовыхъ квасцовъ въ зеленый, при кипяченіи, кристаллизаціонная вода квасцовъ превращается въ обыкновенную воду, и что зеленый растворъ квасцовъ, соединяясь мало по малу съ отдѣлившеюся водою, принимаетъ снова фіолетовый цвѣтъ. Онъ доказалъ это, основываясь на томъ, что вѣсъ опредѣленнаго объема фіолетоваго раствора квасцовъ уменьшается, если этотъ растворъ прокипятить и снова добавить водою до прежняго объема. Объяснить это можно только тѣмъ, что такъ-называемая кристаллизаціонная вода квасцовъ перешла при кипяченіи фіолетоваго раствора квасцовъ въ обыкновенную воду, вслѣдствіе чего объемъ ея увеличился. Если же полученный зеленый растворъ оставить на нѣкоторое время, то объемъ его мало по малу уменьшается и цвѣтъ мѣняется изъ зеленого въ фіолетовый. Этимъ ясно доказывается поперныхъ превращеніе части воды зеленого раствора квасцовъ въ кристаллизаціонную, и, впрочемъ, что фіолетовый растворъ квасцевъ содержитъ въ растворѣ не безводную соль, но соединеніе ея съ кристаллизаціонною водою.

Но существуютъ въ наукѣ и болѣе точныя указанія, какъ относительно того, что въ извѣстныхъ предѣлахъ температуры одни соли существуютъ въ растворахъ съ опредѣленнымъ количествомъ

<sup>1)</sup> По взгляду Берна, впрочемъ (Jahresber. 1867, 169), существуютъ вообще два видоизмѣненія кобальтовыхъ солей: розовое и синее.

<sup>2)</sup> Mechanische Theorie d. Chem. Aff. 139.

кристаллизаціонной воды, а другія въ безводномъ состояніи<sup>1)</sup>, такъ и относительно того, что количество кристаллизаціонной воды, съ которымъ данная соль существуетъ въ растворѣ, съ температурою и концентраціею можетъ мѣняться<sup>2)</sup>.

Сущность результатовъ, добытыхъ Вюльнеромъ, заключается въ слѣдующемъ: 1) упругость пара водныхъ растворовъ солей менѣе, чѣмъ упругость пара воды при тѣхъ же температурахъ; 2) упругость пара растворовъ солей вообще уменьшается съ увеличеніемъ процентнаго содержанія соли въ растворѣ; при этомъ, для однихъ солей это уменьшеніе упругости пара, при одной и той же температурѣ, пропорціонально увеличенію содержанія въ растворѣ безводной соли, а для другихъ пропорціонально увеличенію содержанія данной соли съ извѣстнымъ количествомъ кристаллизаціонной воды.

Еще Дальтономъ было указано на то, что водные растворы солей вообще обладаютъ меньшею упругостью пара, чѣмъ вода при той же температурѣ. Позднѣе, Бабо<sup>3)</sup> пытался доказать, что отношеніе между упругостью пара воднаго раствора данной соли и упругостью пара воды постоянно для всѣхъ температуръ, при которыхъ дѣлались опыты (отъ  $+35$  до  $+78^\circ$ ). Выводъ этотъ былъ опровергнутъ Вюльнеромъ, который нашелъ, что вообще  $\frac{h}{H}$  уменьшается съ температурою, т. е. упругость пара воды, съ возвышеніемъ температуры, увеличивается болѣе, нежели упругость пара солянаго раствора. Отношеніе  $\frac{h}{H}$  для разныхъ солей — различно, притомъ измѣненіе  $h$  не всегда пропорціонально  $H$ .

Что касается до уменьшенія упругости пара сравнительно съ паромъ воды, при одной и той же температурѣ (отъ  $+19$  до  $+106^\circ$ ), но при различномъ содержаніи солей въ растворахъ, то оказывается, что, для большинства солей, это уменьшеніе пропорціонально количеству безводной соли, находящейся въ изслѣдуемомъ растворѣ. Такимъ образомъ относятся: хлористый натрій, глауберова соль, азотнатровая соль, хлористый калий, сѣрнокалиевая соль, азотнокалиевая соль, сѣрнокиселевая соль, азотноизвестковая соль,

<sup>1)</sup> Wüllner, Pogg. Ann. 103, 529; 105, 85; 110, 564.

<sup>2)</sup> Rüchörff, Pogg. Ann. 114, 63; 116, 55; 122, 337; 136, 276.

<sup>3)</sup> Pogg. Ann. 103, 530.

<sup>4)</sup>  $h$  — упругости пара солянаго раствора;  $H$  — упругости пара воды при той же температурѣ.

хлорноватонатровая соль, сѣрномѣдная соль и фосфорноватровая соль. Хотя Вюльнеръ и старается поставить это свойство солей въ зависимость съ отношеніемъ данныхъ солей къ водѣ внѣ растворовъ (въвѣтриваемость, легкая потери кристаллизационной воды при нагреваніи и пр.), но ясной зависимости тутъ повидимому нѣтъ. Такъ хотя многія изъ этихъ солей или не содержатъ вовсе кристаллизационной воды или легко теряютъ ее при нагреваніи, но зато извѣстна энергія, съ которою мѣдный и никелевый купоросъ удерживаютъ послѣдній пай воды: несмотря на это существуетъ пропорціональность уменьшенія упругости пара съ содержаніемъ безводной соли въ изслѣдуемомъ растворѣ.

Иначе относятся хлористый кальцій и гидраты ѣдкаго натра и кали, т. е. вещества, весьма жадно соединяющіяся съ водою. Уменьшеніе упругости пара оказывается въ этомъ случаѣ пропорціонально содержанію данного тѣла въ растворѣ не въ безводномъ состояніи, а въ соединеніи съ извѣстнымъ количествомъ воды. Такъ для раствора хлористаго кальція уменьшеніе упругости пара, при одной и той же температурѣ, пропорціонально содержанію въ растворѣ  $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ; для раствора ѣдкаго кали пропорціонально  $\text{KNO} + 2\text{H}_2\text{O}$ , а для раствора ѣдкаго натра пропорціонально  $2\text{NaHO} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Къ сожалѣнію изслѣдованія Вюльнера ограничиваются въ этомъ отношеніи этими тремя тѣлами. Интересно было бы прослѣдить уменьшеніе упругости пара растворовъ другихъ солей, отличающихся стремленіемъ соединяться съ водою. По поводу приведенныхъ фактовъ Коппъ<sup>1)</sup> замѣчаетъ, что выводы Вюльнера во многомъ расходятся съ тѣмъ, что считается крайнее вѣроятнымъ; именно, трудно допустить существованіе глауберовой соли въ растворѣ въ безводномъ состояніи при обыкновенной температурѣ, и возможность существованія въ растворахъ мѣднаго и никелеваго купоросовъ безъ послѣдняго пая ихъ кристаллизационной воды<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Theoretische Chemie, 213.

<sup>2)</sup> Де-Коппъ (Ann. de Chim. et de Phys. 4 S. 26, 102), разбирая опыты Вюльнера, замѣчаетъ, что уже синій цвѣтъ раствора мѣднаго купороса достаточно указываетъ на то, что послѣдній растворяется въ видъ соединенія съ кристаллизационною водою. Для объясненія же результатовъ, полученныхъ Вюльнеромъ, де-Коппъ предполагаетъ, что мѣдный купоросъ въ условіяхъ опытовъ, частью разлагается водою; подобное же объясненіе онъ предлагаетъ и для сѣрноватровой соли.

Съ изслѣдованіями Вюльнера, по направленію, тѣсно связаны изслѣдованія Рюдорфа<sup>1)</sup>; они состоятъ въ опредѣленіи температуръ, при которыхъ начинаетъ выдѣляться ледъ изъ водныхъ растворовъ солей различнаго процентнаго содержанія. Что при-этомъ выдѣляется чистый ледъ, не заключающей въ себѣ соли, кромѣ механически приставшей, Рюдорфъ подтвердилъ особыми опытами, изъ которыхъ можно упомянуть о слѣдующемъ. Пересыщенный растворъ глауберовой соли можно, съ извѣстными предосторожностями, охладить ниже температуры замерзанія ея, такъ что изъ него ничего не выдѣлится. Если, затѣмъ, въ него бросить кусочекъ льда, то выдѣляется только ледъ, всплывающій на поверхность жидкости, а глауберова соль остается въ растворѣ; если же бросить кристалликъ глауберовой соли, то выдѣляется только соль, которая опускается на дно, а вода не замерзаетъ. При одновременномъ выдѣленіи льда и соли, они раздѣляются въ растворѣ такимъ же образомъ. Кромѣ того, особыми опытами было доказано, что, при повторенныхъ вымораживаніяхъ, можно получить изъ соляного раствора совершенно чистый ледъ, на что, впрочемъ, было указано предшествовавшими изслѣдованіями Деирэ, Наирна и Паррота. Что касается до температуръ, при которыхъ выдѣляется ледъ, то онѣ, какъ и слѣдовало ожидать, оказались различными для разныхъ солей и для одной и той же соли при различномъ содержаніи ея въ растворѣ. Но при-этомъ выяснилось одно, крайне любопытное обстоятельство. Изъ первыхъ опытовъ Рюдорфа, произведенныхъ съ слабыми растворами поваренной соли, хлористаго кали, хлористаго аммонія, азотноамміачной соли, азотнокалиевой соли, азотнатріевой соли, азотноизвестковой соли и углекалиевой соли—оказалось, что температура замерзанія этихъ растворовъ понижается, до извѣстной степени, пропорціонально увеличенію содержанія данной соли въ растворѣ. Такъ растворъ одной части поваренной соли въ 100 частяхъ воды замерзаетъ при  $-0,6^\circ$ ; растворъ двухъ частей той же соли въ 100 ч. воды при  $-1,2^\circ$ ; растворъ 4 частей въ 100 ч. воды при  $-2,4^\circ$  и т. д. до содержанія 14 частей соли въ 100 частяхъ воды. Слѣдовательно температура замерзанія раствора понижается на  $0,6^\circ$  при увеличеніи содержанія  $\text{NaCl}$  въ растворѣ на одинъ процентъ. Тоже было найдено и для всѣхъ вышеприведенныхъ солей, съ тѣмъ раз-

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 114, 63; 116, 55.

личьем, что температура замерзания однопроцентного раствора для разных солей была различна, но затѣмъ пониженіе температуръ замерзанія было (до достиженія растворомъ извѣстной крѣвости) пропорціонально увеличенію содержанія безводныхъ солей въ растворѣ. Это тѣмъ замѣчательнѣе, что отношеніе изслѣдованныхъ солей къ водѣ весьма различно; хлористые натрій и калий кристаллизуются безъ кристаллизационной воды и на воздухѣ не расплываются, тогда какъ углекислая и азотноизвестковая соль выдѣляются изъ растворовъ съ извѣстнымъ содержаніемъ кристаллизационной воды и принадлежатъ къ числу солей, расплывающихся на влажномъ воздухѣ. Слѣдовательно свойство вышеприведенныхъ солей понижать температуру замерзанія воды пропорціонально содержанію въ ней именно безводныхъ солей представляетъ, въ нѣкоторыхъ по крайней мѣрѣ случаяхъ, нѣчто не зависящее отъ отношенія этихъ солей къ водѣ въ растворовъ.

Употребляя растворы поваренной соли различнаго процентнаго состава, Рюдорффъ нашелъ, что вышеприведенная пропорціональность между содержаніемъ безводной соли въ растворѣ и температурою замерзанія этого раствора имѣетъ мѣсто только для растворовъ, не заключающихъ болѣе 14% хлористаго натрія. Далѣе пропорціональность нарушается. Такъ растворъ, содержащій 15% хлористаго натрія, замерзаетъ при  $-9,2^{\circ}$ , содержащій 16% при  $-9,9^{\circ}$ , 17-процентный растворъ при  $-10,6^{\circ}$ . Выше мы видѣли, что температура замерзанія растворовъ, заключающихъ отъ 1% до 14% поваренной соли, понижается для каждаго процента на  $0,6^{\circ}$ ; но для 15-процентнаго раствора она повзвилась для каждаго процента на  $-0,613^{\circ}$  ( $9,2:15=0,613$ ) для 16% раствора пониженіе для каждаго процента равно  $-0,619$  ( $9,9:16=0,619$ ). Т. е. пропорціональность температуръ замерзанія растворовъ съ содержаніемъ въ нихъ безводной поваренной соли нарушается, если растворъ содержитъ болѣе 14% соли и слѣдовательно замерзаетъ ниже  $-8,4^{\circ}$ . Но если принять, что въ растворахъ поваренной соли, замерзающихъ ниже  $-8,4^{\circ}$ , образуется гидратъ  $\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ , то замѣтимъ, что для этихъ растворовъ существуетъ пропорціональность между содержаніемъ въ растворѣ  $\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$  и температурою ихъ замерзанія. Именно, каждый процентъ  $\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$  понижаетъ температуру замерзанія раствора на  $-0,341^{\circ}$ . По на-

блюденіямъ Мпчерлиха <sup>1)</sup>, изъ раствора поваренной соли, охлажденнаго отъ  $-8^{\circ}$  до  $-10^{\circ}$ , выдѣляются кристаллы  $\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ .

Такимъ образомъ ближайшее объясненіе опытовъ Рюдорфа надъ замерзаніемъ растворовъ хлористаго натрія будетъ то, что эта соль, смотря по температурѣ, существуетъ въ растворѣ, или какъ безводное соединеніе, или какъ гидратъ  $\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Подобныя же изслѣдованія надъ многими другими соединеніями показали, что зависимость между количествомъ соединенія въ растворѣ и температурою замерзанія раствора находится только въ томъ случаѣ, если примемъ, что данное соединеніе существуетъ въ растворѣ въ видѣ гидрата. Такъ, для температуръ ниже  $0^{\circ}$ , слѣдуетъ принять существованіе гидратовъ:  $\text{NaBr} + 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaJ} + 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnCl}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SH}_2\text{O}^4 + 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HJ} + 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $2\text{NaHO} + 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KHO} + 2\text{H}_2\text{O}$  и т. д. Составъ гидратовъ ѣдкаго натра, ѣдкаго кали и хлористаго кальція тотъ же, какой выведенъ и Вюльнеромъ. Для этихъ соединеній, слѣдовательно, можно принять, что они въ довольно широкихъ предѣлахъ температуры (отъ  $-9^{\circ}$  до  $+100^{\circ}$ ) существуютъ въ растворахъ, какъ неизмѣнимые опредѣленные гидраты. Напротивъ того, для другихъ соединеній, даже въ тѣхъ тѣсныхъ предѣлахъ температуръ, при которыхъ Рюдорффъ производилъ свои опыты, слѣдуетъ принять измѣненіе въ составѣ раствореннаго соединенія. Выше мы видѣли примѣръ тому въ растворахъ хлористаго натрія. Растворы хлористой мѣди показываютъ подобное же отношеніе. До  $-7,5^{\circ}$  хлористая мѣдь существуетъ въ растворѣ въ видѣ соединенія  $\text{CuCl}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ ; отъ  $-10^{\circ}$  до  $-18,15^{\circ}$  въ видѣ  $\text{CuCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Нельзя не остановиться на томъ, что относительно измѣненія количества кристаллизационной воды, съ пониженіемъ температуры, хлористая мѣдь содержится обратно тому, какъ содержится хлористый натрій. Объяснить это можно тѣмъ, что и концентрація раствора вліяетъ на составъ нѣкоторыхъ гидратовъ. Пониженіе температуры замерзанія растворовъ достигается увеличеніемъ въ нихъ содержанія соли, и очевидно, что это сгущеніе раствора можетъ, въ нѣкоторыхъ случаяхъ, вліять на составъ раствореннаго гидрата, чему мы и видимъ примѣръ въ растворахъ хлористой мѣди. Извѣстно, что слабыя растворы хлористой мѣди имѣютъ синий цвѣтъ, а сгущенные — зеленый. Рюдорффъ показалъ, что до тѣхъ поръ, пока растворъ хлористой мѣди отно-

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 17, 385.

сится при замерзании как гидрат  $\text{CuCl}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ , онъ имѣетъ синий цвѣтъ; этотъ цвѣтъ мѣняется въ зеленый, какъ только появилась необходимость, для восстановления пропорциональности между понижениемъ температуры замерзания раствора и содержаниемъ въ немъ опредѣленнаго соединенія, принять, что въ растворѣ находится  $\text{CuCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  <sup>1)</sup>.

Выводъ изъ всего вышесприведеннаго слѣдующій. Вода для многихъ солей растворитель далеко не индифферентный. На одной соли она, при раствореніи ихъ, дѣйствуетъ ясно разлагающимъ образомъ, съ другими же, соединяясь, даетъ опредѣленные гидраты, иногда постоянные въ извѣстныхъ предѣлахъ температуры, но часто и измѣняющіеся съ измѣненіемъ температуры и концентраціею раствора. При изученіи взаимодѣйствія солей въ растворахъ, очевидно необходимо обращать на все это вниманіе, потому что иначе нельзя придти къ сравнительнымъ выводамъ, которые и составляютъ цѣль изслѣдованій. Только изучивъ точнымъ образомъ дѣйствіе воды на соли при разныхъ условіяхъ, можно будетъ приступить къ изученію реакцій солей однихъ на другія въ водныхъ растворахъ. Но даже, если на воду смотрѣть какъ на индифферентнаго въ химическомъ отношеніи растворителя, то и въ этомъ случаѣ изученіе реакцій обмѣна въ отсутствіи воды далеко не лишено интереса. По этому понятны тѣ причины, которыя заставили меня искать возможности изученія реакцій взаимнаго обмѣна въ отсутствіи воды.

<sup>1)</sup> Въ этомъ же направленіи производилъ опыты де-Конна (Ann de Chim. et de Phys. 4 S. 23, 366). Онъ во многомъ подтверждаетъ результаты Рюдорфа, но приводитъ и новые. Известно, что въ опытахъ Рюдорфа, отношеніе  $\frac{E}{M}$  (E=пониженію температуры замерзанія раствора ниже 0°, M=процентному содержанию безводной соли въ растворѣ) остается въ большинствѣ случаевъ или постояннымъ или съ увеличеніемъ M увеличивается. Де-Конна нашелъ, что часто  $\frac{E}{M}$  съ увеличеніемъ M уменьшается. Подобный случай замѣченъ имъ для солей: сѣрнатровой и нѣк. др. Для объясненія этого явленія, де-Конна весьма склоненъ принять названіе этихъ солей въ растворахъ подъ вліаніемъ воды, а также диссоціацію ихъ гидратовъ. Кромя того де-Конна показалъ, что измѣненіе  $\frac{E}{M}$  для одной и той же соли, часто происходитъ весьма постепенно, что показываетъ постепенный переходъ одного гидрата соли въ другой.

## ОПЫТЪ ИЗСЛѢДОВАНІЯ РЕАКЦІЙ ВЗАИМНАГО ОБМѢНА ВЪ ОТСУТСТВІИ ВОДЫ.

Въ исторіи химіи мы не встрѣчаемъ никакихъ попытокъ къ систематическому изученію реакцій взаимнаго обмѣна въ отсутствіи воды, хотя вообще въ подобныхъ реакціяхъ недостатка нѣтъ. Къ такимъ реакціямъ слѣдуетъ отнести напр. разложеніе силикатовъ сухимъ путемъ, образованіе хлористыхъ и бромистыхъ соединеній при пропусканіи хлора и брома чрезъ смѣсь кислородныхъ соединеній и угля, множество металлургическихъ операцій и т. п., но всѣ эти реакціи идутъ при такой температурѣ, точное опредѣленіе которой невозможно. Другое не менѣе важное препятствіе къ изученію реакцій взаимнаго обмѣна въ отсутствіи воды состоитъ въ томъ, что для раздѣленія продуктовъ реакціи приходится, большею частію, прибѣгать къ водѣ, причемъ трудно поручиться за неизмѣняемость истиннаго результата реакціи. Вообще точное опредѣленіе продуктовъ подобныхъ реакцій представляется крайнимъ затрудненіемъ. Несмотря на это, сознаніе важности изслѣдованія реакцій обмѣна въ отсутствіи воды всегда существовало у химиковъ, и я остановлюсь здѣсь на тѣхъ немногихъ главнѣйшихъ опытахъ, которые были произведены съ цѣлію узнать, будетъ ли идти данная реакція и въ отсутствіи воды также, какъ идетъ въ растворѣ.

Еще Бертолле, сознавая, что тѣ законы его, которые основаны на нерастворимости образующихся солей въ водѣ, приложимы только къ водянымъ растворамъ, заключилъ, что реакціи обмѣна въ отсутствіи воды могутъ идти иначе, чѣмъ въ растворахъ. Какъ доказательство, онъ приводитъ тотъ фактъ, что изъ смѣси хлористаго кальція и сѣрнбариевой соли, послѣ плавленія, вода извлекаетъ хлористый барій и оставляетъ сѣрнокальціевую соль,

если только промываніе производить быстро. Онъ приводитъ также, что реакція Леблана, именно превращеніе сѣрнистаго натрія въ соду посредствомъ мѣла, въ водномъ растворѣ идетъ наоборотъ <sup>1)</sup>. Дюлонгу принадлежитъ также одна изъ первыхъ попытокъ къ сравненію одной и той же реакціи въ присутствіи воды и безъ нея. Открывъ фактъ разложенія сѣрнобариевой соли при кипяченіи ея съ воднымъ растворомъ поташа <sup>2)</sup>, Дюлонгъ пожелалъ узнать, какъ будетъ идти реакція при силавленіи тѣхъ же солей. Послѣ силавленія, для раздѣленія солей онъ долженъ былъ прибѣгнуть къ помощи воды, но, несмотря на это, всетаки оказалось, что разложеніе сухимъ путемъ шло дальше, чѣмъ мокрымъ.

Весьма ясно и опредѣленно высказался о зависимости реакціи отъ окружающей среды — Гроттусъ. Факты, которыми онъ руководствовался въ своихъ возрѣвннхъ, были открыты еще Шеелъ. Именно Шеелъ <sup>3)</sup> замѣтилъ, что, если оставить въ сиромъ погребѣ желѣзную пластинку, смоченную растворомъ поваренной соли, то, по прошествіи 14 дней, на пластинкѣ замѣчается выѣтрившаяся сода, а въ нижней части пластинки собираются капли хлористаго желѣза. Слѣдовательно, подъ вліяніемъ воздуха погребѣ извѣстной влажности и извѣстнаго содержанія углекислоты, образуются сода и хлорное желѣзо. Сода образуется также, при тѣхъ же условіяхъ, если растворомъ поваренной соли смочить известъ; при этомъ происходитъ и хлористый кальцій. Но соды не образуется, если растворомъ поваренной соли смочить свищовую пластинку и помѣстить ее въ тѣ же условия. Бертолле, основываясь на этихъ фактахъ, присоединилъ выѣтриваніе къ стимуламъ, обуславливающимъ направленіе химическихъ реакцій въ извѣстныхъ обстоятельствахъ <sup>4)</sup>, сравнилъ его съ кристаллизациею и объяснилъ нѣсколько явленій въ природѣ именно помощію выѣтриванія. Гроттусъ, въ 1816 году <sup>5)</sup>, обратилъ вниманіе на другую сторону реакціи Шеелъ, именно на одновременное образованіе, при этихъ реакціяхъ, выѣтривающейся и расплавляющейся соли, и поставилъ это въ зависимость отъ той среды, въ которой происходитъ реакція, т. е. отъ воздуха извѣстной влажности и извѣстнаго содержанія

углекислоты. Въ иной средѣ реакція будетъ идти иначе. Въ водномъ растворѣ, напримѣръ, она идетъ наоборотъ: изъ соды и хлористаго желѣза образуются хлористый натрій и углекислал окисъ желѣза. Отсюда онъ выводитъ заключеніе, что необходимо обращать вниманіе на среду, въ которой происходятъ реакціи и замѣчаетъ, что почти всѣ реакціи обмѣна были изслѣдованы только въ водныхъ растворахъ, слѣдовательно односторонне. Что касается до реакцій въ условіяхъ вышеприведенныхъ, то онъ говоритъ, что подобныя реакціи могутъ идти только въ томъ случаѣ, если изъ происходящихъ двухъ солей, одна обладаетъ большею расплывчивостію, а другая большею способностью выѣтриваться, чѣмъ первоначально взятыя соли, въ тѣхъ же условіяхъ. Въ этомъ стремленіи (обусловливаемомъ качествами среды) къ отступленію свойствъ въ противоположныя стороны, сравнительно съ свойствами первоначально взятыхъ соединеній, Гроттусъ и видитъ причину реакціи <sup>1)</sup>.

Изслѣдованія Пелуза <sup>2)</sup> надъ взаимнодѣйствіемъ нѣкоторыхъ соединеній въ спиртовыхъ растворахъ дали еще болѣе неопровержимыя доказательства зависимости реакцій отъ той среды, въ которой онѣ происходятъ, и показали всю односторонность изслѣдованій реакцій въ водныхъ растворахъ. Достаточно указать на слѣдующее: растворъ хлористоводороднаго газа въ спиртѣ разлагаетъ углебариевую, углестронціановую, углеманганезальную и угленатріевую соли, а не разлагаетъ углекаліевую соль; растворъ лимонной кислоты въ спиртѣ разлагаетъ углекаліевую соль, а не дѣйствуетъ на углебариевую, углестронціановую и углекальцевую

<sup>1)</sup> Гроттусъ думалъ, что и въ водныхъ растворахъ реакціи обмѣна зависятъ отъ подобныхъ же обстоятельствъ. Формулировалъ это онъ слѣдующимъ образомъ: если разность растворимостей двухъ взятыхъ среднихъ солей меньше, чѣмъ разность растворимостей двухъ могущихъ произойти изъ нихъ новыхъ солей, то обмѣнъ происходитъ; если же наоборотъ, то не происходитъ. Гораздо позднѣе, въ 1854 году, Маргеритъ (Comptes rend. 38, 304), не упоминая о статьяхъ Гроттуса, доказывалъ, что обмѣнъ происходитъ и въ томъ случаѣ, если взять растворъ двухъ солей, изъ которыхъ одна представляетъ наименьшую растворимость, сравнительно съ растворимостію тѣхъ солей, которыя могутъ произойти въслѣдствіе обмѣна. Замѣчательно, что Маргеритъ неопытнымъ образомъ заключалъ изъ законовъ Бертолле, что въ данномъ случаѣ обмѣна не будетъ, тогда какъ изъ законовъ Бертолле прямо вытекаетъ противоположное.

<sup>2)</sup> Ann. de Chim. et de Phys. 1832, 50, стр. 314 и 431.

<sup>1)</sup> Statique chim. I. 133.

<sup>2)</sup> Annales de Chimie 82.

<sup>3)</sup> (Mem. de Chim. T. 2.) Schweiger's J. für Ch. u. Ph. 18, 115,

<sup>4)</sup> Essai de Statique chim. I, 403 De l'efflorescence.

<sup>5)</sup> Schweiger's Journ. f. Ch. u. Phys. 18, 115.



соли. Свойства уксусной кислоты в спиртовом растворе также дѣлаются иными, чѣмъ въ водномъ растворе; это какъ будто двѣ различныя кислоты. Въ спиртовомъ растворе уксусная кислота не дѣйствуетъ ни на поташъ, ни на мѣль, ни на многія другія углекислыя соли. Законы Бертолле относятся, слѣдовательно, только къ одному частному случаю, — къ реакціямъ въ присутствіи воды; въ отсутствіи же воды статика реакцій совершенно иная и предметъ этотъ почти петронуть.

Для изученія реакцій объёма въ отсутствіи воды, необходимо выбрать соединения, удовлетворяющія слѣдующимъ условіямъ. Эти соединения, при условіяхъ изученія реакцій, должны давать однородныя жидкія смѣси, изъ которыхъ, во время реакцій, не должны выдѣляться нерастворимые продукты. Для реакцій слѣдуетъ выбрать такія тѣла, которыя не вступали бы одно съ другимъ въ прямыя соединения и не разлагались бы, при нагреваніи, въ извѣстныхъ предѣлахъ температуры. Свойства продуктовъ реакцій должны допускать точное опредѣленіе количествъ ихъ, причемъ, конечно, слѣдуетъ обращать вниманіе на то, чтобы истинный результатъ реакцій не былъ измѣненъ послѣдующею обработкою. Простота состава изслѣдуемыхъ соединений — условіе также весьма желательное при началѣ изученія. Подобрать рядъ соединений, удовлетворяющихъ этимъ условіямъ — довольно трудно. Эта трудность и была, безъ сомнѣнія, причиною, задерживавшею изученіе реакцій объёма въ отсутствіи воды, какъ и о томъ упомянулъ выше (стр. 25). Я выбралъ комбинацію четыреххлористаго и четырехбромистаго углерода съ хлористыми и бромистыми соединениями нѣкоторыхъ элементовъ, именно съ хлористымъ и бромистымъ боромъ, съ хлористымъ кремніемъ, съ хлористымъ титаномъ, съ хлористымъ и бромистымъ мышьякомъ, съ хлористымъ и бромистымъ оловомъ, съ хлористой и бромистой фосфоромъ. Для изученія реакцій объёма, я бралъ или хлористый углеродъ и какое либо изъ бромистыхъ соединений, или бромистый углеродъ и какое либо изъ хлористыхъ соединений, смѣшивалъ ихъ, подвергалъ нѣкоторое время извѣстной температурѣ и послѣ реакцій опредѣлялъ происшедшій объёмъ. Эта комбинація удовлетворяетъ всѣмъ вышеизложеннымъ условіямъ. Дѣйствительно всѣ приведенныя соединения или жидки, или плавятся при незначительномъ возвыше-

ніи температурѣ; хлористый углеродъ смѣшивается съ жидкими бромистыми соединениями и легко растворяетъ тѣ изъ нихъ, которыя, при обыкновенной температурѣ, существуютъ въ твердомъ видѣ; бромистый же углеродъ легко растворяется въ жидкихъ хлористыхъ соединенияхъ. При реакціяхъ, изъ смѣсей не выдѣляются твердые продукты. Въ соединеніи между собою приведенныя тѣла не вступаютъ. Они удовлетворительно выдерживаютъ нагреваніе до 170—180°, въ отсутствіи воздуха. Всѣ эти соединения обладаютъ крайней простотою состава, причемъ, впрочемъ, всѣ атомы, входящихъ въ составъ ихъ мѣняются отъ 11 (боръ) до 118 (олово). Что касается до химическихъ свойствъ этихъ соединений, то они, въ отношеніи дѣйствія на нихъ воды, рѣзко раздѣляются на двѣ группы. Къ одной группѣ принадлежитъ четыреххлористый и четырехбромистый углеродъ и на нихъ вода не дѣйствуетъ разлагающимъ образомъ, покрайней мѣрѣ при обыкновенной температурѣ. Къ другой группѣ относятся всѣ остальные изъ упомянутыхъ хлористыхъ и бромистыхъ соединений и вода разлагаетъ ихъ при обыкновенной температурѣ violento и легко, превращая въ хлористый или бромистый водородъ и въ соответствующія кислоты: борную, кремневую, фосфорную, титановую, мышьяковистую и оловянную. Положимъ, взята смѣсь хлористаго углерода съ бромистымъ боромъ; если ее взболтать съ водою и пропустить чрезъ мокрый фильтръ, то эта смѣсь раздѣлится на хлористый углеродъ, который останется на фильтрѣ, и на растворъ, въ которомъ будутъ заключены продукты разложенія водою бромистаго бора, т. е. бромистый водородъ и борная кислота, и который отщѣдится отъ четыреххлористаго углерода. Очевидно, что по количеству бромистаго водорода легко заключить о количествѣ бромистаго бора бывшаго въ смѣси. Если ту же смѣсь четыреххлористаго углерода и бромистаго бора мы будемъ нѣкоторое время нагревать, и затѣмъ подвергнемъ для раздѣленія обработкѣ водою, то найдемъ, что въ водномъ растворе, кромѣ борной кислоты и бромистаго водорода, заключается еще и хлористый водородъ. Въ то же время легко замѣтить, что вмѣстѣ съ четыреххлористымъ углеродомъ остается на фильтрѣ и четырехбромистый углеродъ. Если послѣдняго много, то онъ является прямо въ видѣ бѣлыхъ хлопьевъ и его можно получить въ характерныхъ для четырехбромистаго углерода кристаллахъ, если выкристаллизовать изъ спирта; если же четырехбромистаго углерода незначительное количество,

то онъ растворяется въ четырехлористомъ углеродѣ и остается по испареніи послѣдняго. Слѣдовательно, послѣ нагрѣванія смѣси, произойдетъ обмѣнъ; часть брома бромистаго бора замѣстится хлоромъ четырехлористаго углерода, къ углероду же, вмѣсто отдѣлившагося отъ него хлора, присоединится бромъ. Чтобы количественно опредѣлить этотъ обмѣнъ, т. е. чтобы узнать, въ приведенномъ случаѣ, сколько брома въ бромистомъ борѣ замѣстилось хлоромъ, слѣдуетъ только опредѣлить въ водномъ растворѣ относительныя количества хлористаго и бромистаго водорода и вычислить, сколько брома соответствуетъ найденному количеству хлора; вычисленное количество брома и будетъ то количество его, которое замѣстилось хлоромъ; это количество можно выразить въ процентахъ отъ всего количества брома и прямо найденнаго и вычисленнаго, т. е. принять бромъ бромистаго бора за 100. Все здѣсь сказанное относится, въ общемъ основаніи, къ каждой комбинаціи хлористаго углерода съ бромистыми соединеніями и бромистаго углерода съ хлористыми соединеніями. Вотъ главныя основанія моего метода. Что касается до подробностей исполненія этого метода и до полученныхъ результатовъ, то я изложу въ послѣдующемъ порядкѣ: 1) тѣ вещества, которыя были употреблены для реакцій, доказательство ихъ чистоты и нѣкоторыя замѣчанія относительно ихъ свойствъ; 2) способы, примѣненные для смѣшенія четырехлористаго углерода съ бромистыми соединеніями и четырехлористаго углерода съ хлористыми соединеніями, для нагрѣванія полученныхъ смѣсей и для анализа ихъ; 3) результаты анализова и 4) выводы.

### 1. Вещества, служившія для реакцій.

1) *Хлористый боръ*,  $\text{BCl}_3$ . Это соединеніе я постоянно приготавливалъ по моему способу <sup>1)</sup>. Послѣ одной перегонки, опредѣленіе хлора дало слѣдующія числа:

0,324 гр. вѣщ. дали 1,186 AgCl и 0,006 Ag т. е. 91,17% хлора. По расчету въ хлористомъ борѣ 90,63% хлора.

2) *Бромистый боръ*,  $\text{BBr}_3$ . Попытки получить бромистый боръ способомъ, подобнымъ полученію хлористаго бора — не удалось. Поэтому я приготавливалъ бромистый боръ по способу Девиля и Велера, именно пропусканіемъ паровъ брома надъ аморфнымъ бо-

<sup>1)</sup> Журн. Русс. Хим. Общ. 1870 г., стр. 178.

ромъ. Послѣ обезцвѣчиванія ртутью и нѣсколькихъ перегонокъ была получена жидкость, кипящая при 91°, и на воздухѣ сильно дымящая. 0,423 гр. вѣщ. дали 0,949 AgBr и 0,004 Ag. т. е. 96,21% брома. Въ  $\text{BBr}_3$  заключается 95,61% брома.

3) *Хлористый кремній*,  $\text{SiCl}_4$ . Это соединеніе, равно какъ и хлористый титанъ, были получены мною отъ Д. И. Менделѣева, благодаря его обязательности. Хлористый кремній былъ очищенъ взыбалтываніемъ со ртутью и перегонкою, 0,348 грамм. вѣщ. дали 1,147 AgCl и 0,014 Ag., т. е. 82,84% хлора.

Въ  $\text{SiCl}_4$  заключается 83,11% хлора.

4) *Хлористый титанъ*,  $\text{TiCl}_4$ . Послѣ взыбалтыванія со ртутью сильно окрашенной жидкости, получился безцвѣтный продуктъ, который весь сполна перешелъ при +135°.

0,336 гр. вѣщ. дали 1,002 AgCl и 0,0035 Ag., т. е. 74,11% хлора. По расчету, если принять пай титана за 48, то  $\text{TiCl}_4$  содержитъ 74,73% хлора, если же пай титана принять за 50, то 73,96% хлора.

5) *Хлорокись фосфора*,  $\text{POCl}_2$ . Изъ продажной хлорокиси послѣ нѣсколькихъ перегонокъ, былъ полученъ продуктъ, кипящій при 106 — 107°.

0,317 гр. вѣщ. дали 0,884 AgCl и 0,003 Ag., т. е. 69,30% хлора.  $\text{POCl}_2$  содержитъ 69,38% хлора.

6) *Бромокись фосфора*,  $\text{POBr}_2$ . Она была приготавливаема приливаніемъ по каплямъ брома къ смѣси трехбромистаго фосфора и воды (количества веществъ по уравненію.  $\text{PBr}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{Br}_2 = \text{PBr}_2\text{O} + 2\text{HBr}$ ). Этотъ способъ приготавливанія  $\text{POBr}_2$  есть видоизмѣненіе способа Гейтера и Михаелиса <sup>1)</sup>, которые получали  $\text{POBr}_2$  изъ продуктовъ реакціи брома на смѣсь трехлористаго фосфора и воды. Необходимо замѣтить, что при 0° трехбромистый фосфоръ не реагируетъ замѣтнымъ образомъ съ водою. Послѣ нѣсколькихъ перегонокъ была получена безцвѣтная, кристаллическая бромокись фосфора.

1,196 гр. вѣщ. дали 3,345 AgBr, т. е. 83,40% брома.

Въ  $\text{POBr}_2$  заключается 83,62% брома.

7) *Хлористый мышьякъ*,  $\text{AsCl}_3$ , и

8) *Хлористое олово*,  $\text{SnCl}_4$ , были приготовлены пропусканіемъ сухаго хлора надъ размельченными металлами. Измельченныя олово

<sup>1)</sup> Zeitschrift f. Chemie, 1871. 158.

или мышьяк помещались в широкую трубку, поставленную под несколько наклона и оттянутую с обеих концов. Верхний оттянутый конец сообщался с прибором, отделяющим сухой хлористый газ, а нижний конец был загнут и соединен посредством пробки с колбою, в которую и стекал хлористый металл, по мере образования. В другое отверстие пробки была вставлена трубка, отводящая избыток хлора.

0,509  $\text{AsCl}_3$  дали 1,196  $\text{AgCl}$  и 0,0075  $\text{Ag}$ , т. е. 58,58% хлора.

$\text{AsCl}_3$  содержит 58,68% хлора.

0,394  $\text{SnCl}_4$  дали 0,869  $\text{AgCl}$ , т. е. 54,56% хлора.

$\text{SnCl}_4$  содержит 54,61% хлора.

9) *Бромистый мышьяк*,  $\text{AsBr}_3$ ,

10) *Бромистое олово*,  $\text{SnBr}_4$ . Весьма удобный способ приготовления этих соединений состоит в следующем: отвешенный для реакции сухой бром разбавляют приблизительно равным объемом сфринстаго углерода и колбу, содержащую эту смесь, ставят в холодную воду. Затем понемногу вносят измельченные мышьяк или олово; вначале каждая порция внесенного металла производит сильную реакцию, но когда уже внесено около трех четвертей всего количества, то колбу следует вынуть из холодной воды; иначе реакция идет весьма медленно. Затем отгоняют сфринстий углерод из водяной бани, а остаток фракционируют из реторты.

0,746  $\text{AsBr}_3$  дали 1,3355  $\text{AgBr}$  и 0,002  $\text{Ag}$ , т. е. 76,36% брома.

В  $\text{AsBr}_3$  заключается 76,19% брома.

0,679  $\text{SnBr}_4$  дали 1,169  $\text{AgBr}$ , т. е. 73,25% брома.

В  $\text{SnBr}_4$  заключается 73,06% брома.

11) *Четыреххлористый углерод*,  $\text{CCl}_4$ . Продажный продукт был очищен перегонкой и в части, кипящей постоянно при  $+78^\circ$ , был определен хлор посредством этилата натрия. Этот способ определения хлора, примененный Гровесом и Боласом по поводу анализа четырехбромистаго углерода, вполне применим и к хлорным соединениям углерода и весьма удобен. Этилат натрия дается прямо в той трубке, которую нагрены запаять; в нее помещают четыреххлористый углерод в запаянном тонкостенном шарике. По окончании реакции, которая требует нагревания до  $100-120^\circ$  в продолжение пяти или шести часов, содержимое трубки необходимо разбавить большим количеством

воды, дать отстояться и процедить. В фильтрате хлор определяется обыкновенным способом.

0,751  $\text{CCl}_4$  дали 2,7875  $\text{AgCl}$  и 0,008  $\text{Ag}$ , т. е. 92,17% хлора.

В  $\text{CCl}_4$  заключается 92,20% хлора.

12) *Четырехбромистый углерод*,  $\text{CBr}_4$ . Соединение это я приготовлял из сфринстаго углерода и бромистаго йода, по способу Гровеса и Боласа <sup>1)</sup>. Я могу подтвердить все их показания. Следует избегать брать избыток сфринстаго углерода, против той пропорции, которую указывают Гровес и Болас; полезнее, скорее, брать избыток брома, несмотря на то, что весьма много брома остается после реакции в неизменном виде. Не следует также греть долее двух суток, причем температура не должна превышать  $+150^\circ$ . В противных случаях выход четырехбромистаго углерода становится крайне мал, вероятно вследствие того, что он вступает в реакцию с сфринстим углеродом. Впрочем, и при соблюдении всех приведенных условий выход четырехбромистаго углерода не велик. Из 500 гр. брома и 60 гр. сфринстаго углерода получается около 60 грамм не вполне чистаго четырехбромистаго углерода.

0,203  $\text{CBr}_4$  дали 0,465  $\text{AgBr}$ , т. е. 97,04% брома.

В  $\text{CBr}_4$  заключается 96,39% брома.

## 2. О способах составления смесей, нагревания их, и анализа после реакции.

До настоящего времени я исследовал реакции четыреххлористаго и четырехбромистаго углерода только с эквивалентными, относительно галоида, количествами хлористых и бромистых соединений ( $\text{CBr}_4$  и  $\text{SnCl}_4$ ,  $3\text{CBr}_4$  и  $4\text{AsCl}_3$ ,  $3\text{CCl}_4$  и  $4\text{PbBr}_2$  и т. д.) Для составления таких смесей я поступал следующим образом. В небольшой пробирке с оттянутым и запаянным концом я отвешивал произвольное количество хлористаго или бромистаго соединения, напр. хлористаго олова, бромистаго мышьяка и т. п. Затем в отдельном сосуде (стоячий цилиндр для хлористаго углерода и маленькая стеклянная чашечка для бромистаго углерода) и отвешивал немного больше эквивалентнаго количества хлористаго или бромистаго углерода и помещал

<sup>1)</sup> Annalen der Chem. u. Pharm. 156, 60.

тотъ или другой въ ту же пробирку, снявъ помощію раскаленной стеклянной палочки запаанный конецъ ея, на оттянутой части котораго, еще до перваго взвѣшиванія, была проведена черта напилькомъ. Помѣстивъ въ пробирку галогидное соединеніе углерода, я ее опять запаивалъ и снова взвѣшивалъ вмѣстѣ съ отрѣзаннымъ кончикомъ. Прибыль въ вѣсѣ показывала дѣйствительно взятое количество хлористаго или бромистаго углерода. Послѣ нѣсколькихъ предварительныхъ опытовъ легко было приблизительно опредѣлить, какой избытокъ хлористаго или бромистаго углерода, противъ расчета, слѣдуетъ брать въ данномъ случаѣ, чтобы, при окончательномъ взвѣшиваніи, получить число близкое къ теоретическому. Чтобы показать степень точности этого способа приготовления смѣсей, привожу, для примѣра, рядъ ихъ одного изъ первыхъ приготовленій.

1) $4\text{Br}_2 + 3\text{CCl}_4$	Вмѣсто	31,51%	$\text{CCl}_4$	взято	31,35%
2) $\text{SiCl}_4 + \text{CBr}_4$	"	66,13%	$\text{CBr}_4$	"	66,02%
3) $4\text{POCl}_3 + 3\text{CBr}_4$	"	61,57%	$\text{CBr}_4$	"	61,52%
4) $4\text{POBr}_3 + 3\text{CCl}_4$	"	28,69%	$\text{CCl}_4$	"	28,75%
5) $\text{SiCl}_4 + \text{CBr}_4$	"	63,35%	$\text{CBr}_4$	"	63,50%
6) $4\text{AsCl}_3 + 3\text{CBr}_4$	"	57,82%	$\text{CBr}_4$	"	57,73%
7) $4\text{AsBr}_3 + 3\text{CCl}_4$	"	26,82%	$\text{CCl}_4$	"	26,61%
8) $\text{SnCl}_4 + \text{CBr}_4$	"	56,08%	$\text{CBr}_4$	"	55,97%
9) $\text{SnBr}_4 + \text{CCl}_4$	"	26,00%	$\text{CCl}_4$	"	25,83%

Изъ этого видно, что разность между вычисленными и дѣйствительно взятыми количествами не превосходитъ  $\pm 0,2\%$ , т. е. можно принять, что смѣшанныя вещества дѣйствительно взяты въ эквивалентныхъ количествахъ. Такъ какъ подобныя смѣси приготовлялись мною много разъ, по мѣрѣ надобности, причемъ, конечно, смѣси однихъ и тѣхъ же веществъ, но различнаго приготовления, не были вполнѣ тождественны, то я привожу ниже процентный составъ каждой той смѣси, которая анализируется. За мѣчу здѣсь, что при смѣшеніи всѣхъ, безъ исключенія, приведенныхъ соединеній, съ цѣлію получить упомянутыя смѣси, замѣчалось значительное поглощеніе тепла. За однимъ исключеніемъ, всѣ смѣси представляли при обыкновенной температурѣ жидкости вполнѣ однородныя. Только для полнаго растворенія  $4\text{POBr}_3$  въ  $3\text{CCl}_4$  необходимо нагрѣваніе до  $+30^\circ$ . Медленно и съ трудомъ растворяется также четырехбромистый углеродъ въ хлористомъ кремніи, тогда какъ въ хлористомъ титанѣ растворяется чрезвычайно

легко. Отношеніе же количества четырехбромистаго углерода къ количествамъ хлористаго кремнія и хлористаго титана въ смѣси почти одинаково.

Нагрѣваніе этихъ смѣсей, составленныхъ изъ соединеній летучихъ въ частію подверженныхъ дѣйствію влажнаго воздуха, необходимо требовало запаанныхъ сосудовъ. Каждую смѣсь требовалось, слѣдовательно, изъ пробирки размѣстить въ нѣсколько трубокъ, предназначенныхъ для запаиванія. При этомъ необходимо было каждую трубку почти совершенно наполнять жидкостью и оставлять какъ можно менѣе пустаго пространства. Дѣйствительно, незанятое смѣсью пространство трубокъ могло значительно нарушить эквивалентныя отношенія тѣлъ, реагирующихъ въ жидкомъ и парообразномъ состояніяхъ, такъ какъ летучесть и взятыхъ и происходящихъ изъ нихъ соединеній весьма различна. Съ другой стороны, реакція между соединеніями въ парообразномъ состояніи, могла идти иначе, чѣмъ между тѣми же соединеніями въ жидкомъ состояніи. Это доказывается опытами Бертело, который показалъ, что реакція кислоты на спиртъ, если вещества реагируютъ въ парообразномъ состояніи, на  $15\%$ — $20\%$  идетъ далѣе, чѣмъ если вещества реагируютъ въ жидкомъ состояніи. Наоборотъ, вода разлагаетъ сложный эфиръ гораздо слабѣе при реакціи въ парообразномъ состояніи, чѣмъ въ жидкомъ состояніи <sup>1)</sup>. Къ тому же особые мои опыты показали, что кислородъ воздуха, при сильномъ нагрѣваніи, дѣйствуетъ на четырехбромистый углеродъ, разлагая его отчасти, причемъ выдѣляется бромъ. Для возможно совершеннаго наполненія трубокъ и для сохраненія въ нихъ опредѣленнаго состава смѣси, я поступалъ слѣдующимъ образомъ. Я бралъ обыкновенныя газопроводныя трубки, въ 3 или 4 миллиметра внутренняго діаметра и съ толщиной стѣнокъ около миллиметра; оба конца трубки и оттягивалъ, такъ что происходило цилиндрическое помѣщеніе, длиною въ  $2-2\frac{1}{2}$  сантим., а шириною, какъ сказано, въ 3—4 миллим.; оба конца такого помѣщенія были, слѣдовательно, оттянуты въ капиллярныя трубки, длиною каждая около 10 сантим.; одна капиллярная трубка оставалась открытою, а на концѣ другой я выдувалъ шарикъ діаметромъ  $1\frac{1}{2}$ —2 сантим. Наполненіе этихъ трубокъ производилось слѣдующимъ образомъ: шарикъ слабо подогрѣвался и открытый конецъ капиллярной трубки

<sup>1)</sup> Ann. de Chim. et de Phys. (3) 68. 239.

погружался въ данную смѣсь, которая, вслѣдствіе постепеннаго охлажденія шарика, медленно входила въ капиллярную трубку, занимала затѣмъ цилиндрическое пространство и наконецъ доходила до суженія, образуемаго началомъ другой капиллярной трубки, на концѣ которой былъ выдутъ шарикъ. Въ этотъ моментъ я отпаявалъ шарикъ помощію паяльной трубки, и слѣд. запаивалъ капиллярную трубку, на концѣ которой онъ находился. Между запаяннымъ мѣстомъ и поверхностью жидкости оставалось, такимъ образомъ, нѣсколько воздуха. Затѣмъ открытый конецъ трубки вынимался изъ смѣси и широкая, цилиндрическая часть ея погружалась въ смѣсь. Вслѣдствіе охлажденія, уровень жидкости въ открытой капиллярной трубкѣ постепенно опускался и во время этого пониженія и запаивалъ трубку. Такимъ образомъ получались трубки, съ двумя оттянутыми запаянными концами, до  $\frac{5}{16}$  или  $\frac{6}{17}$  внутреннего объема наполненныя жидкостью. Трубки, приготовленныя такимъ образомъ, служили для всѣхъ дальнѣйшихъ опытовъ.

Только для комбинаціи хлористаго бора съ четырехбромистымъ углеродомъ нельзя было употребить этого способа наполненія трубокъ. Препятствіемъ къ тому служили большая летучесть хлористаго бора и нерастворимость въ немъ четырехбромистаго углерода при температурѣ охлаждающей смѣси. Поэтому я прямо производилъ смѣшеніе хлористаго бора съ четырехбромистымъ углеродомъ въ трубкахъ, назначенныхъ для нагреванія, въ каждой отдѣльно. Для этого я бралъ трубки нѣсколько большихъ размѣровъ и съ болѣе толстыми стѣнками, чѣмъ для другихъ смѣсей; одинъ конецъ такой трубки я запаивалъ, а другой оттягивалъ въ трубку настолько широкую, чтобы чрезъ нее возможно было вспаніе четырехбромистаго углерода. Вначалѣ пустую трубку я взвѣшивалъ, затѣмъ помещалъ въ охлаждающую смѣсь, отгонялъ въ нее столько хлористаго бора, чтобы онъ занялъ, приблизительно, половину ея широкой части, запаивалъ ее и снова взвѣшивалъ. Затѣмъ бралъ эквивалентное количество четырехбромистаго углерода и вспалъ его въ ту же трубку, которая была предварительно охлаждена и затѣмъ вскрыта. Послѣ этого я ее снова запаивалъ и взвѣшивалъ. Такимъ образомъ и смѣсь хлористаго бора съ четырехбромистымъ углеродомъ была приведена въ тѣ же условія помещенія, какъ и другія смѣси. Смѣсь эта при обыкновенной температурѣ представляла однородную жидкость.

Что касается до пріемовъ разложенія смѣсей, находившихся въ трубкахъ, водою и до анализа, то они заключаются въ слѣдующемъ. Каждую трубку, послѣ реакціи, я надплавлялъ въ нѣсколькихъ мѣстахъ, вставлялъ въ банку съ плотнопритертой пробкою, наливалъ въ банку до половины воды и въ закупоренной плотно банкѣ сильнымъ встряхиваніемъ разбивалъ трубку. Жидкость изъ банки я отдѣживалъ чрезъ мокрый фильтръ отъ выдѣлившихся хлористаго и бромистаго углерода, промывалъ банку и осколки стекла водою, а полученный фильтратъ оставялъ стоять дни на два или на три, снова процѣживалъ и затѣмъ уже приступалъ къ опредѣленію въ немъ хлористаго и бромистаго водорода. Это послѣднее дѣлалось съ цѣлію удалить изъ раствора слѣды хлористаго и бромистаго углерода. Вода свѣже отдѣвленная отъ четыреххлористаго и четырехбромистаго углерода пахнетъ ими довольно сильно, но, простоявъ нѣсколько дней и въ особености снова процѣвленная, совершенно теряетъ этотъ запахъ и не даетъ даже слабой мутн съ азотносеребряною солью <sup>1)</sup>. Послѣ вторич-

<sup>1)</sup> Напротивъ того, если къ водѣ, тогчасъ послѣ насыщенія ея продолжительнымъ избалтываніемъ съ четырехбромистымъ или четыреххлористымъ углеродомъ, прилить азотносеребряной соли, то появляется слабая муть. Слѣдующіе опыты показываютъ отношеніе воды насыщенной четыреххлористымъ и четырехбромистымъ углеродомъ къ раствору азотносеребряной соли.

Опытъ 1. Къ 100 куб. сант. свѣже насыщеннаго воднаго раствора четырехбромистаго углерода былъ прилитъ растворъ азотносеребряной соли и чрезъ  $\frac{1}{4}$  часа процѣженъ.

Всѣхъ тигля съ золою фильтра	= 10,7723
Всѣхъ тигля	= 10,7700
	0,0023
Всѣхъ золя фильтра	= 0,0018
Всѣхъ метал. серебра	= 0,0005

Опытъ 2. Къ 100 куб. сант. свѣже насыщеннаго воднаго раствора четыреххлористаго углерода былъ прилитъ растворъ азотносеребряной соли и чрезъ  $\frac{1}{4}$  часа отдѣженъ.

Всѣхъ тигля съ золою фильтра.	= 10,7720
Всѣхъ тигля.	= 10,7700
	0,0020
Всѣхъ золя фильтра.	= 0,0018
Всѣхъ метал. серебра.	= 0,0002

наго процеживания фильтратъ прямо осаждаютъ азотосеребряную солью, если только въ немъ не содержится соединений, мешающихъ опредѣленію галоидовъ, т. е. оловянной и титановой кислотъ. Первую я выдѣлялъ по общему способу азотноаммиачною солью, а вторую аммиакомъ. Что касается дальнѣйшаго хода анализа, то я употреблялъ два способа, или все полученное галоидное серебро прямо взвѣшивалъ, или часть его разлагалъ хлоромъ по извѣстному способу. Послѣдній способъ я употреблялъ въ тѣхъ случаяхъ, когда предварительные опыты показали, что замѣщеніе происходитъ, и считаю этотъ способъ крайне удобнымъ для условій моихъ опытовъ. Дѣйствительно результаты, полученные при помощи этого способа, насколько не зависятъ отъ потерь, легко могущихъ произойти при многочисленныхъ промываніяхъ, отцѣживаніяхъ и помѣщеніи осадка на фильтръ. И при быстромъ производствѣ этихъ операцій можно быть увѣреннымъ, что отношеніе хлористаго водорода къ бромистому въ растворѣ не измѣнится и что отношеніе хлористаго серебра къ бромистому останется тоже самое. Этимъ способомъ и произведено большинство анализовъ. Но мнѣ необходимо было также узнать, не измѣняется ли отношеніе составныхъ частей смѣси при наполненіи ею трубокъ и другихъ операціяхъ до анализа. Для этого мнѣ слѣдовало взвѣсить галоидное серебро, полученное отъ разложенія водою отцѣвленного количества данной смѣси. Въ этомъ случаѣ я опредѣлялъ весь всего галоиднаго серебра.

Опытъ 3. Къ 100 куб. сант. свѣженасыщеннаго раствора четырехбромистаго углерода былъ прилитъ растворъ азотосеребряной соли и отцѣженъ черезъ сутки.

Вѣсъ тигля съ золою фильтра.	= 10,7734
Вѣсъ тигля.	= 10,7700
	0,0034
Вѣсъ золи фильтра.	= 0,0018
Вѣсъ метал. серебра.	= 0,0016

Опытъ 4. Къ 100 куб. сант. свѣженасыщеннаго раствора четыреххлористаго углерода былъ прилитъ растворъ азотосеребряной соли и черезъ сутки процеженъ.

Вѣсъ тигля съ золою фильтра.	= 10,7725
Вѣсъ тигля.	= 10,7700
	0,0025
Вѣсъ золи фильтра.	= 0,0018
Вѣсъ метал. серебра.	= 0,0007

## 3. Анализы.

а. Анализы смѣсей, помѣщенныхъ въ трубки, но не подвергнутыхъ нагреванію, спустя 2—3 сутки послѣ приготовленія смѣсей. Каждая трубка была взвѣшена до наполненія смѣсью и потомъ, такъ что въ смѣсей, находящихся въ трубкахъ — извѣстенъ. Количество кислотнаго галоидангидрида, заключающееся въ этихъ смѣсяхъ, вычислено, основываясь на составѣ смѣси.

1.  $4\text{VCl}_3 + 3\text{CBr}_4 = 1,162$  гр.  $\text{VCl}_3 = 0,336$  гр. Получено 1,223 AgCl и 0,0085 Ag, т. е. 90,86% хлора. Въ  $\text{VCl}_3$  заключается 90,63% хлора.

2.  $4\text{VBr}_3 + 3\text{CCl}_4 = 0,732$  гр.  $\text{VBr}_3 = 0,501$  гр. Получено 1,137 AgBr, т. е. 96,56% брома. Въ  $\text{VBr}_3$  заключается 95,61% брома.

3.  $\text{SiCl}_4 + \text{CBr}_4 = 0,549$  гр.  $\text{SiCl}_4 = 0,1865$  гр. Получено 0,630 AgCl и 0,0025 Ag, т. е. 83,96% хлора. Въ  $\text{SiCl}_4$  заключается 83,11% хлора.

4.  $4\text{POCl}_3 + 3\text{CBr}_4 = 0,588$  гр.  $\text{POCl}_3 = 0,2238$ . Получено 0,617 AgCl и 0,0045 Ag, т. е. 68,86% хлора. Въ  $\text{POCl}_3$  заключается 69,38% хлора.

5.  $4\text{POVBr}_3 + 3\text{CCl}_4 = 1,542$  гр.  $\text{POVBr}_3 = 1,112$ . Получено 2,167 AgBr и 0,0085 Ag, т. е. 83,49% брома. Въ  $\text{POVBr}_3$  заключается 83,62% брома.

6.  $\text{TiCl}_4 + \text{CBr}_4 = 0,452$  гр.  $\text{TiCl}_4 = 0,1647$ . Получено 0,473 AgCl и 0,0165 Ag, т. е. 74,25% хлора. Въ  $\text{TiCl}_4$  заключается 73,96% хлора (Ti=48).

7.  $4\text{AsCl}_3 + 3\text{CBr}_4 = 0,863$  гр.  $\text{AsCl}_3 = 0,3648$ . Получено 0,888 AgCl и 0,008 Ag, т. е. 58,16% хлора. Въ  $\text{AsCl}_3$  заключается 58,68% хлора.

8.  $4\text{AsBr}_3 + 3\text{CCl}_4 = 0,691$  гр.  $\text{AsBr}_3 = 0,5071$ . Получено 0,903 AgBr и 0,0045 Ag, т. е. 76,41% брома. Въ  $\text{AsBr}_3$  заключается 76,19% брома.

9.  $4\text{AsBr}_3 + 3\text{CCl}_4 = 1,141$  гр.  $\text{AsBr}_3 = 0,835$ . Получено 1,494 AgBr и 0,0015 Ag, т. е. 76,25% брома. Въ  $\text{AsBr}_3$  заключается 76,19 брома.

10.  $\text{SnCl}_4 + \text{CBr}_4 = 0,553$  гр.  $\text{SnCl}_4 = 0,243$ . Получено 0,539 AgCl, т. е. 54,86%. Въ  $\text{SnCl}_4$  заключается 54,61% хлора.

11.  $\text{SnCl}_4 + \text{CBr}_4 = 0,9725$  гр.  $\text{SnCl}_4 = 0,4274$ . Получено 0,9350 AgCl, т. е. 54,13% хлора. Въ  $\text{SnCl}_4$  заключается 54,61% хлора.

12.  $\text{SnBr}_4 + \text{CCl}_4 = 0,657$  гр.  $\text{SnBr}_4 = 0,487$ . Получено 0,823  $\text{AgBr}$  и 0,0011  $\text{Ag}$ , т. е. 73,03% брома. В  $\text{SnBr}_4$  заключается 73,06% брома.

Анализы эти доказывают:

1) Что состав смесей не изменится во время наполнения или трубок.

2) Что вода, содержащая хлористый и бромистый водород, а также другие кислоты, происходящие от разложения кислотных галоидангидридов, не действует разлагающим образом на четыреххлористый и четырехбромистый углерод;

3) Что объёма между взятыми веществами, при обыкновенной температурѣ, в продолжение 2—3 суток послѣ смѣшенія ихъ — не происходитъ.

б) Анализы смесей послѣ нагреванія ихъ при 123—125° в продолженіи 14 суток<sup>1)</sup>.

13.  $4\text{BCl}_3 + 3\text{CBr}_4 = 32,06\%$   $\text{BCl}_3$  и 67,94%  $\text{CBr}_4$ . Взятая смесь содержала 32,04%  $\text{BCl}_3$  и 67,96%  $\text{CBr}_4$ . Убыль в весе для 0,7070 гал. сер.=0,0105. В  $\text{BCl}_3$  4,86% хлора замѣтились бромомъ.

14.  $4\text{VBr}_3 + 3\text{CCl}_4 = 68,48\%$   $\text{VBr}_3$  и 31,52%  $\text{CCl}_4$ . Взятая смесь содержала 69,19%  $\text{VBr}_3$  и 30,81%  $\text{CCl}_4$ . Убыль в весе для 0,868 гал. сер.=0,1550. В  $\text{VBr}_3$  29,91% брома замѣтились хлоромъ.

15.  $4\text{VBr}_3 + 3\text{CCl}_4 = 68,48\%$   $\text{VBr}_3$  и 31,52%  $\text{CCl}_4$ . Взятая смесь содержала 69,19%  $\text{VBr}_3$  и 30,81%  $\text{CCl}_4$ . Убыль в весе для 0,674 галонд. сер.=0,1195. В  $\text{VBr}_3$  30,52% брома замѣтились хлоромъ.

16.  $\text{SiCl}_4 + \text{CBr}_4 = 33,86\%$   $\text{SiCl}_4$  и 66,14%  $\text{CBr}_4$ . Взятая смесь содержала 33,91%  $\text{SiCl}_4$  и 66,09%  $\text{CBr}_4$ . Убыль в весе для 0,4675 гал. сер.=0,0110. В  $\text{SiCl}_4$  7,77% хлора замѣтились бромомъ;

17.  $\text{SnCl}_4 + \text{CBr}_4 = 33,86\%$   $\text{SnCl}_4$  и 66,14%  $\text{CBr}_4$ . Взятая смесь

<sup>1)</sup> Эти и все послѣдующіе анализы были произведены такимъ образомъ, что часть полученнаго галоиднаго серебра разлагалась струею сухаго хлора в трубки съ шарикомъ изъ туполаннаго стекла; по этому весь смѣсь в каждой запальной трубкѣ не была определена. Результаты замѣненія выражены относительно галоидовъ. При этомъ, для удобства сравненія, количество галонда во всякомъ кислотномъ галоидангидридѣ принималось за 100. Если, напр., приведено, что в хлористомъ борѣ 4,86% хлора замѣтились бромомъ, то при этомъ принимается, что количество хлора в хлористомъ борѣ до замѣненія равнялось 100%, и изъ нихъ 4,86% замѣтились эквивалентнымъ количествомъ брома.

содержала 33,91%  $\text{SiCl}_4$  и 66,09%  $\text{CBr}_4$ . Убыль в весе для 0,553 гал. сер.=0,0130. В  $\text{SiCl}_4$  7,76% хлора замѣтились бромомъ.

18.  $4\text{POCl}_3 + 3\text{CBr}_4 = 38,13\%$   $\text{POCl}_3$  и 61,87%  $\text{CBr}_4$ . Взятая смесь содержала 38,30%  $\text{POCl}_3$  и 61,70%  $\text{CBr}_4$ . Убыль в весе для 0,8815 гал. сер.=0,0010. Замѣненія хлора бромомъ в  $\text{POCl}_3$  не было.

19.  $\text{TiCl}_4 + \text{CBr}_4 = 36,64\%$   $\text{TiCl}_4$  и 63,36%  $\text{CBr}_4$ . Взятая смесь содержала 36,69%  $\text{TiCl}_4$  и 63,31%  $\text{CBr}_4$ . Убыль в весе для 0,795 гал. сер.=0,0935. В  $\text{TiCl}_4$  42,99% хлора замѣтились бромомъ.

20.  $\text{TiCl}_4 + \text{CBr}_4 = 36,64\%$   $\text{TiCl}_4$  и 63,36%  $\text{CBr}_4$ . Взятая смесь содержала 37,16%  $\text{TiCl}_4$  и 62,84%  $\text{CBr}_4$ . Убыль в весе для 0,753 гал. сер.=0,0885. В  $\text{TiCl}_4$  42,94% хлора замѣтились бромомъ.

21.  $4\text{AsCl}_3 + 3\text{CBr}_4 = 42,16\%$   $\text{AsCl}_3$  и 57,84%  $\text{CBr}_4$ . Взятая смесь содержала 42,14%  $\text{AsCl}_3$  и 57,86%  $\text{CBr}_4$ . Убыль в весе для 0,607 гал. сер.=0,1145. В  $\text{AsCl}_3$  74,99% хлора замѣтились бромомъ.

22.  $4\text{AsCl}_3 + 3\text{CBr}_4 = 42,16\%$   $\text{AsCl}_3$  и 57,84%  $\text{CBr}_4$ . Взятая смесь содержала 42,14%  $\text{AsCl}_3$  и 57,86%  $\text{CBr}_4$ . Убыль в весе для 0,7345 гал. сер.=0,1382. В  $\text{AsCl}_3$  74,52% хлора замѣнилось бромомъ.

23.  $\text{AsBr}_3 + 3\text{CCl}_4 = 73,17\%$   $\text{AsBr}_3$  и 26,83%  $\text{CCl}_4$ . Взятая смесь содержала 73,27%  $\text{AsBr}_3$  и 26,73%  $\text{CCl}_4$ . Убыль в весе для 1,1255 гал. сер.=0,2600. В  $\text{AsBr}_3$  3,13% брома замѣтились хлоромъ.

24.  $\text{SnCl}_4 + \text{CBr}_4 = 43,92\%$   $\text{SnCl}_4$  и 56,08%  $\text{CBr}_4$ . Взятая смесь содержала 43,95%  $\text{SnCl}_4$  и 56,05%  $\text{CBr}_4$ . Убыль в весе для 0,6170 гал. сер.=0,1095. В  $\text{SnCl}_4$  69,64% хлора замѣтились бромомъ.

25.  $\text{SnCl}_4 + \text{CBr}_4 = 43,92\%$   $\text{SnCl}_4$  и 56,08%  $\text{CBr}_4$ . Взятая смесь содержала 43,95%  $\text{SnCl}_4$  и 56,05%  $\text{CBr}_4$ . Убыль в весе для 0,7205 гал. сер.=0,1275. В  $\text{SnCl}_4$  69,33% хлора замѣнилось бромомъ.

26.  $\text{SnBr}_4 + \text{CCl}_4 = 73,98\%$   $\text{SnBr}_4$  и 26,02%  $\text{CCl}_4$ . Взятая смесь содержала 74,35%  $\text{SnBr}_4$  и 25,65%  $\text{CCl}_4$ . Убыль в весе для 0,772 гал. сер.=0,1800. В  $\text{SnBr}_4$  1,95% брома замѣтились хлоромъ.

с) Анализы смесей послѣ нагреванія ихъ при 122°—125° в продолженіи 28 сутокъ.

27.  $4\text{BCl}_3 + 3\text{CBr}_4 = 32,06\%$   $\text{BCl}_3$  и 67,94%  $\text{CBr}_4$ . Взятая смесь содержала 32,08%  $\text{BCl}_3$  и 67,92%  $\text{CBr}_4$ . Убыль в весе для 0,7950 гал. сер.=0,0165. В  $\text{BCl}_3$  6,83% хлора замѣнилось бромомъ.

28.  $4\text{VBr}_3 + 3\text{CCl}_4 = 68,48\%$   $\text{VBr}_3$  и 31,52%  $\text{CCl}_4$ . Взятая смесь содержала 68,47%  $\text{VBr}_3$  и 31,53%  $\text{CCl}_4$ . Убыль в весе для 0,6790 гал. сер.=0,0965. В  $\text{VBr}_3$  46,58% брома замѣнилось хлоромъ.

29.  $\text{SiCl}_4 + \text{CBr}_4 = 33,86\% \text{SiCl}_4$  и  $66,14\% \text{CBr}_4$ . Взятая смесь содержала  $33,91\% \text{SiCl}_4$  и  $66,09\% \text{CBr}_4$ . Убыль в весе для 0,9655 гал. сер.=0,0245. В  $\text{SiCl}_4$  8,39% хлора заместились бромом.

30.  $\text{SiCl}_4 + \text{CBr}_4 = 33,86\% \text{SiCl}_4$  и  $66,14\% \text{CBr}_4$ . Взятая смесь содержала  $33,91\% \text{SiCl}_4$  и  $66,09\% \text{CBr}_4$ . Убыль в весе для 0,836 гал. сер.=0,0205. В  $\text{SiCl}_4$  8,10% хлора заместились бромом.

31.  $4\text{POCl}_3 + 3\text{CBr}_4 = 38,13\% \text{POCl}_3$  и  $61,87\% \text{CBr}_4$ . Взятая смесь содержала  $37,98\% \text{POCl}_3$  и  $62,02\% \text{CBr}_4$ . Убыль в весе для 0,6275 гал. сер.=0,0040. В  $\text{POCl}_3$  2,06% хлора заместились бромом.

32.  $4\text{POCl}_3 + 3\text{CBr}_4 = 38,13\% \text{POCl}_3$  и  $61,87\% \text{CBr}_4$ . Взятая смесь содержала  $37,98\% \text{POCl}_3$  и  $62,02\% \text{CBr}_4$ . Убыль в весе для 0,726 гал. сер.=0,006. В  $\text{POCl}_3$  2,68% хлора заместились бромом.

33.  $\text{TiCl}_4 + \text{CBr}_4 = 36,64\% \text{TiCl}_4$  и  $63,36\% \text{CBr}_4$ . Взятая смесь содержала  $37,16\% \text{TiCl}_4$  и  $62,84\% \text{CBr}_4$ . Убыль в весе для 0,5805 гал. сер.=0,068. В  $\text{TiCl}_4$  42,80% хлора заместились бромом.

34.  $4\text{AsCl}_3 + 3\text{CBr}_4 = 42,16\% \text{AsCl}_3$  и  $57,84\% \text{CBr}_4$ . Взятая смесь содержала  $41,95\% \text{AsCl}_3$  и  $58,05\% \text{CBr}_4$ . Убыль в весе для 0,755 гал. сер.=0,1435. В  $\text{AsCl}_3$  75,67% хлора заместились бромом.

35.  $4\text{AsCl}_3 + 3\text{CBr}_4 = 42,16\% \text{AsCl}_3$  и  $57,84\% \text{CBr}_4$ . Взятая смесь содержала  $41,95\% \text{AsCl}_3$  и  $58,05\% \text{CBr}_4$ . Убыль в весе для 0,697 гал. сер.=0,132. В  $\text{AsCl}_3$  75,33% хлора заместились бромом.

36.  $\text{SnCl}_4 + \text{CBr}_4 = 43,92\% \text{SnCl}_4$  и  $56,08\% \text{CBr}_4$ . Взятая смесь содержала  $43,95\% \text{SnCl}_4$  и  $56,05\% \text{CBr}_4$ . Убыль в весе для 0,99 гал. сер.=0,2015. В  $\text{SnCl}_4$  82,43% хлора заместились бромом.

37.  $\text{SnCl}_4 + \text{CBr}_4 = 43,92\% \text{SnCl}_4$  и  $56,08\% \text{CBr}_4$ . Взятая смесь содержала  $43,95\% \text{SnCl}_4$  и  $56,05\% \text{CBr}_4$ . Убыль в весе для 0,9655 гал. сер.=0,1965. В  $\text{SnCl}_4$  82,50% хлора заместились бромом.

д) Анализы смесей послѣ нагреванія при 150—155° в продолженіе 60 сутокъ.

38.  $4\text{BCl}_3 + 3\text{CBr}_4 = 32,06\% \text{BCl}_3$  и  $67,94\% \text{CBr}_4$ . Взятая смесь содержала  $31,98\% \text{BCl}_3$  и  $68,02\% \text{CBr}_4$ . Убыль в весе для 0,4805 гал. сер.=0,0140. В  $\text{BCl}_3$  10,12% хлора заместились бромом.

39.  $4\text{VBr}_3 + 3\text{CCl}_4 = 68,48\% \text{VBr}_3$  и  $31,52\% \text{CCl}_4$ . Взятая смесь содержала  $68,43\% \text{VBr}_3$  и  $31,57\% \text{CCl}_4$ . Убыль в весе для 0,5585 гал. сер.=0,0175. В  $\text{VBr}_3$  89,63% брома заместились хлором.

40.  $\text{SiCl}_4 + \text{CBr}_4 = 33,86\% \text{SiCl}_4$  и  $61,14\% \text{CBr}_4$ . Взятая смесь со-

держала  $33,78\% \text{SiCl}_4$  и  $61,22\% \text{CBr}_4$ . Убыль в весе для 0,3355 гал. сер.=0,0125. В  $\text{SiCl}_4$  12,48% хлора заместились бромом.

41.  $4\text{POCl}_3 + 3\text{CBr}_4 = 38,13\% \text{POCl}_3$  и  $61,87\% \text{CBr}_4$ . Взятая смесь содержала  $38,07\% \text{POCl}_3$  и  $61,93\% \text{CBr}_4$ . Убыль в весе для 0,5045 гал. сер.=0,0165. В  $\text{POCl}_3$  10,9% хлора заместились бромом.

42.  $4\text{POBr}_3 + 3\text{CCl}_4 = 71,30\% \text{POBr}_3$  и  $28,70\% \text{CCl}_4$ . Взятая смесь содержала  $71,69\% \text{POBr}_3$  и  $28,31\% \text{CCl}_4$ . Убыль в весе для 0,749 гал. сер.=0,1740. В  $\text{POBr}_3$  2,42% брома заместились хлором.

43.  $\text{TiCl}_4 + \text{CBr}_4 = 36,64\% \text{TiCl}_4$  и  $63,36\% \text{CBr}_4$ . Взятая смесь содержала  $36,68\% \text{TiCl}_4$  и  $63,32\% \text{CBr}_4$ . Убыль в весе для 0,542 гал. сер.=0,0640. В  $\text{TiCl}_4$  43,19% хлора заместились бромом.

44.  $4\text{AsCl}_3 + 3\text{CBr}_4 = 42,16\% \text{AsCl}_3$  и  $57,84\% \text{CBr}_4$ . Взятая смесь содержала  $42,17\% \text{AsCl}_3$  и  $57,83\% \text{CBr}_4$ . Убыль в весе для 0,868 гал. сер.=0,158. В  $\text{AsCl}_3$  71,77% хлора заместились бромом.

45.  $4\text{AsBr}_3 + 3\text{CCl}_4 = 73,17\% \text{AsBr}_3$  и  $26,83\% \text{CCl}_4$ . Взятая смесь содержала  $73,13\% \text{AsBr}_3$  и  $26,87\% \text{CCl}_4$ . Убыль в весе для 0,8485 = 0,1530. В  $\text{AsBr}_3$  28,66% брома заместились хлором.

46.  $\text{SnBr}_4 + \text{CCl}_4 = 73,98\% \text{SnBr}_4$  и  $26,02\% \text{CCl}_4$ . Взятая смесь содержала  $74,16\% \text{SnBr}_4$  и  $25,84\% \text{CCl}_4$ . Убыль в весе для 0,4855 гал. сер.=0,094. В  $\text{SnBr}_4$  22,57% брома заместились хлором.

е) Анализы смесей послѣ нагреванія ихъ при 150—155° в продолженіи 66 сутокъ.

47.  $4\text{VBr}_3 + 3\text{CCl}_4 = 68,48\% \text{VBr}_3$  и  $31,52\% \text{CCl}_4$ . Взятая смесь содержала  $68,43\% \text{VBr}_3$  и  $31,57\% \text{CCl}_4$ . Убыль в весе для 0,295 гал. сер.=0,009. В  $\text{VBr}_3$  89,86% брома заместились хлором.

48.  $\text{SiCl}_4 + \text{CBr}_4 = 33,86\% \text{SiCl}_4$  и  $61,14\% \text{CBr}_4$ . Взятая смесь содержала  $33,78\% \text{SiCl}_4$  и  $61,22\% \text{CBr}_4$ . Убыль в весе для 0,296 гал. сер.=0,011. В  $\text{SiCl}_4$  12,44% хлора заместились бромом.

49.  $\text{TiCl}_4 + \text{CBr}_4 = 36,64\% \text{TiCl}_4$  и  $63,36\% \text{CBr}_4$ . Взятая смесь содержала  $36,68\% \text{TiCl}_4$  и  $63,32\% \text{CBr}_4$ . Убыль в весе для 0,4315 гал. сер.=0,0515. В  $\text{TiCl}_4$  43,70% хлора заместились бромом.

50.  $4\text{AsCl}_3 + 3\text{CBr}_4 = 42,16\% \text{AsCl}_3$  и  $57,84\% \text{CBr}_4$ . Взятая смесь содержала  $42,17\% \text{AsCl}_3$  и  $57,83\% \text{CBr}_4$ . Убыль в весе для 0,718 гал. сер.=0,1300. В  $\text{AsCl}_3$  71,32% хлора заместились бромом.

51.  $4\text{AsBr}_3 + 3\text{CCl}_4 = 73,17\% \text{AsBr}_3$  и  $26,83\% \text{CCl}_4$ . Взятая смесь содержала  $73,13\% \text{AsBr}_3$  и  $26,87\% \text{CCl}_4$ . Убыль в весе для 0,687 гал. сер.=0,1235. В  $\text{AsBr}_3$  29,33% брома заместились хлором.



52.  $\text{SnCl}_4 + \text{CBr}_4 = 43,92\% \text{SnCl}_4$  и  $56,08\% \text{CBr}_4$ . Взятая смесь со-  
держала  $43,86\% \text{SnCl}_4$  и  $56,14\% \text{CBr}_4$ . Убыль в весе для 0,736 гал.  
сер. = 0,144. В  $\text{SnCl}_4$  78,48% хлора замѣтилось бромомъ.

53.  $\text{SnBr}_4 + \text{CCl}_4 = 73,98\% \text{SnBr}_4$  и  $26,02\% \text{CCl}_4$ . Взятая смесь со-  
держала  $74,16\% \text{SnBr}_4$  и  $25,84\% \text{CCl}_4$ . Убыль в весе для 0,6105  
гал. сер. = 0,119. В  $\text{SnBr}_4$  21,92% брома замѣтилось хлоромъ.

г) Анализъ смѣсей послѣ нагреванія ихъ при  $150^\circ - 155^\circ$  в про-  
долженіе 60 сутокъ и при  $190 - 200^\circ$  в продолженіе 10 сутокъ.

54.  $4\text{VBr}_3 + 3\text{CCl}_4 = 68,48\% \text{VBr}_3$  и  $31,57\% \text{CCl}_4$ . Взятая смесь со-  
держала  $68,43\% \text{VBr}_3$  и  $31,57\% \text{CCl}_4$ . Убыль в весе для 0,4275 гал.  
сер. = 0,0125. В  $\text{VBr}_3$  90,28% брома замѣтилось хлоромъ.

55.  $4\text{AsCl}_3 + 3\text{CBr}_4 = 42,16\% \text{AsCl}_3$  и  $57,84\% \text{CBr}_4$ . Взятая смесь  
содержала  $42,17\% \text{AsCl}_3$  и  $57,83\% \text{CBr}_4$ . Убыль в весе для 0,854  
гал. сер. = 0,157. В  $\text{AsCl}_3$  72,64% хлора замѣтилось бромомъ.

56.  $4\text{AsBr}_3 + 3\text{CCl}_4 = 73,17\% \text{AsBr}_3$  и  $26,83\% \text{CCl}_4$ . Взятая смесь  
содержала  $73,13\% \text{AsBr}_3$  и  $26,87\% \text{CCl}_4$ . Убыль в весе для 0,678  
гал. сер. = 0,124%. В  $\text{AsBr}_3$  27,83% брома замѣтилось хлоромъ.

57.  $\text{SnBr}_4 + \text{CCl}_4 = 73,98\% \text{SnBr}_4$  и  $26,02\% \text{CCl}_4$ . Взятая смесь со-  
держала  $74,16\% \text{SnBr}_4$  и  $25,84\% \text{CCl}_4$ . Убыль в весе для 0,4985  
гал. сер. = 0,0975. В  $\text{SnBr}_4$  21,59% брома замѣтилась хлоромъ.

г) Анализъ смѣсей послѣ нагреванія ихъ при  $150 - 155^\circ$  в про-  
долженіе 60 сутокъ и при  $190 - 200^\circ$  в продолженіе 21 сутокъ.

58.  $4\text{VBr}_3 + 3\text{CCl}_4 = 68,48\% \text{VBr}_3$  и  $31,59\% \text{CCl}_4$ . Взятая смесь со-  
держала  $67,43\% \text{VBr}_3$  и  $31,57\% \text{CCl}_4$ . Убыль в весе для 0,5045 гал.  
сер. = 0,150%. В  $\text{VBr}_3$  90,10% брома замѣтилось хлоромъ.

59.  $4\text{POCl}_3 + 3\text{CBr}_4 = 38,13\% \text{POCl}_3$  и  $61,87\% \text{CBr}_4$ . Взятая смесь  
содержала  $38,07\% \text{POCl}_3$  и  $61,92\% \text{CBr}_4$ . Убыль в весе для 0,642  
гал. сер. = 0,050. В  $\text{POCl}_3$  27,19% хлора замѣтилось бромомъ.

60.  $\text{TiCl}_4 + \text{CBr}_4 = 36,64\% \text{TiCl}_4$  и  $63,36\% \text{CBr}_4$ . Взятая смесь со-  
держала  $36,68\% \text{TiCl}_4$  и  $63,32\% \text{CBr}_4$ . Убыль в весе для 0,4335 гал.  
сер. = 0,052%. В  $\text{TiCl}_4$  43,95% хлора замѣтилось бромомъ.

h) Анализъ смѣсей послѣ нагреванія ихъ при  $150 - 155^\circ$  в про-  
долженіе 60 сутокъ и при  $190 - 200^\circ$  в продолженіе 35 сутокъ.

61.  $4\text{POCl}_3 + 3\text{CBr}_4 = 38,13\% \text{POCl}_3$  и  $61,87\% \text{CBr}_4$ . Взятая смесь  
содержала  $38,07\% \text{POCl}_3$  и  $61,93\% \text{CBr}_4$ . Убыль в весе для 0,494  
гал. сер. = 0,041. В  $\text{POCl}_3$  29,18% хлора замѣтилось бромомъ.

62.  $4\text{POBr}_3 + 3\text{CCl}_4 = 71,30\% \text{POBr}_3$  и  $28,70\% \text{CCl}_4$ . Взятая смесь  
содержала  $71,69\% \text{POBr}_3$  и  $28,21\% \text{CCl}_4$ . Убыль в весе для 0,588  
гал. сер. = 0,059. В  $\text{POBr}_3$  64,12% брома замѣтилось хлоромъ.

i) Анализъ смѣсей послѣ нагреванія ихъ при  $170 - 180^\circ$  в про-  
долженіе 35 сутокъ.

63.  $4\text{AsCl}_3 + 3\text{CBr}_4 = 42,16\% \text{AsCl}_3$  и  $57,84\% \text{CBr}_4$ . Взятая смесь  
содержала  $42,06\% \text{AsCl}_3$  и  $57,94\% \text{CBr}_4$ . Убыль в весе для 0,4525  
гал. сер. = 0,0825. В  $\text{AsCl}_3$  71,89% хлора замѣтилось бромомъ.

64.  $\text{SnCl}_4 + \text{CBr}_4 = 43,92\% \text{SnCl}_4$  и  $56,08\% \text{CBr}_4$ . Взятая смесь со-  
держала  $43,54\% \text{SnCl}_4$  и  $56,46\% \text{CBr}_4$ . Убыль в весе для 0,578 гал.  
сер. = 0,112%. В  $\text{SnCl}_4$  77,50% хлора замѣтилось бромомъ.

65.  $\text{SnBr}_4 + \text{CCl}_4 = 73,98\% \text{SnBr}_4$  и  $26,02\% \text{CCl}_4$ . Взятая смесь со-  
держала  $74,35\% \text{SnBr}_4$  и  $25,65\% \text{CCl}_4$ . Убыль в весе для 0,494 гал.  
сер. = 0,0965. В  $\text{SnBr}_4$  21,63% брома замѣтилось хлоромъ.

j) Анализъ смѣсей послѣ нагреванія ихъ при  $200 - 210^\circ$  в про-  
долженіе 14 сутокъ.

66.  $4\text{AsCl}_3 + 3\text{CBr}_4 = 42,16\% \text{AsCl}_3$  и  $57,84\% \text{CBr}_4$ . Взятая смесь  
содержала  $42,06\% \text{AsCl}_3$  и  $57,94\% \text{CBr}_4$ . Убыль в весе для 0,4895  
гал. сер. = 0,0895. В  $\text{AsCl}_3$  72,14% хлора замѣтилось бромомъ.

67.  $4\text{AsBr}_3 + 3\text{CCl}_4 = 73,17\% \text{AsBr}_3$  и  $26,83\% \text{CCl}_4$ . Взятая смесь  
содержала  $72,27\% \text{AsBr}_3$  и  $26,72\% \text{CCl}_4$ . Убыль в весе для 0,7105  
гал. сер. = 0,1215. В  $\text{AsBr}_3$  26,77% брома замѣтилось хлоромъ.

68.  $\text{SnCl}_4 + \text{CBr}_4 = 43,92\% \text{SnCl}_4$  и  $56,08\% \text{CBr}_4$ . Взятая смесь со-  
держала  $43,54\% \text{SnCl}_4$  и  $56,46\% \text{CBr}_4$ . Убыль в весе для 0,513 гал.  
сер. = 0,099. В  $\text{SnCl}_4$  77,11% хлора замѣтилось бромомъ.

69.  $\text{SnBr}_4 + \text{CCl}_4 = 73,98\% \text{SnBr}_4$  и  $26,02\% \text{CCl}_4$ . Взятая смесь со-  
держала  $74,35\% \text{SnBr}_4$  и  $25,65\% \text{CCl}_4$ . Убыль в весе для 0,786 гал.  
сер. = 0,153. В  $\text{SnBr}_4$  22,06% брома замѣтилось хлоромъ.

к) Анализт смѣсей послѣ нагрѣванія ихъ при 200—210° въ продолженіе 35 сутокъ.

70.  $4\text{AsCl}_3 + 3\text{CBr}_4 = 42,16\% \text{AsCl}_3$  и  $57,84\% \text{CBr}_4$ . Взятая смѣсь содержала  $42,06\% \text{AsCl}_3$  и  $57,94\% \text{CBr}_4$ . Убыль въ вѣсѣ для 0,2595 гал. сер. = 0,047. Въ  $\text{AsCl}_3$   $71,28\%$  хлора замѣтилось бромомъ.

71.  $4 \text{AsBr}_3 + 3\text{CCl}_4 = 73,17\% \text{AsBr}_3$  и  $26,83\% \text{CCl}_4$ . Взятая смѣсь содержала  $73,27\% \text{AsBr}_3$  и  $26,73\% \text{CCl}_4$ . Убыль въ вѣсѣ для 0,6155 гал. сер. = 0,110. Въ  $\text{AsBr}_3$   $29,84\%$  брома замѣтилось хлоромъ.

72.  $\text{SnCl}_4 + \text{CBr}_4 = 43,92\% \text{SnCl}_4$  и  $56,08\% \text{CBr}_4$ . Взятая смѣсь содержала  $43,54\% \text{SnCl}_4$  и  $56,46\% \text{CBr}_4$ . Убыль въ вѣсѣ для 0,4455 гал. сер. = 0,0855. Въ  $\text{SnCl}_4$   $76,58\%$  хлора замѣтилось бромомъ.

73.  $\text{SnBr}_4 + \text{CCl}_4 = 73,98\% \text{SnBr}_4$  и  $26,02\% \text{CCl}_4$ . Взятая смѣсь содержала  $74,35\% \text{SnBr}_4$  и  $25,65\% \text{CCl}_4$ . Убыль въ вѣсѣ для 0,5895 гал. сер. = 0,1135. Въ  $\text{SnBr}_4$   $23,12\%$  брома замѣтилось хлоромъ.

Результаты вышеприведенныхъ анализовъ собраны въ двѣ таблицы, изъ которыхъ въ одной сопоставлены результаты, относящіяся до предѣла реакцій, а въ другой—результаты, относящіяся до скорости реакцій при данныхъ условияхъ. Числа, приведенныя въ этихъ таблицахъ взяты изъ вышеприведенныхъ результатовъ анализовъ и имѣютъ тоже значеніе, т. е. обозначаютъ въ процентахъ замѣщеніе галоида взятаго кислотнаго галоиднаго соединенія смѣси галоидомъ, входящаго въ составъ смѣси, хлористаго или бромистаго углерода. При этомъ, какъ было уже упомянуто (стр. 40) количество галоида во всякомъ кислотномъ галоидномъ соединеніи принимается за 100.

I. Таблица предѣловъ изслѣдованныхъ реакцій.

Взятая смѣсь:	Нагрѣваніе длилось						
	60 сут. 130—135°	66 сут. 150—155°	60 сут. 150—155° и 10 сут. 190—200°	60 сут. 150—155° и 21 сут. 190—200°	60 сут. 150—155° и 35 сут. 190—200°	35 сут. 170—180°	35 сут. 200—210°
$4\text{BCl}_3 + 3\text{CBr}_4$	10,12						
$4\text{BBr}_3 + 3\text{CCl}_4$	89,63	89,86	90,28	90,10			
$\text{SiCl}_4 + \text{CBr}_4$	12,48	12,44					
$4\text{POCl}_3 + 3\text{CBr}_4$	10,90			27,19	29,18		
$4\text{POBr}_3 + 3\text{CCl}_4$	2,42				64,12		
$\text{TiCl}_4 + \text{CBr}_4$	43,19	43,70		43,95			
$4\text{AsCl}_3 + 3\text{CBr}_4$	71,77	71,32	72,64			71,69	71,28
$4\text{AsBr}_3 + 3\text{CCl}_4$	28,66	29,33	27,83				29,84
$\text{SnCl}_4 + \text{CBr}_4$		78,48				77,50	76,58
$\text{SnBr}_4 + \text{CCl}_4$	22,56	21,92	21,59	21,23		21,63	23,12

II. Таблица результатовъ анализовъ, относящихся до скорости реакцій.

Взятая смѣсь:	Нагрѣваніе длилось		
	14 сутокъ 123—125°	28 сутокъ 122—125°	14 сутокъ 200—210°
$4\text{BCl}_3 + 3\text{CBr}_4$	4,86	6,83	
$4\text{BBr}_3 + 3\text{CCl}_4$	29,91 30,50	30,20	46,58
$\text{SiCl}_4 + \text{CBr}_4$	7,77 7,76	7,77	8,39 8,11
$4\text{POCl}_3 + 3\text{CBr}_4$	Замѣщенія не было	2,06 2,68	2,37
$4\text{POBr}_3 + 3\text{CCl}_4$	Замѣщенія	не было	
$\text{TiCl}_4 + \text{CBr}_4$	42,99 42,94	42,96	42,80
$4\text{AsCl}_3 + 3\text{CBr}_4$	74,99 74,52	74,75	75,67 75,33
$4\text{AsBr}_3 + 3\text{CCl}_4$	3,13		26,77
$\text{SnCl}_4 + \text{CBr}_4$	69,64 69,33	69,48	82,43 82,50
$\text{SnBr}_4 + \text{CCl}_4$	1,95		22,06

## 4. Выводы.

Изъ результатов, приведенныхъ въ столбцахъ а и b I таблицы, видно, что реакции объёма во всѣхъ комбинаціяхъ, за исключеніемъ  $4\text{POCl}^3 + 3\text{CBr}^4$  и  $4\text{POBr}^3 + 3\text{CCl}^4$ , окончились, т. е. достигли своего предѣла. Выведено это, какъ извѣстно, изъ того, что составъ галогиднаго серебра, полученнаго изъ двухъ противоположныхъ комбинацій (напр. изъ  $\text{SnCl}^4 + \text{CBr}^4$  и изъ  $\text{SnBr}^4 + \text{CCl}^4$ ) оказывался тождественнымъ, или весьма близкимъ и не мѣнялся отъ болѣе продолжительнаго нагреванія тѣхъ же смѣсей. Такъ напр. двѣ различныя комбинаціи  $4\text{VCl}^3 + 3\text{CBr}^4$  и  $4\text{VBr}^3 + 3\text{CCl}^4$ , при данныхъ условіяхъ, превращаются въ одинаковыя, и тождество ихъ доказывается тѣмъ, что и въ той и въ другой составъ 100% галогида, соединеннаго съ боромъ—одинаковъ, именно: 10,12% брома, 89,88% хлора и 10,37% брома, 89,63% хлора. При томъ же приведенное отношеніе количества хлора и брома, соединенныхъ съ боромъ, не мѣняется при дальнѣйшемъ нагреваніи смѣсей. А это доказываетъ, что, при данныхъ условіяхъ, возможно существованіе только одной системы соединений. Вышесказанное относится въ общихъ чертахъ и до другихъ комбинацій, результаты реакцій объёма которыхъ приведены въ столбцахъ а и b, таблицы I. Только реакціи объёма  $4\text{POCl}^3 + 3\text{CBr}^4$  и  $4\text{POBr}^3 + 3\text{CCl}^4$ , при этихъ условіяхъ, далеко еще не достигли предѣла и требовали дальнѣйшаго нагреванія.

Въ столбцахъ с, d, e, f, g таблицы I приведены результаты анализовъ смѣсей, подвергнутыхъ нагреванію при температурахъ болѣе высокихъ, чѣмъ 150°. Опытъ эти были сдѣланы съ цѣлью узнать, мѣняется ли предѣлъ данной реакціи съ измѣненіемъ температуры, или нѣтъ. Изъ чиселъ, приведенныхъ въ таблицѣ I, видно, что если предѣлъ съ температурою и мѣняется, то крайне незначительно и мало выходитъ изъ предѣловъ ошибокъ опытовъ. Рѣшить категорически этотъ вопросъ довольно затруднительно, такъ какъ неудобно изслѣдовать данныя реакціи и при относительно низкихъ и при относительно высокихъ температурахъ. Въ первомъ случаѣ реакціи идутъ крайне медленно и требуется весьма много времени для ихъ полнаго окончанія. Во второмъ же случаѣ слишкомъ сильное нагреваніе дѣйствуетъ разлагающимъ образомъ на взятые и образующіяся бромистыя соединенія, особенно на бромистый углеродъ. При разницѣ же температуры въ

50° предѣлъ реакцій мѣняется весьма мало. Поэтому я считаю себя вправе вывести среднія числа изъ соответствующихъ результатовъ, добытыхъ при нагреваніи смѣсей отъ 150 — 200° и эти среднія разсматривать какъ предѣлы данныхъ реакцій для температуръ 150—200°. Во всякомъ случаѣ эти среднія не будутъ различаться болѣе, какъ на одинъ процентъ отъ результатовъ, найденныхъ при крайнихъ температурахъ, т. е. при 150° и при 200°. Среднія эти сопоставлены въ приведенной вслѣдъ за симъ таблицѣ. Числа, обозначенныя звѣздочками, выражаютъ объѣмъ только при темп. 150—155°. Числа, обозначенныя черточкой, получены не изъ непосредственныхъ результатовъ, но вычислены изъ результатовъ анализовъ противоположной комбинаціи. Числа эти помѣщены въ таблицу для удобства проверки общаго вывода. Въ таблицу не помѣщены результаты реакцій между  $4\text{POCl}^3$  и  $3\text{CBr}^4$  и  $4\text{POBr}^3$  и  $3\text{CCl}^4$ , такъ какъ эти реакціи не доведены вполне до конца; впрочемъ можно съ вѣроятностью предположить, что предѣлъ этихъ реакцій лежитъ около 30%.

Комбинаціи:	Среднее, выражающее процентный объѣмъ при темп. 150—200°.
$4\text{VCl}_3 + 3\text{CBr}_4$	10,12* <span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">10,02</span>
$4\text{VBr}_3 + 3\text{CCl}_4$	89,97
$\text{SiCl}_4 + \text{CBr}_4$	12,46*
$\text{SiBr}_4 + \text{CCl}_4$	<span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">87,54*</span>
$\text{TiCl}_4 + \text{CBr}_4$	43,61
$\text{TiBr}_4 + \text{CCl}_4$	<span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">56,39</span>
$4\text{AsCl}_3 + 3\text{CBr}_2$	71,78
$4\text{AsBr}_3 + 3\text{CCl}_4$	28,91
$\text{SnCl}_4 + \text{CBr}_4$	77,52
$\text{SnBr}_4 + \text{CCl}_4$	22,16

Эта таблица приводит къ слѣдующему выводу: чѣмъ больше атомный вѣсъ элемента (В, Si, Ti, As, Sn), соединеннаго съ хлоромъ, тѣмъ больше хлора въ данномъ соединеніи замѣщается бромомъ, при дѣйстви четырёхбромистаго углерода. Напротивъ того, чѣмъ больше вѣсъ элемента, соединеннаго съ бромомъ, тѣмъ меньше брома, въ данномъ соединеніи, замѣщается хлоромъ при дѣйстви четырёххлористаго углерода. Слѣдовательно изслѣдованная мною реакція взаимнаго обмена въ отсутствіи воды находится въ зависимости отъ атомныхъ вѣсовъ элементовъ, входящихъ въ составъ реагирующихъ соединеній. Этому общему выводу не противорѣчатъ и реакціи  $4\text{POCl}^3$  съ  $3\text{CBr}^4$  и  $4\text{POBr}^3$  съ  $3\text{CCl}^4$ . Хотя онѣ и не доведены до конца, но близки къ нему и если принять, какъ я замѣтилъ выше, что предѣлъ этихъ реакцій лежитъ около  $30/100$ , то  $\text{POCl}^3$  придется помѣстить въ таблицѣ между  $\text{SiCl}^4$  и  $\text{TiCl}^4$ , а  $\text{POBr}^3$  между  $\text{SiBr}^4$  и  $\text{TiBr}^4$ .

Въ таблицѣ II сопоставлены результаты, относящиеся до скорости реакцій. Изъ этой таблицы видно, что скорость реакцій объёма различныхъ смѣсей, при одинаковыхъ условіяхъ — весьма различна. Такъ въ комбинаціи,  $\text{TiCl}^4 + \text{CBr}^4$ , объёмъ почти окончился при  $125^\circ$  въ продолженіе двухъ недѣль. Въ комбинаціи  $4\text{AsCl}^3 + 3\text{CBr}^4$ , при тѣхъ же условіяхъ, замѣщеніе пошло даже далѣе предѣла; одна изъ причинъ этого конечно та, что обратная реакція идетъ крайне медленно; это видно изъ того, что, при полномъ развитіи обратной реакціи, именно при нагрѣваніи той же комбинаціи при  $200^\circ$ , въ продолженіи 2 хъ недѣль, замѣщеніе хлора въ  $\text{AsCl}^3$  бромомъ было меньше. Такое же объясненіе слѣдуетъ дать и тому факту, что въ  $\text{SnCl}^4$  при  $125^\circ$ , въ продолженіе 4-хъ недѣль, замѣстилось хлора бромомъ болѣе, чѣмъ въ продолженіе 9 недѣль при  $150^\circ$ . Изъ приведенныхъ въ таблицѣ II данныхъ нельзя установить зависимости между скоростью реакціи и величиною атомныхъ вѣсовъ элементовъ, входящихъ въ составъ реагирующихъ соединеній. Этому особенно ясно противорѣчатъ реакціи комбинацій  $4\text{POCl}^3 + \text{CBr}^4$  и  $4\text{POBr}^3 + 3\text{CCl}^4$ , объёмъ въ которыхъ совершается медленнѣе объёма во всѣхъ прочихъ комбинаціяхъ.

## ПОЛОЖЕНІЯ.

- 1) Вода, относительно многихъ солей, является растворителемъ, изменяющимъ ихъ химически.
- 2) Одна и та же соль можетъ существовать въ водномъ растврѣ, смотря по условіямъ, въ видѣ различныхъ гидратовъ.
- 3) Изслѣдованію реакцій взаимнаго обмена солей въ водныхъ растворахъ должно предшествовать точное изученіе дѣйствія воды на слѣдующемъ соли.
- 4) Статика реакцій въ отсутствіи воды иная, чѣмъ въ водныхъ растворахъ.

80-1365