

00-111-82
Кирпачен.

Ф. ЭФРАИМ

ДАР Э 94
СТОЛЦОВСЯ Е. П.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

РУКОВОДСТВО
ДЛЯ УГЛУБЛЕННОГО ИЗУЧЕНИЯ
И ДЛЯ СПРАВОК

Перевод с 4-го дополненного и исправленного издания
под редакцией проф. Б. М. БЕРКЕНГЕЙМА

С 81 рисунком и 4 таблицами



ГОСХИМТЕХИЗДАТ
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
1932

F. Ephraim
Anorganische Chemie

Редактор *М. С. Пешекерова*
Технический редактор *Н. С. Троповская*

Колич. зн. в листе 60 000. Сдано в набор 1941 г. Подписано к печати 10/VI—42.
Ленинградский Гортис № 24905. Бумага 71×105. Количество печатных листов 28
Типография имени Володарского. Ленинград, Фонтанка, 57. Зак. № 2002. Тираж 10,000 экз.

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Свою бессмертную книгу Д. И. Менделеев назвал просто „Основы химии“, а не „Основы неорганической химии“. Уже тогда, более полвека тому назад, проникновение „теоретической“ или „физической“ химии в область химии специально „неорганической“ не позволило Менделееву ограничить в своем труде изложение рамками специфически „неорганической“ химии.

С тех пор сменились целые эпохи в истории развития точных наук, а первая четверть 20-го века ознаменовалась грандиозной революцией в области физико-химических знаний. Грани, отделявшие неорганическую химию от сопредельных отраслей, притупились еще более, и вместе с тем, в процессе развития науки взаимопроникновение теории и практики вывилось с особенной убедительностью, притом не только в смысле тесной связи науки с техникой, с промышленностью, сельским хозяйством, обороной, и не только в смысле взаимозависимости идеологических и методологических концепций с революционными успехами естествознания, но и в смысле взаимоотношений отдельных ветвей физико-химического знания, которые раньше обычно сопоставлялись друг с другом в определенном иерархическом подчинении.

Теоретическая химия, физическая химия и химическая физика, физическая и химическая кристаллография, физика с термодинамикой, оптикой и учением об электричестве, обширный материал аналитической химии — теоретической и методической — все эти отдельные, сильно разросшиеся отрасли знания заняли свое постоянное место в том комплексе знаний фактических и теоретических, который обыкновенно объединяется под именем „неорганической химии“.

Если теперь поставить перед собой вопрос, чего читатель должен ожидать от современной книги, на обложке которой значится заголовок „Неорганическая химия“, то придется долго подумать над тем, как ответить на этот вопрос. В обычных учебниках по неорганической химии читатель привык находить в конечном счете вводное руководство, сообщающее основной фактический материал, описание свойств элементов и отдельных соединений, освещенное основными теоретическими дополнениями, которые относятся, собственно говоря, уже к физической химии.

Кроме того, в таком курсе обычно приводятся данные из области минералогии, геологии, а также упоминается о применении и о значении определенных соединений в технике, медицине, биологии и об их экономическом значении; наконец, в таком курсе обычно приводятся данные, касающиеся технологии некоторых наиболее важных в техноэкономическом отношении веществ.

Таким образом, читатель невольно ожидает встретить в книге, представляющей собой систематическое руководство по неорганической химии, сочинение явно эклектического характера.

Между тем за последнее время значительно расширилась и углубилась область „неорганической химии“ как таковой. Значительное число научных журналов, монографий, исследований, проблем и даже теорий, должны часто быть отнесены не только к обширному комплексу физико-химических наук вообще, но именно к области „неорганической химии“ в частности. Наравне с взаимопроникновением отдельных отраслей химического знания протекает и процесс их дифференциации: такова диалектика развития естественно-научного знания.

Фундаментальная книга Эфраима, получившая почти классическую известность в мировой химической литературе, переведенная на боль-

шинство европейских языков, представляет собой руководство по „неорганической химии“ в указанном смысле. Она ставит себе задачу углубить фактические и теоретические знания читателя и познакомить его с типами многочисленных неорганических соединений, с их свойствами и переходами, с их сходством и различием, с их значением и методами получения. Она конечно не может, в свою очередь, обойтись без теоретического освещения излагаемого материала с точки зрения физико-химических теорий, равно как и не может уклониться от предварительной проработки теоретического материала, необходимого для дальнейшего изучения главных фактов в области неорганической химии. Но зато она решительно сбрасывает с себя узы, накладываемые дидактической необходимостью на большинство элементарных учебников химии, где в интересах последовательного введения учащегося в круг сообщаемых теоретических вспомогательных сведений, имеющих в этих случаях равноправное с фактическим материалом методическое значение, самое здание неорганической химии строится часто бессистемно, случайно, иногда натянуто и почти всегда нелогично и неувлекательно.

У Эфраима, благодаря принятой предпосылке о наличии у читателя элементарных сведений по химии — теоретического и практического характера, — изложение приобретает увлекательную стройность, полноту, систематичность, и автор имеет возможность конструировать и систематизировать свой курс „неорганической химии“ уже в качестве самостоятельной дисциплины и пользоваться в своем изложении всеми аргументами, фактами и теориями, которые в обычных руководствах либо излагаются в середине или даже в самом конце курса, либо оказываются втиснутыми, почти всегда неудачно, в один какой-нибудь эпизод всего курса, не оказывая обычно затем уже никакого влияния на обоснование изложения в дальнейшем. Благодаря этому, автору удалось расположить весь богатый материал в столь систематическом и логическом порядке, что на всем своем протяжении книга читается с неослабевающим интересом, значительно расширяя фактические сведения и научный кругозор читателя. Так, например, теория строения атома, теория валентности, теория комплексных соединений, фигурирующие в большинстве руководств по химии обыкновенно лишь эпизодически или используемые в лучшем случае лишь для освещения некоторых отдельных классов соединений, приобретают у Эфраима значение важнейших руководящих нитей исследования и интерпретации явлений в области неорганических соединений. Целые ряды химических соединений сгруппированы не по случайному, а по наиболее рациональному принципу и получают потому совершенно новое освещение.

Особенно ново и интересно освещены такие важные области, как соединения серы и их производные, как комплексные кислоты и др. Знакомясь с совершенно новым интересным материалом, читатель воспринимает и старый давно известный ему фактический материал совершенно в новом, интересном освещении.

При сравнительной бедности советской литературы современными сочинениями по неорганической химии можно не сомневаться, что книга Эфраима окажет крупнейшее влияние на расширение научного и технического кругозора советских химических кадров. Она станет необходимым справочником по неорганической химии и настольным руководством преподавателя вуза и техникума, аспиранта, технолога и практического химика и сможет послужить стимулом для многих новых научных и технологических достижений.

Проф. Б. М. Беркенгейм.

Предисловие

В предлагаемой книге автор задался целью дать значительно более обширный материал, чем это обычно делается в учебниках, стараясь при этом изложить его в возможно сжатой и легко усвояемой форме, не предъявляющей слишком высоких требований к читателю в смысле его подготовки. Кроме того, для большей легкости понимания и повышения интереса к излагаемому предмету, автор стремился в гораздо большей степени, чем это проводится обычно в учебниках, сгруппировать многочисленные фактические данные из неорганической химии в их логической зависимости.

Автор надеется, что он достиг этой цели, пользуясь совершенно новым порядком расположения материала; это явилось возможным при допущении, что читатель уже знаком с самыми первоначальными сведениями из области химии, по крайней мере с такими, которые учащийся обычно усваивает в самом начале занятий. При такой предпосылке оказалось возможным применить другой метод, чем обычно принятый в учебниках. Обычно каждый элемент обсуждается в отдельности и попутно даются сведения о главнейших его соединениях. Это приводит до известной степени к схематической форме изложения. При этом факты и явления, находящиеся в закономерной связи, как бы искусственно разделяются и попадают в разные отделы учебника. С другой стороны, вследствие нагромождения фактического материала приходится слишком мало уделять внимания закономерностям, управляющим этими фактами, между тем как именно познание этих законов только и может возбудить в учащемся глубокий интерес к изучаемому предмету.

Поэтому автор в настоящем труде в особенности стремился не останавливаться на фактическом материале как таковом, но сопоставлять при изложении отдельные факты таким образом, чтобы прежде всего выявлялись их взаимная связь и внутреннее содержание. Память читателя поэтому освобождается от излишнего обременения и вместе с тем облегчается более глубокое понимание прочитанного — вместо бесконечного ряда разрозненных фактов ему приходится иметь дело с группами явлений, включающими в себя этот фактический материал. Путем обобщенной обработки находящихся в некоторой взаимной связи соединений выявляются их сравнимые общие свойства и объединяющие их характеристики, причины и следствия этих взаимоотношений. Лишь затем автор переходит к специальному описанию отдельных соединений; это описание является таким образом уже в известном смысле приложением сказанного ранее. Этим путем устраняются также и неизбежные при другом способе изложения повторения, которые часто утомляют читателя и сообщают многим учебникам вид справочника, по которому можно многое „заучить“, но немного „понять“.

Значительное число лиц, изучающих химию, заинтересовываются преимущественно органической химией; причиной этого является то обстоятельство, что система построения органической химии — более наглядна и, несмотря на значительно большее число отдельных соединений, — число классов соединений органической химии все же меньше, чем — в химии неорганической. Автор стремился поэтому внести в изложение неорганической химии такого же рода упрощение. Что попытка автора в этом направлении действительно оказалась удачной, это видно из того, что ему удалось привести значительно более обширный материал, чем в прежних учебниках, отнюдь не в ущерб полноте и ясности изложения. При этом автор не избегал даже повторений в тех случаях, когда ему хотелось особенно подробно остановиться на каком либо предмете или осветить его с новой точки зрения.

Авторам прежних учебников, в виду принятого ими плана изложения, приходилось нередко прямо отказываться по дидактическим соображениям от использования отдельных явлений, т. к. фактический материал, относящийся к этим явлениям, приводился ими по ходу изложения значительного позже. Это относится например, к периодической системе элементов. При принятом автором способе, наоборот, получается возможность уже почти с самого начала книги подробно останавливаться на подобного рода закономерностях в химических явлениях. То же самое относится и к учению об электрическом средстве (электрической природе химических связей), к закону действия масс, правилу фаз, и многим другим законам. Координационная теория Вернера, насколько мне известно, также не использована в достаточной мере ни в одном из учебников; это и невозможно сделать при обычном способе изложения, так как учение Вернера излагается на определенных соединениях тяжелых металлов, которые описываются в учебниках всегда лишь в самом конце. Поэтому прежние авторы излагали теорию Вернера, только в конце учебника, что мешало им пользоваться ею для объяснения многих явлений, приводившихся ими в более ранних местах курса. У читателя поэтому не получалось ясного представления о том, что именно на этой теории основана систематика большинства неорганических соединений. При способе, принятом автором этой книги, наоборот, уже в самом начале книги является возможным изложить координационную теорию и широко ею пользоваться.

Таким образом, предлагаемая книга является во всяком случае отличной от ее предшественниц. Автор надеется, что принятая в ней группировка материала представит, по крайней мере для определенных целей, значительные преимущества. Современный вид учебников химии в течение последнего полувека не подвергался существенным изменениям; однако происшедшее за это время огромное расширение нашей науки требует и существенного изменения ее изложения, иначе за нагромождением отдельных фактов у читателя утратится представление о химии в целом. Этот автор не хочет вовсе сказать, что испытанный тип учебника уже отжил свой век, — он и до сих пор является необходимым, однако только для приступающего к изучению химии. Настоящая же книга, хотя и доступна также и для впервые знакомящегося с химией, если он обладает элементарными знаниями, о которых я упоминал выше, но она окажется особенно полезной для более подготовленного читателя. Ученики автора постоянно просят указать им такую книгу по неорганической химии, которая не будучи справочником, могла бы дать более обширные сведения, чем их можно найти в учебниках. До настоящего времени автор был вынужден в этих случаях отсылать исключительно к специальной литературе, пользование которой и теперь конечно останется

незаменимым. Отсутствие книги, являющейся как бы промежуточным звеном между учебником и научной литературой, главным образом и побудило автора опубликовать предлагаемый труд.

Как раз благодаря тому, что в настоящей книге наша наука изложена под другим аспектом, чем в обычных учебниках, она, можно надеяться, окажется особенно ценной для тех, которые стремятся расширить свои познания. С другой стороны, благодаря обилию приведенного в ней материала, она отчасти заполнит разрыв, существующий между учебниками и справочниками. Поэтому также и достаточно опытные химики-практики, преподаватели, физиологи, минералоги и пр., ознакомившись с этой книгой, смогут составить себе ясное представление о современном состоянии нашей науки; с другой стороны она сможет им послужить и для справок за неимением под руками более подробного справочника.

Что касается выбора научной литературы, на которую автор ссылается в настоящем труде, то хотя автор в этом отношении старался ради экономии места во многом себя ограничить, однако, желающий пользоваться для целей исследования не непосредственно этой книгой, а подлинной научной литературой, найдет в настоящем труде достаточно указаний и в этом отношении. При выборе литературы автор цитировал преимущественно те работы исследователей, в которых данный предмет изложен наиболее обстоятельно, даже в том случае, если само открытие принадлежит другому автору.

Необычное расположение материала вызвало также необходимость своеобразного составления указателей. В этом отношении автор обращает внимание читателя на замечание при заголовке указателя.

Борн, февраль 1922 г.

Фриц Эфрам

Предисловие к четвертому изданию

Несмотря на сравнительно короткий срок, истекший с момента появления этой книги, за прошедшее время в области экспериментальной и теоретической неорганической химии произошли столь значительные сдвиги, что потребовалась коренная переработка отдельных частей книги. Расширение наших знаний о строении атомов и приложения этих знаний в других областях, все яснее обнаруживающийся характер и сущность связи между атомами, а равным образом и наши познания в области связей отдельных молекул между собою, увеличившиеся благодаря широкому использованию рентгеновской техники — углубили и расширили воззрения химиков в совершенно новом направлении. Ограничиться в этом отношении лишь некоторыми изменениями и дополнениями при новом издании этой книги было бы явно недостаточным, так как сделанные открытия не только расширили наши познания в химии, но и затронули самые ее основы. Поэтому оказалось необходимым привести в тесную связь известные прежде факты с новыми открытиями, а также частично изменить сложившиеся прежде основные представления, согласовав их с новыми принципами. С другой стороны, в виду новизны этих открытий, требовалась известная осторожность при их изложении. Нужно было указать новые пути, но в известной мере пока ограничить пользование ими. При этом пришлось отказаться от заманчивой перспективы уделить слишком много места изложению теоретических достижений, что не входило в задачу этой книги; как прежде, так и теперь основой химического образования должно быть познание „веществ“, т. е. осязаемого и конкретного.

Насколько за это время расширились наши познания в чисто экспериментальной области, показывает то обстоятельство, что в течение самых последних лет открыто целых пять новых элементов: после гафния были открыты высшие аналоги марганца — мазурий и рений, затем недостающий элемент из группы редких земель — иллий (флоренций) и, наконец, известный уже ранее по его действиям протактиний¹⁾. За последнее время открыто также немало количество новых соединений. Как раз на этих последних достижениях, как на особо актуальных, мы остановились в этом издании несколько подробнее, и появившиеся отзывы относительно вышедших недавно переводов этой книги на английский и испанский языки (перевод на итальянский язык находится в настоящее время в подготовке) — показывают, что подробное обсуждение этих современных проблем находит живой отклик у читателей.

Берн, май 1929 г.

Автор

¹⁾ Недавно (ноябрь 1931 г.) поступило подтверждение открытия еще одного элемента — экапезия (порядковый № 87) (Прим. ред.).

Глава первая

Элементы

ОТДЕЛ ПЕРВЫЙ

Свойства элементов

1. Строение элементов

Строение атомов

„Атомы“ (ἄτομος—неделимый) обозначаются своим названием не с полным правом. Хотя их нельзя разложить обычными химическими воздействиями, однако в результате новейших изысканий обнаружилось, что они не являются однородными образованиями, а состоят из различных составных частей, и что при помощи соответствующих методов, которых мы коснемся позднее, возможно фактически осуществить разложение атомов. Свойства атомов, а вместе с тем и элементов, обусловлены их внутренним строением, которое мы должны изучить, чтобы понять причины, обуславливающие эти свойства. Так как относящиеся сюда явления принадлежат главным образом к области физики, то мы здесь ограничимся изложением лишь самого необходимого для понимания химических свойств элементов.

Бор (Phil. Mag. 26, 1, 476, 857 [1913]), опираясь на представления Рёзерфорда (Phil. Mag. 21, 669 [1911]); 27, 448 [1914]), предложил гипотезу строения атомов, которая лучше всего отвечает уровню наших современных знаний, и описал „модель атома“. Согласно его гипотезе, атом состоит из электрически заряженного ядра, несущего положительный заряд и окруженного различным числом электроотрицательных электронов. Число свободных положительных зарядов в ядре равняется числу окружающих это ядро электронов, так что атом по отношению к внешней среде является нейтральным. Почти вся весовая масса атома сосредоточена в ядре, а вес одного электрона составляет лишь $\frac{1}{1850}$ часть веса одного атома водорода.

Структуру атома можно также как бы „прощупать“ при помощи положительных электрических зарядов, если вызвать их внедрение внутрь атома; если эти заряды подходят близко к положительно заряженному атомному ядру, то они испытывают отталкивание, при большом же отдалении от ядра они последним не отталкиваются скольконибудь заметным образом в том случае, если они находятся в состоянии быстрого движения. Такие быстро движущиеся положительные заряды доставляют нам некоторые радиоактивные элементы, которые (ср. IX главу 2-ой части этой книги) выбрасывают с громадной скоростью атомы гелия, заряженные двойным положительным зарядом. Пути этих

заряженных атомов гелия можно сделать, согласно опытам Вильсона (Proc. Roy. Soc. A. 85, 285 [1911]; 87, 277 [1912]), видимыми и даже запечатлеть их на фотографической пластинке; для этого нужно только заставить их проходить через сосуд с пересыщенным водяным паром. Дело в том, что электрические заряды становятся центрами выделения мельчайших капелек жидкой воды из пересыщенного водяного пара, и поэтому пути атомов гелия становятся заметными в виде тонких линий тумана, состоящего из мельчайших капелек выделившейся воды. Таким образом можно заметить, что громадное большинство этих атомов гелия движутся по прямолинейным путям, небольшое же их число отклоняется от прямолинейного направления; вместе с тем можно наблюдать, что в крайне редких случаях какой нибудь атом гелия претерпевает сильное, подобное излому, изменение направления своего движения, так что он иногда кажется даже как бы отброшенным почти в противоположном направлении. Имеются основания считать, что все атомы гелия, вследствие огромной энергии, с которой они были выброшены из радиоактивного элемента, могут в своем движении проникать насквозь через встречающиеся на их пути атомы. Выброшенный из атома радия гелий может проникать даже через твердые стенки сосудов (ср. IX главу) и пронизывать без отклонения листочек золота толщиной в 0,01 мм. Проникая через атом, ядра гелия могут либо проникать насквозь через электронную оболочку атома, в значительном отдалении от его ядра, либо проходить в непосредственной близости от самого ядра, положительно заряженного (в этом случае их пути и получают отклонение). Наконец, они могут притти в непосредственное столкновение с ядром (тогда последнее, имеющее с ними одноименный заряд, энергично их отталкивает, и они почти полностью отражаются от него). Возможно также способами, которых мы не будем здесь описывать, определить, какую часть объема всего атома занимает его положительное ядро; при этом оказывается, что ядро занимает совершенно ничтожный объем по сравнению со всем атомом. Поэтому громадное большинство атомов гелия пролетает мимо ядра, и лишь крайне незначительная часть их попадает в самое ядро и от него отбрасывается. Гейгеру и Марсдену (Ber. Wien. Acad. 121, 236 [1921]) удалось экспериментально установить, что число путей атомов гелия, выброшенных из радиоактивного вещества и обнаруживших вышеописанный излом, действительно как раз соответствует тому их числу, которое можно установить путем вычисления, учитывая величину атомного ядра. Эта величина ядра является, кстати сказать, весьма незначительной не только по сравнению с объемом всего атома, но даже и по сравнению с величиной электрона. Если мы себе представим, что водородный атом увеличится до объема земного шара, то электрон будет примерно по величине равен яблоку, а ядро — вишне; таким образом атом в большей своей части состоит из пустоты. Массу электрона можно вычислить из того отклонения, которое он испытывает в электрическом поле, принимая при этом во внимание скорость его поступательного движения.

Наши сведения о внешней электронной оболочке несколько более подробны по сравнению с тем, что мы знаем об атомном ядре, масса которого нам, правда, известна, но структура которого еще до сего времени исследована пока весьма неполно. Внешние электроны вращаются вокруг ядра по орбитам, поперечник которых определяется величиной элементарного кванта действия Планка. Согласно с общепризнанными ныне представлениями Планка, энергия не может возрастать или уменьшаться непрерывно, но изменения ее происходят скачкообразно, при чем наименьший квант действия имеет величину

в $6,5 \cdot 10^{-27}$ см/з/сек. Правда, при рассмотрении более грубых механических изменений, можно пренебрегать этим скачкообразным изменением энергии; однако, имея дело с минимальными количествами энергии, мы должны эту прерывистость изменений принять во внимание. Притяжение, которое оказывает атомное ядро на электроны оболочки, не может иметь любое произвольное значение: энергия этого притяжения должна соответствовать кванту действия или же быть ему кратной. В том случае, когда электроны должны длительно обращаться вокруг ядра, их отталкивание от ядра под влиянием вращения должно находиться в точном равновесии с притяжением к ядру. Но так как на это притяжение наложено „квантовое“ условие, то, при заданной величине притяжения к центру радиусы орбит электронов не могут быть произвольными, т. е. изменяться непрерывно, а могут претерпевать лишь скачкообразные изменения под влиянием одного, двух, трех и т. д. квантов действия, исходящих из ядра. Электроны, таким образом, могут обращаться вокруг ядра только на вполне определенных расстояниях, а именно на тех уровнях энергии, которые обусловлены минимальными квантами действия уровня энергии, и скорость их обращения по орбитам должна быть также строго определенной. Если электрон покинул свой уровень, обусловленный некоторым кратным числом кванта действия, то он не может занимать любое промежуточное между указанными уровнями энергии положение.

Правильность этих представлений, высказанных Бором, подтверждается тем, что на основании их удается вычислить расположение линий оптических спектров. Колебания эфира, воспринимаемые нами в виде линий спектра, возникают согласно представлению Бора, благодаря тому, что электроны перескакивают с одного установленного теорией квантов уровня энергии на другой. Оказывается, что радиусы возможных орбит, если они обусловлены целыми числами квантов действия, относятся между собой как квадраты чисел натурального ряда (при этом скорости электронов на первой, второй, третьей и т. д. орбитах находятся в отношении $1:1/2:1/3:1/4$ и т. д.). Работы удаления электрона с „одноквантовой“, „двухквантовой“ орбиты в бесконечность относятся как:

$$\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \quad \dots \quad \frac{1}{n^2}$$

а работа переноса электрона с n -квантовой на m -квантовую орбиту выразится через:

$$\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}$$

Равным образом можно вычислить и константу пропорциональности этой работы; она равняется, если через нее выразить число колебаний возникающих волн эфира, т. е. число $3 \cdot 10^{18}$, деленное на длину волны, величине $3,290 \cdot 10^{15}$ (см. учебники оптики). Мы получаем, таким образом, общую формулу следующего вида для числа колебаний, которые возникают при переходе электрона с орбиты n на орбиту m :

$$\nu = 3,290 \cdot 10^{15} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

По выражению совершенно такого же вида можно также вычислить и положение спектральных линий оптического спектра какогонибудь элемента, как это впервые

сделал Бальмер для спектра водорода, а затем—в общем виде—Ридберг для серийных спектров всех элементов. Фактор пропорциональности $3,290 \cdot 10^{15}$, имеющий значение универсальной константы, называется константой Ридберга (R). Вывод этого выражения из теории квантов и то обстоятельство, что оно позволяет вычислить оптические спектры, может быть рассматриваемо как доказательство того, что эти спектры возникают в связи с квантовыми изменениями энергии и что атомная модель Резерфорда-Бора, построенная на основании весьма удачной гипотезы, объясняет, почему спектральные линии, и именно действительно наблюдаемые линии спектра, могут возникать в атомах элементов. Это обстоятельство, в свою очередь, повышает вероятность правильности атомной модели. Таким образом атом представляется нам, как планетная система, солнцем которого является атомное ядро, а отдельными членами — электроны, которые обращаются вокруг этого ядра по эллиптическим орбитам. Простейшим эллипсом является круг, и в действительности можно принять, что круговые орбиты играют известную роль в атомной системе. Наиболее близкая к ядру окружность (из всех возможных по квантовой теории)

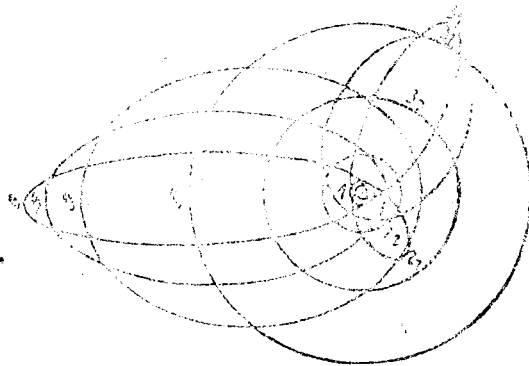


Рис. 1. Орбиты электронов в атоме.

обозначается как уровень К; вторая по порядку (считая изнутри) или соответствующая ей энергетически эллиптическая орбита — как уровень L, третья изнутри — как уровень M и т. д. Уровень К является, следовательно, одноквантовым, уровень L — двухквантовым, уровень M — трехквантовым и т. д. Круговые и эллиптические орбиты схематически представлены на приведенном рис. 1.

При эллиптических орбитах является недостаточным задание одного квантового числа (главного квантового числа): они характеризуются двумя квантовыми числами. Поэтому, например, различают четырехквантовые эллипсы, обозначаемые следующим образом: 4_1 , 4_2 , 4_3 и 4_4 . В этих символах сами числа обозначают „главное квантовое число“, т. е. большую ось эллипсов; стоящие же при числах индексы (побочные квантовые числа) определяют эксцентриситет эллипсов. Число различных эллипсов всегда указывается главным квантовым числом; таким образом, например, имеется три трехквантовых, шесть шестиквантовых эллипсов и т. д. Эллипс m_m - квантовый является окружностью. Для орбит с одинаковым квантовым числом большие оси, как это видно из рассмотренного рис. 1, имеют одинаковую длину. Если главное и побочное квантовые числа равны, то получается круговая орбита.

Следует здесь указать, что для объяснения некоторых явлений необходимо допущение еще третьего и четвертого квантовых чисел; однако значение их для объяснения обычных явлений в неорганической химии еще только едва начинает сказываться, равным образом как и производящаяся в настоящее время в науке перестройка атомной модели Бора на основании волновой механики Шрёдингера. Поэтому мы здесь упомянутых вопросов касаться не будем.

Так как число положительных зарядов ядра водородного атома, как это ниже будет доказано, равно единице, то число отрицательных элементарных электронных зарядов у водородного атома должно также быть равным 1, для того чтобы атом оставался нейтральным по отно-

шению к внешней среде. Гелий, второй по величине атомного веса элемент, обладает двумя положительными ядерными зарядами и соответственно двумя отрицательными внешними электронами. Как мы увидим, число ядерных зарядов возрастает с увеличением порядкового числа элемента каждый раз на одну положительную единицу, а следовательно то же происходит и с числом внешних электронов. Поэтому третий по величине атомного веса элемент — литий, должен обладать тремя внешними электронами, четвертый — бериллий — четырьмя, и т. д. Можно однако показать, что в то время как у гелия оба внешних электрона могут еще находиться на одном и том же внутреннем уровне энергии — существование трех электронов лития на этом уровне К становится уже невозможным. В этом случае один из трех электронов должен находиться на более высоком уровне энергии, „находящемся дальше от ядра“, как выражались раньше; таким образом, с возрастанием порядковых чисел последующих элементов, увеличивающееся вместе с тем число электронов переходит частично на высший уровень, а именно на уровень — L. Однако и заполнение уровня L — ограничено, а именно — восемью электронами. При дальнейшем увеличении числа электронов, с возрастанием порядковых чисел, новые электроны переходят на еще более высокий уровень, именно на уровень — M, который, в свою очередь, может максимально вмещать лишь восемь электронов. У элементов третьего и четвертого горизонтальных рядов периодической системы могут в общем поместиться на этом уровне восемнадцать электронов, а начиная с „редких земель“ существуют уровни, на которых может находиться до 32 электронов.

Все элементы с одним электроном на внешнем уровне находятся в первом вертикальном ряду периодической системы (щелочные металлы); элементы второго вертикального ряда обладают двумя внешними электронами, третьего ряда — тремя и т. д. Так, например, хлор, 17-й элемент периодической системы, содержит

2	электрона	на уровне	K
8	электронов	„	L
7	„	„	M

17

Следующая таблица показывает размещение электронов по различным уровням энергии для элементов периодической системы, при чем здесь приняты во внимание также и побочные квантовые числа. Для элементов, которые в ней не приведены, можно легко определить распределение электронов путем интерполяции.

Позднее мы будем на каждом шагу убеждаться, насколько точно соответствует свойствам элементов это расположение электронов, установленное Стонером и Майн-Смитом после предварительных работ Друде, Томсона и Косселя (Ann. Phys. 49, 229 [1916]).

Приведенная таблица группировки электронов показывает, что присоединение новых электронов осуществляется иногда на более высоких уровнях энергии еще и в то время, когда более низкие уровни еще не заполнены; так, например, у калия и кальция мы уже видим вступление электронов на уровень N в то время как только в дальнейшем, начиная от скандия и вплоть до никкеля, еще заполняется уровень M. В таких случаях свойства элементов, непосредственно следующих друг за другом, бывают до известной степени сходными. Так именно обстоит дело в группах периодической системы: железа, палладия и платины и, в особенности — в группе металлов редких земель, где вступление новых электронов происходит в еще глубже лежащую оболочку, а именно, в третью по счету снаружи.

Благородные газы имеют внешние оболочки, полностью занятые электронами. У атомов всех остальных элементов существует, согласно теории Косселя, тенденция перестраивать свою внешнюю электронную оболочку по

Элемент	Уровень	K		L			M			N				O				P			Q	
	2 ₁	2 ₁	2 ₂	3 ₁	3 ₂	3 ₃	4 ₁	4 ₂	4 ₃	4 ₄	5 ₁	5 ₂	5 ₃	5 ₄	6 ₁	6 ₂	6 ₃	7 ₁	7 ₂			
1 H	1																					
2 He	2																					
3 Li	2		1																			
4 Be	2		2																			
5 B	2		2	1																		
6 C	2		2	2																		
7 N	2		2	3																		
8 O	2		2	4																		
9 F	2		2	5																		
10 Ne	2		2	6																		
11 Na	2		2	6	1																	
12 Mg	2		2	6	2																	
13 Al	2		2	6	2	1																
14 Si	2		2	6	2	2																
15 P	2		2	6	2	3																
16 S	2		2	6	2	4																
17 Cl	2		2	6	2	5																
18 A	2		2	6	2	6																
19 K	2		2	6	2	6			1													
20 Ca	2		2	6	2	6			2													
21 Sc	2		2	6	2	6	1		2													
22 Ti	2		2	6	2	6	2		2													
28 Ni	2		2	6	2	6	8		2													
29 Cu	2		2	6	2	6	10		1													
30 Zn	2		2	6	2	6	10		2													
31 Ga	2		2	6	2	6	10		2	1												
32 Ge	2		2	6	2	6	10		2	2												
36 Kr	2		2	6	2	6	10		2	6												
37 Rb	2		2	6	2	6	10		2	6			1									
38 Sr	2		2	6	2	6	10		2	6			2									
39 Y	2		2	6	2	6	10		2	6	1											
40 Zr	2		2	6	2	6	10		2	6	2											
47 Ag	2		2	6	2	6	10		2	6	10											
48 Cd	2		2	6	2	6	10		2	6	10											
49 In	2		2	6	2	6	10		2	6	10				1							
50 Sn	2		2	6	2	6	10		2	6	10				2							
54 X	2		2	6	2	6	10		2	6	10				2	6						
55 Cs	2		2	6	2	6	10		2	6	10				2	6			1			
56 Ba	2		2	6	2	6	10		2	6	10				2	6			2			
57 La	2		2	6	2	6	10		2	6	10				2	6	1		2			
58 Ce	2		2	6	2	6	10		2	6	10	1			2	6	1		2			
59 Pr	2		2	6	2	6	10		2	6	10	2			2	6	1		2			
72 Hf	2		2	6	2	6	10		2	6	10	14			2	6	2		2			
79 Au	2		2	6	2	6	10		2	6	10	14			2	6	10		2			
80 Hg	2		2	6	2	6	10		2	6	10	14			2	6	10		2			
81 Tl	2		2	6	2	6	10		2	6	10	14			2	6	10		2	1		
82 Pb	2		2	6	2	6	10		2	6	10	14			2	6	10		2	2		
86 Em	2		2	6	2	6	10		2	6	10	14			2	6	10		2	6		
87 —	2		2	6	2	6	10		2	6	10	14			2	6	10		2	6		
88 Ra	2		2	6	2	6	10		2	6	10	14			2	6	10		2	6		
118 —	2		2	6	2	6	10		2	6	10	14			2	6	10	14	2	6		

типу оболочки благородных газов. Такая перестройка может произойти в том случае, если атом, соединяясь с другим атомом, отдает ему все электроны, которые помещались в его незаполненной целиком внешней оболочке, или, наоборот, если он принимает от этого другого атома столько электронов, чтобы его внешняя оболочка оказалась вполне заполненной и уподобилась бы внешней оболочке благородных газов. Благородные газы, положения которых в периодической системе отдалены друг от друга на 8, 18 или 32 места, имеют внешние оболочки полностью насыщенные электронами, и поэтому у них отсутствует эта тенденция к присоединению электронов: другими словами, у них нет способности вступать в реакцию с другими атомами. Щелочные металлы, которые по их положению в периодической системе непосредственно следуют за благородными газами, имеют кроме этой вполне заполненной внешней электронной оболочки еще один лишний электрон, который обращается вне этой заполненной оболочки. Поэтому у них и наблюдается стремление путем отдачи этого электрона принять электронную конфигурацию благородных газов. Отдача одного электрона соответствует их химической одновалентности. Наоборот, галоиды, например, предшествующие в периодической системе благородным газам, не обладают еще вполне заполненной внешней оболочкой из восьми или соответственно, семнадцати электронов: в их внешней оболочке находится семь или, соответственно, семнадцать электронов; поэтому они обнаруживают тенденцию к присоединению одного электрона для окончательного заполнения оболочки. Из сказанного ясно, что один атом щелочного металла может соединиться с одним атомом галоида таким образом, что щелочной атом отдаст свой электрон галоидному атому. При этом атом щелочного металла становится положительным одновалентным ионом, а атом галоида — отрицательным одновалентным ионом; замечательно при этом, что, согласно исследованиям Борна (Verh. Dtsch. Phys. Ges. 20, 210 [1918]), эти ионы можно фактически наблюдать и в твердых соединениях, другими словами нельзя сказать, чтобы они образовывались только в растворах. Аналогичным образом атом щелочноземельного металла может, например, соединиться с атомом кислорода; щелочноземельный атом имеет на своей внешней оболочке два электрона, а кислородный атом — шесть; при переходе этих двух электронов к шести не остается таким образом ненасыщенных оболочек ни у одного из обоих атомов. От возможности образовывать такие вполне насыщенные оболочки зависит следовательно и „валентность“ элементов (см. стр. 50).

Химическая энергия при реакции должна, как видно из сказанного выше, быть достаточной для того, чтобы могли быть перемещены эти внешние электроны, ибо ведь при химическом процессе происходит, как было указано, перестройка внешних колец электронов. Но так как строение этих колец изменяется периодически, то и химические свойства элементов должны так же, как и строение оболочек изменяться периодически: периодическая система элементов является, таким образом, следствием периодического изменения их внешней оболочки. Или можно сказать и наоборот, что все свойства, которые обусловлены электронной оболочкой, являются периодическими. Непериодическими, напротив, являются те свойства, которые зависят от атомного ядра. Эти свойства кроме того отличаются от первых тем, что для их изменения требуются силы несоизмеримо большего порядка (см. IX главу этой книги), чем для изменения внешних свойств. Так, например, энергия, необходимая для перемещения электронов с одного кольца на другое, т. е. та энергия, с затратой которой связано получение оптического спектра (эта энергия по порядку своей величины соответствует энергии

химических процессов), приблизительно в 10 000 раз меньше той энергии, которая необходима для получения рентгеновских спектров, возникающих в атомном ядре. Из сказанного становится понятным, что оптические спектры отличаются периодическими свойствами, а рентгеновские спектры — аперiodичны.

Вместе с тем мы приобретаем возможность углубить наши познания и относительно строения атомного ядра. Для этого очень плодотворным оказалось исследование именно рентгеновских спектров. Если при надлежащих условиях направить пучек рентгеновских лучей на какой-либо элемент, то получается отраженный спектр, который в противоположность оптическим спектрам, в значительной степени разнородным для разных элементов, отличается единым для всех элементов общим типом и одинаковым числом линий; при этом однако длины волн отдельных линий для различных элементов оказываются неодинаковыми и, следовательно, положение соответственных линий в рентгеновском спектре разных элементов изменяется. Наиболее важной частью такого спектра является так называемая серия К, состоящая из трех резких двойных линий. К этой коротковолновой части спектра примыкает другая часть, соответствующая более длинным волнам, — серия L, к которой относится большое число линий и которая может быть наблюдаема только для элементов с сравнительно большим атомным весом, начиная от цинка. Для наиболее тяжелых элементов (начиная от золота) можно наблюдать кроме того еще серию M, образованную семью линиями, соответствующими наибольшим длинам волн. Для десяти первых элементов периодической системы оказалось невозможным произвести снимки спектров по рентгеновскому методу, вследствие слишком большой длины испускаемых ими волн, которые приходится уже почти на видимую часть спектра, но нет никакого основания предполагать, что и они не подчиняются в этом отношении тем же самым закономерностям.

Мозели (Moseley) удалось открыть замечательный закон, что квадратный корень из частоты колебаний, соответствующих линиям этих спектров, находится в линейной зависимости от положения элемента в периодической системе. Если обозначить элементы периодической системы по их порядку номерами и сравнить частоту колебаний, соответствующую линиям рентгеновского спектра с атомными номерами, то окажется, что частоты колебаний изменяются равномерно с возрастанием атомного номера (порядкового числа), не возрастая и не убывая периодически, как это наблюдается для большинства остальных свойств элементов. Ведь и атомный вес обнаруживает в периодической системе (хотя и нарушаемое некоторыми неправильностями) непрерывное возрастание. Но закономерность изменения частот колебаний в зависимости от изменения атомного номера является гораздо более строгой, чем наблюдаемый параллелизм увеличения частот этих колебаний с увеличением атомного веса. На рис. 2а и 2б показано положение первой линии серии К, с одной стороны, в зависимости от порядкового номера, а с другой — от атомного веса элементов. Нет сомнения, что в смысле строгости соотношения здесь приходится отдать предпочтение порядковому номеру.

Таким образом разности квадратных корней из частот колебаний (ν) двух соседних в периодической системе элементов имеют всегда в точности одинаковое численное значение:

$$\sqrt{\nu_{\text{Ne}}} - \sqrt{\nu_{\text{H}}} = \sqrt{\nu_{\text{Mg}}} - \sqrt{\nu_{\text{Na}}} = \sqrt{\nu_{\text{Pt}}} - \sqrt{\nu_{\text{Ir}}} \text{ и т. д.,}$$

а следовательно, величина $\sqrt{\nu}$ находится в линейной зависимости от порядкового числа.

Имеются веские основания (см. IX главу) принять, что колебания, которые обуславливают появление линий рентгеновского спектра, образуются вследствие перескоков тех электронов, которые находятся на внутренних уровнях; при этом, грубо выражаясь, можно сказать, что первая линия серии К происходит от перескока электронов со второго уровня на первый, вторая линия — от перескока с третьего уровня на второй и т. д. Равномерность скачкообразного прироста корня квадратного из частоты колебаний при переходе от одного атомного номера к соседнему в зависимости от прироста заряда ядра имеет своей причиной столь же равномерный и скачкообразный прирост заряда ядра. Другими словами, заряд ядра при переходе от одного какого-либо элемента

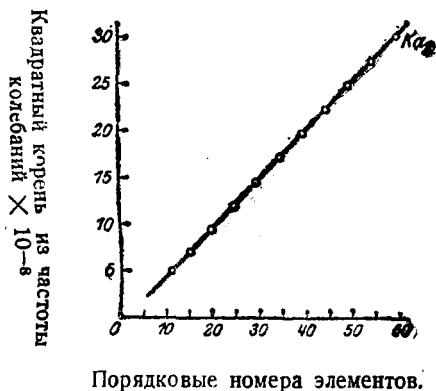


Рис. 2а.

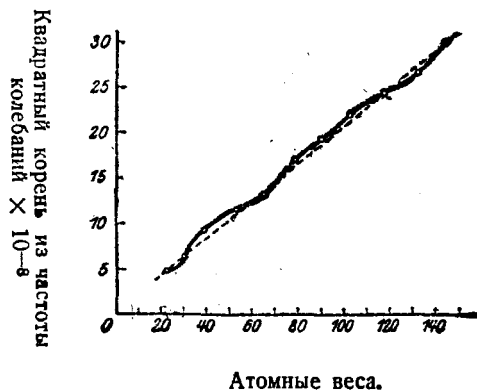


Рис. 2б.

к другому, соседнему по атомному номеру элементу, претерпевает каждый раз одно и то же количественное изменение. Если принять величину заряда ядра водородного атома, имеющего атомный номер 1, за единицу, то тогда число ядерных зарядов будет равняться для данного элемента его порядковому номеру в периодической системе. А так как число внешних электронов в атоме должно быть таким, чтобы зарядами этих электронов как раз нейтрализовались положительные заряды ядра, то и число внешних электронов в каждом атоме должно равняться атомному номеру элемента.

Внутренняя часть атома может, впрочем, содержать и большее число положительно заряженных ядер, чем это соответствует числу его порядкового номера, но тогда присутствующие сверх порядкового числа, так сказать, дополнительные положительные заряды ядра должны быть нейтрализованы добавочным числом электронов. Так, например, атом гелия обладает, согласно его атомному номеру, двумя ядерными зарядами; но так как он оказывается вчетверо более тяжелым, чем атом водорода, ядро которого принимается за единицу, то необходимо допустить, что гелий должен несмотря на присутствие в нем только двух внешних электронов иметь целых четыре водородных ядра; поэтому для того, чтобы атом гелия мог быть нейтральным, в нем допускают присутствие еще двух внутренних электронов.

Сложная природа атомного ядра позволяет предполагать возможность его разложения. Известно, что силы связывающие воедино атомные ядра, во много тысяч раз более значительны, чем силы связи различных

атомов в химических соединениях. Такого порядка силы потребовались бы и для разложения атомных ядер. Такого порядка силы наблюдаются при испускании α -лучей при распаде радиоактивных веществ, обладающих громадной скоростью (см. IX главу); α -лучи состоят в свою очередь, из материальных частиц. Резерфорду (Phil. Mag, 37, 537 [1919]; Proc. Roy. Soc. A. 97, 374 [1920]) удалось показать, что если атомы азота (безразлично, пьем ли мы дело с его газообразными или твердыми соединениями, как, напр., соединение бора с азотом, парацан, нитрид натрия или титана) подвергнуть „бомбардировке“ α -лучами, то эти „расстреливаемые“ атомы азота подвергаются дезинтеграции. Оторванные от них осколки при этом с силой отбрасываются в сторону; по отклонению этих осколков в магнитом поле удалось доказать, что они представляют собой ни что иное как атомы водорода. Атомы водорода можно поэтому рассматривать как составную часть атома азота. Таким образом старая теория, о том, что все элементы состоят из одного основного вещества, получила благодаря современному учению о структуре атомов существенную поддержку. Количество образующегося описанным путем водорода однако совершенно ничтожно, так как в среднем только одна из 300 000 α -корпускул настолько „центрально“ ударяет в ядро атома азота, что может его раздробить.

Образование водорода происходит также при бомбардировке атомов некоторых других элементов кроме азота. Так, из

B, C, F, Ne, Na, Mg, Si, Al, P, Cl, A и K

или из их соединений освобождаются при действии α -лучей атомы водорода. Наоборот, из

He, Li, Be, O, Fe(?), Ni, Cu, Zn, Se, Kr, Mo, Pd, Ag, Sn, X, Au и Th

водорода не образуется; во всяком случае водород не образуется из элементов, атомный вес которых выше атомного веса хрома. В отношении элементов, лежащих между кальцием и марганцем, еще не получено вполне достоверных результатов.

Водород не является впрочем единственным элементом, получающимся при дезинтеграции атомов. Еще Резерфорд наблюдал, что при бомбардировке α -частицами кислорода или азота выделяется гелий. При раздроблении атома углерода хотя и образуются почти исключительно водородные ядра (Pettersson, Z. Phys. 42, 679 [1927]), однако, по Петерсону можно считать, что углерод построен из трех атомов гелия. В общем можно считать установленным, что из элементов с более низким атомным весом могут быть разложены по крайней мере все те, которые имеют нечетные порядковые числа и те, атомный вес которых равняется $4n$, т. е. кратен атомному весу гелия (Fajans).

Если еще принять в соображение, что целый ряд элементов (см. IX главу) подвергаются распаду самопроизвольно, с выделением при этом атомов гелия, то крайне вероятным становится предположение, что исходное вещество, из которого построено большинство атомных ядер, состоит частью из атомных ядер водорода, частью из ядер гелия, а иногда из обоих этих видов ядер одновременно. Замечательным является то, что атомы водорода, выделяющиеся при столкновении, оказываются отброшенными значительно дальше, чем это соответствовало бы их массе и энергии оказывающих на них воздействие α -частиц. Поэтому необходимо допустить, что при их выбрасывании из атомного ядра дополнительно освобождается еще значительная энергия, что α -частицы лишь стимулируют

этот процесс взрыва. Таким образом при распаде атома неожиданным образом выделяется внутриатомная энергия (см. IX главу).

Строение ионов. Если мы мысленно удалим из внешней электронной оболочки атома один электрон, то у атома окажется избыток одного положительного ядерного заряда. Такой лишенный электрона атом будет притягиваться отрицательно заряженным телом; если же к нему обратно добавить электрон, то он опять сделается электрически нейтральным. Такой остаток атома является положительным ионом (катионом). Наоборот, если к электрически нейтральному атому присоединить один лишний отрицательный электрон, то он получит отрицательный заряд, будет притягиваться положительным полюсом и образует отрицательный ион (анион). Такой анион путем отнятия одного электрона становится снова нейтральным, поэтому он является одновалентным ионом. Если подобным же образом у нейтрального атома отнять или же присоединить к нему два свободных электрона, то получится двухвалентный катион или, соответственно, двухвалентный анион. Так как атомы можно рассматривать, как соединения положительного ядра с постоянным количеством электронов и сравнивать их с химическими соединениями, то можно также и ионизацию и нейтрализацию ионов рассматривать в качестве химических процессов, и следовательно, применить к ним закон постоянных отношений, известный в этом частном случае в качестве закона Фарадея: присоединение одинаковых количеств электричества (одинаковых количеств электронов) к различного рода ионам, отличающимся одинаковой валентностью, должно вызывать выделение эквивалентных количеств нейтральных атомов.

Число могущих быть отщепленными или воспринятыми в растворе электронов определяется числом электронов, находящихся во внешней оболочке. Если последнее содержит меньше четырех электронов, то оно стремится их отщепить, если же электронов во внешней оболочке больше четырех, то оболочка стремится дополнить число электронов до восьми. Поэтому валентность находящегося в растворе атомного иона никогда не превышает 4. Ион, составленный из нескольких атомов, может конечно отличаться и более высокой валентностью, причем в этом случае некоторые из входящих в состав иона атомов отщепят или же, наоборот, присоединят к своей оболочке электроны.

Путем энергичных воздействий на атом вне раствора можно оторвать электроны и из внутренних оболочек, как это происходит, например, при воздействии лучей радиоактивных элементов. В этом случае получаются ионы более высокой валентности сравнительно с теми, которые образуются при электролизе. В парах ртути известны, например, ионы, содержащие до восьми зарядов. Известны также газообразные ионы благородных газов, в частности иона гелия, заряженные двойным положительным зарядом; эти ионы образовались путем отделения двух электронов от нейтрального и инертного к химическим воздействиям атома гелия.

Образование при растворении в воде из электрически нейтральных молекул ионов казалось раньше загадочным. Новейшими исследованиями (стр. 20 и 30) однако установлено присутствие ионов также и в твердых солях. Даже в твердых металлах должны присутствовать ионы, или по крайней мере свободные электроны, которые могут отрываться от атомов при столкновениях последних под влиянием тепловых колебаний; действительно, такие свободные электроны можно выделять путем нагревания (ионизация воздуха при помощи раскаленной проволоки), а также путем облучения металлов рентгеновскими лучами, которые ведь также отличаются ударным действием (см. IX главу

этой книги). Даже при химических реакциях могут иногда, вследствие сильных смещений положения атомов, отрываться отдельные электроны, как это, например, и происходит при продувании струи воздуха над щелочными металлами, сопровождающемся окислением последних.

Строение молекул. Нельзя дать один общий ответ на вопрос, почему и каким способом атомы соединяются в молекулы. Можно однако утверждать, что между отдельными составными частями молекулы всегда существует электростатическое притяжение. И здесь расположение электронов является основным критерием для типа получающегося соединения. При этом можно различать друг от друга три типа соединений (хотя между ними существуют и всевозможные переходные типы). Эти типы—следующие:

- 1) Полярные или электровалентные соединения,
- 2) Неполярные, или ковалентные соединения,
- 3) Аддитивные соединения, или соединения типа валентности поля.

Полярные соединения составлены из компонентов с противоположными зарядами, т. е. из ионов, другими словами, из атомов или групп атомов, которые приняли добавочные электроны или их отдали. Если обозначать количество внешних электронов при помощи надстрочных индексов, то образование, например, хлористого натрия следует изображать так: $\text{Na}^1 + \text{Cl}^7 = \{ \text{Na}^0 + \text{Cl}^8 \}$. В этом соединении хлор после перехода к нему одного электрона от атома натрия становится электроотрицательным, а натрий—электроположительным, и поэтому получившиеся таким образом разноименно заряженные тела взаимно притягиваются друг к другу, образуя молекулу. Подобным же образом происходят следующие реакции: $\text{Ca}^2 + \text{O}^6 = \{ \text{Ca}^0 + \text{O}^8 \}$, $\text{Al}^3 + \text{N}^5 = \{ \text{Al}^0 + \text{N}^8 \}$, $2\text{K}^1 + \text{S}^6 = \{ 2\text{K}^0 + \text{S}^8 \}$. Здесь всегда наблюдается стремление образовать электронную оболочку, подобную оболочке атомов благородных газов; элемент отдающий перестраивается так, чтобы его оболочка была подобна оболочке атома ближайшего к нему благородного газа с более низким порядковым числом; элемент, принимающий электроны перестраивает свою оболочку наподобие оболочки атома ближайшего благородного газа с более высоким порядковым числом. Стремление отдавать электроны—больше, чем стремление их принимать, уже потому, что собранные в большом количестве одноименно заряженные внешние электроны энергично отталкиваются друг от друга. Дж. Дж. Томсон показал путем вычисления, что у более легких элементов накопление числа электронов в одной оболочке в количестве большем восьми не может осуществиться именно благодаря отталкиванию. Это сопротивление большому накоплению электронов обуславливает также и то обстоятельство, что нам известно гораздо больше электроположительных элементов, чем—электроотрицательных.

Неполярные соединения не состоят из компонентов с разноименными электрическими зарядами, хотя и у них наблюдается тенденция образовывать электронные оболочки, подобные оболочкам благородных газов. Эти соединения образуются благодаря тому, что некоторые электроны становятся общими (в бинарных соединениях) для обоих атомов. Таким способом образуется, например, из двух атомов водорода одна молекула, причем из обоих атомов водорода каждый в отдельности оказывает влияние на их общие электроны. Если изображать электроны точками, то мы получим следующее обозначение этого процесса: $\text{H}^1 + \text{H}^1 = \text{H} : \text{H}$. Здесь каждый водородный атом находится во вза-

имодействии с двумя электронами; каждый из атомов имеет следовательно оболочку, подобную оболочке гелия. Разумеется, не следует представлять себе здесь электроны как неподвижно стоящие между атомными ядрами. В таких „ковалентных“ соединениях электроны могут обращаться или около обоих ядер, как показано на рис. 3а, или же вокруг линии, соединяющей оба ядра, как показано на рис. 3б, или, наконец, описывать другие подобные траектории, обусловливаемые действием на них обоих ядер. Таким образом то, что в определенных местах формулы Н:Н стоят точки, вовсе не должно означать, что электроны длительно локализованы в пространстве.

Если мы, наоборот, будем представлять себе положение электронов именно в таком неподвижном состоянии, то при наличии восьми электронных оболочек мы могли бы с полным основанием говорить о существовании кубических атомов, т. е. представлять себе восемь электронов размещенными в восьми углах куба. Согласно исследованиям Борна „кубический атом“ и на самом деле можно рассматривать, как конкретно существующее образование¹⁾. И в то время как

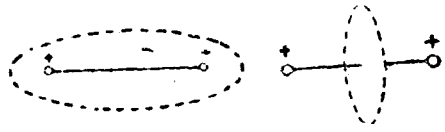


Рис. 3-а.

Рис. 3 б

Схема орбит электронов в ковалентных соединениях.

теория полярных соединений была главным образом разработана Коссе-лем, превосходное объяснение неполярных соединений было, наоборот, дано Люисом (J. Amer. Chem. Soc. 38, 762 [1916]) и позднее Лэнгмюиром (J. Amer. Chem. Soc. 41, 868, 1543 [1919]; 42, 274 [1920]) на основе представления о кубическом атоме. Согласно Люису, электронная конфигурация внешних оболочек элементов первого горизонтального ряда периодической системы представляется схематически следующим образом (рис. 4)

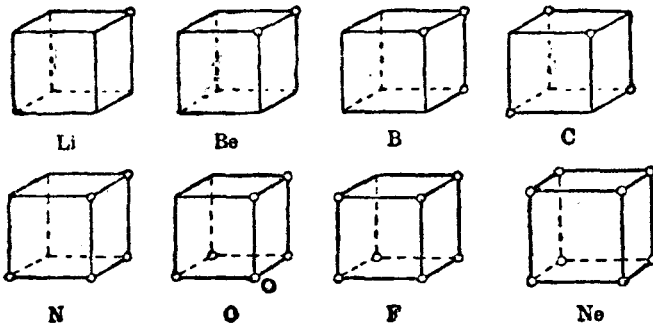


Рис. 4. Схема кубической конфигурации электронов.

И здесь наблюдается стремление образовать полные восьмизлектронные оболочки, так называемые „октеты“. Это стремление обнаруживается, например, при образовании молекулы фтора, в которой оба атома, очевидно, играют одинаковую роль, в том отношении, что один кубический атом фтора, у которого, как

видно из рис. 5, не хватает одного угла, присоединяется к другому атому таким образом, чтобы получилось образование из двух полных кубов, имеющих одно общее ребро. Подобным же образом образуется и молекула кислорода из двух атомов кислорода, у каждого из которых не хватает по два электрона для „волноты“ „октета“ (рис. 6).

Итак, молекула кислорода состоит из двух октетов, которые имеют одну общую сторону. Неподвижность этих геометрических образований следует понимать, как было выше указано, лишь как схему. — Более удобный способ обозначения заключается в том, что около сим-

¹⁾ Разумеется и при этом предположении не следует себе представлять электроны совершенно неподвижными в своих положениях. Их движение однако может быть ориентировано около некоторого положения равновесия, характеризующегося углами куба. (Прим. ред.)

вола атома ставят число точек, соответствующих числу электронов, при-
 сущих его внешней оболочке; те электроны, которые являются общими
 (ковалентными) для двух атомов, изображают в виде точек, помещен-
 ных между этими атомами. При таком обозначении приведенные выше
 схемы получают следующий вид:



Характерной особенностью неполярных соединений является,
 следовательно то, что в них некоторые электроны принадлежат несколь-
 ким атомным ядрам. Переходными между полярными и неполярными
 являются такие соединения, у которых хотя и имеются электроны, общие
 для двух ядер, но принадлежность этих электронов к одному из ядер вы-
 ражена более ясно, чем их принадлежность к другому ядру. Наиболее
 типичными неполярными молекулами являются молекулы простых тел,
 так как они составлены из двух или большего числа вполне идентичных
 атомов. Есть основание считать, что у атомов очень малого размера (бор,
 углерод, азот), электроны, находящиеся на одном и том же ребре, на-
 столько сближаются между собой, что они как бы занимают одно место,
 как это показано на рис. 7; тогда соответствующее геометрическое изоб-
 ражение имеет только четыре угла, и образуется так называемый
 „тетраэдрический атом“.

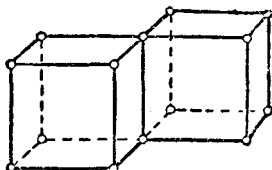


Рис. 5. Молекула фтора.

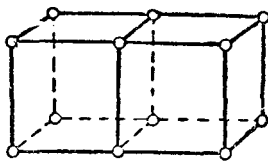


Рис. 6. Молекула кислорода.

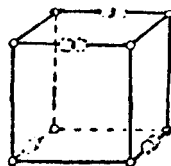


Рис. 7. Тетраэдрический атом.

Наконец соединения валентности поля, к которым относится
 огромное число комплексных соединений и продуктов реакций присоеди-
 нения, обнаруживают еще меньшую зависимость электронов от атомных ядер
 тех компонентов, из которых образуются эти соединения. Этот класс со-
 единений образуется в гораздо большей степени вследствие биполь-
 ной природы своих компонентов. Так как в каждом структурном эле-
 менте химического соединения имеются отдельные положительно и отрица-
 тельно заряженные места, то этот структурный элемент обуславливает
 образование внешнего электрического поля, подобно тому как магнит
 с положительным и отрицательным полюсами образует вокруг себя маг-
 нитное поле. Схематически это можно изобразить следующим образом:



Если притяжение проявляется по отношению к одинаковым стру-
 ктурным элементам, то это имеет своим результатом полимериза-
 цию; при соединении же между собой различного рода структурных
 элементов образуются в таких случаях комплексные соединения.
 На этих вопросах мы остановимся в дальнейшем изложении более подробно.

Строение кристаллов. Если действие валентных сил распространяется по-
 следовательно от одной молекулы к другой по трем измерениям, то про-
 исходит образование кристалла. Даже находящиеся в газообразном со-
 стоянии одноатомные элементы как, например, благородные газы или

металлы, могут переходить в твердое состояние, причем в них наблюдается правильная группировка большого числа атомов, под влиянием сил „Ван-дер-Ваальса“, как выражались раньше или, как это принимается в настоящее время, под влиянием притяжения электрических полей, которые проявляются в качестве „валентных сил поля“. Если кристалл состоит из ионной решетки, то его сцепление обуславливается кулоновскими силами притяжения. Во всех случаях его можно рассматривать как гигантскую молекулу, величина которой ограничивается только возможностью роста кристалла в пространстве. Представляется крайне интересным ознакомиться с относительным расположением атомов в кристалле.

Центры массы атомов в кристалле, как установили Лауэ, Фридрих и Книппинг (Sitzungsber. Bayr. Akad. 1912, 305), находятся друг от друга как раз на таких расстояниях, что они могут служить диффракционной решеткой для рентгеновских лучей, отличающихся, как известно, очень короткими волнами. Если пропустить пучок „белого“ рентгеновского света через вырезанную из кристалла и точно установленную пластинку, то позади нее, вследствие диффракции этих лучей, вызываемой отдельными атомами, получается некоторый определенный, состоящий из пятен рисунок, который может быть заснят на фотографическую пластинку. Из относительного расположения этих пятен и их интенсивности можно путем вычисления определить положение центров масс атомов кристалла. Снятые в направлении различных плоскостей симметрии „картины Лауэ“, разумеется, имеют различный вид, и из характера симметрии их отдельных точек можно определить произведен ли снимок, например, в направлении тройной или четверной оси симметрии. Аналогичным по своему существу методом пользовались и Брэгги (W. L. und W. H. Bragg. Z. anorg. Chem. 90, 153 [1915]), при чем они заставляют пучок монохроматических рентгеновых лучей отражаться от плоскости кристалла. Вследствие интерференции лучей, отражающихся от атомов, лежащих в кристалле на различной глубине при этом способе получают спектры, которые можно снять фотографически или изучать на основании различного ионизиционного действия отдельных частей таких „спектров“. — Если пользоваться лучами с одинаковой длиной волны, то расстояние между поверхностями сетки лишь совершенно случайно может оказаться благоприятным для усиления интенсивности излучения путем интерференции. Однако можно искусственно добиться этих благоприятных условий в том случае, если луч заставлять падать на кристалл под изменяющимся углом; тогда длина его пути от одной поверхности сетки до другой будет тем больше, чем более косым будет угол, под которым луч падает на кристалл, и изменяя таким образом постепенно эти расстояния, мы вместе с тем получим и наиболее благоприятные для интерференции разности ходов. Это изменение угла осуществляется медленным вращением кристалла при неизменном положении пучка рентгеновых лучей. Тогда при определенном угле („Glanzwinkel“) лучи будут отражаться так, что получится фотографическое изображение. — Если пользоваться вращением в широких пределах, то иногда достаточно бывает одного снимка для определения структуры кристалла. На таких снимках, так называемых снимках с вращающимся кристаллом, получают слоистолочные диаграммы, на которых отражения выступают не только на экваториальной плоскости, но и от тех плоскостей кристаллической решетки, которые расположены косо по отношению к оси вращения (Шибольд). Можно и не прибегать к вращению, если поместить на пути луча не один кристалл, а порошок, состоящий из возможно большого числа кристаллов. Тогда в этом порошке окажется по крайней мере

несколько таких кристаллов, которые будут расположены в пространстве таким образом, чтобы давать надлежащее отражение. Для этого испытуемый кристалл растирают в очень тонкий порошок и на этот порошок направляют пучок лучей (Дебай и Шеррер, Phys. Z. 17, 227 [1917]; 18, 291 [1918]). В этом случае образуются конуса диффракции, направленные во все стороны; эти конуса на фотографической пленке цилиндрически окружающую кристалл, имеют в разрезе вид кругов—в направлении луча и вид прямых линий—в направлении, перпендикулярном к лучу. Большое преимущество этого метода заключается в том, что при нем не нужно иметь хорошо образованных кристаллов, а также нет необходимости предварительно тщательно устанавливать исследуемый кристалл в пространстве. Этот метод применяется тогда, когда в распоряжении исследователя нет больших кристаллов и с другой стороны, тогда когда требуется вообще только определить, имеем ли мы дело с кристаллическим или с аморфным веществом, так как на снимках по

методу Дебая-Шеррера получают структурные изображения только в том случае если исследованию подвергнуть кристаллические тела; отсутствие структурных изображений указывает таким образом на совершенно неорганизованное состояние вещества. Этот способ должен приобрести очень важное значение при исследовании коллоидов, резины, прядильных волокон и в других случаях, когда мы другими способами не можем убедиться, имеем ли мы дело с кристаллическим веществом или с аморфным.

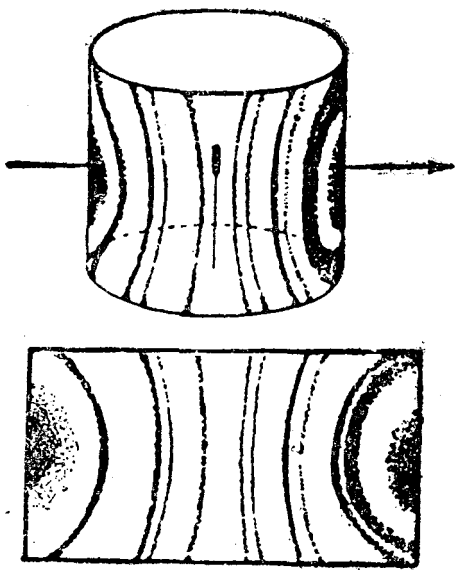


Рис. 8.

На рис. 8 представлен такой снимок на пленке в том виде, как он получается; на рис. 9 изображен тот же снимок в развернутом виде; рис. 10 представляет снимок цинковой обманки по методу Лауэ, а рис. 11 слоистолнейную диаграмму.

На рис. 12 показана стереографическая проекция фотографии (по способу Лауэ) алмаза по тройной оси; полу-

чающиеся на фотографии пятна изображены на фигуре точками различной величины, а изображенные на ней окружности проходят через пятна, отраженные поверхностями одной зоны. По таким проекциям можно вычислить расположение отдельных атомов в кристалле. Наконец на рис. 13 изображена такая же проекция снимка кристалла каменной соли по четверной оси.

Кристаллическое строение элементов. Остановимся сначала на пространственной решетке кристаллов отдельных элементов. Пространственная решетка многих металлов (лит. Rinne, Z. anorg. Chem. 96, 317 [1916]; Тамманн, Z. anorg. Chem. 107, 96 [1919]) имеет такое строение, что атомы металлов занимают восемь углов куба и кроме того середины его шести сторон; таким образом, вырезанный из кристалла мельчайший кубик, который внутри не содержит атомов металла, несет на своей поверхности 14 атомов (рис. 14). Построенное из таких кубиков образование обладает высокой степенью симметрии, и поэтому—неудивительно, а наоборот характерно для на-

стоящих металлов, что эта степень симметрии обнаруживается и во внешней форме их кристаллов: металлы в громадном большинстве принадлежат к правильной кристаллической системе. В тех случаях, когда это не

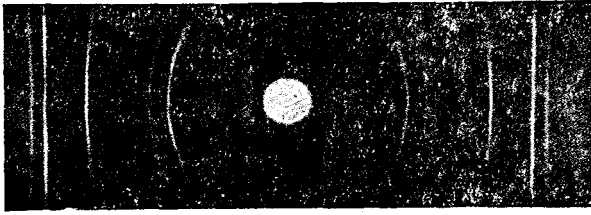


Рис. 9. Снимок по методу Дебая-Шеррера.

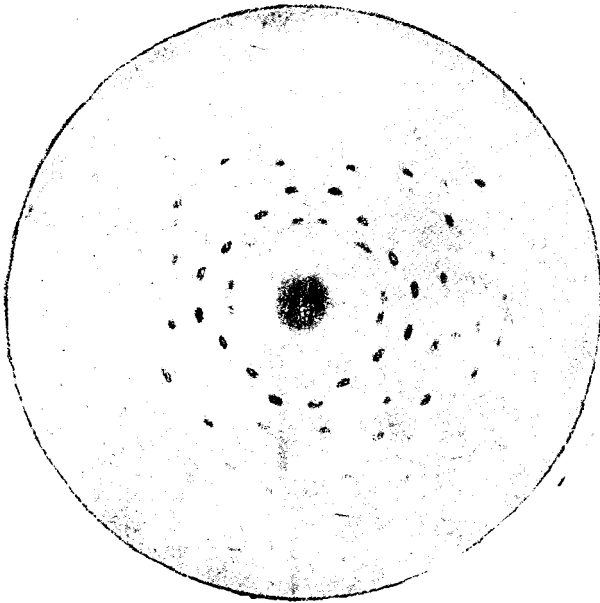


Рис. 10. Снимок цинковой обманки по методу Лауэ.



Рис. 11. Линейная диаграмма слоев кристалла нитрида алюминия.

так, можно с уверенностью утверждать, что отдельные атомы в кристаллической решетке несут различные функции и что молекула металла

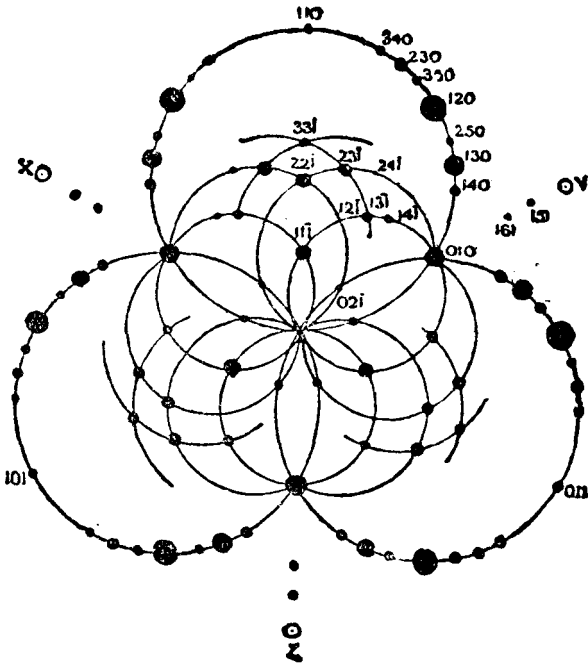


Рис. 12. Проекция лауэграммы алмаза.

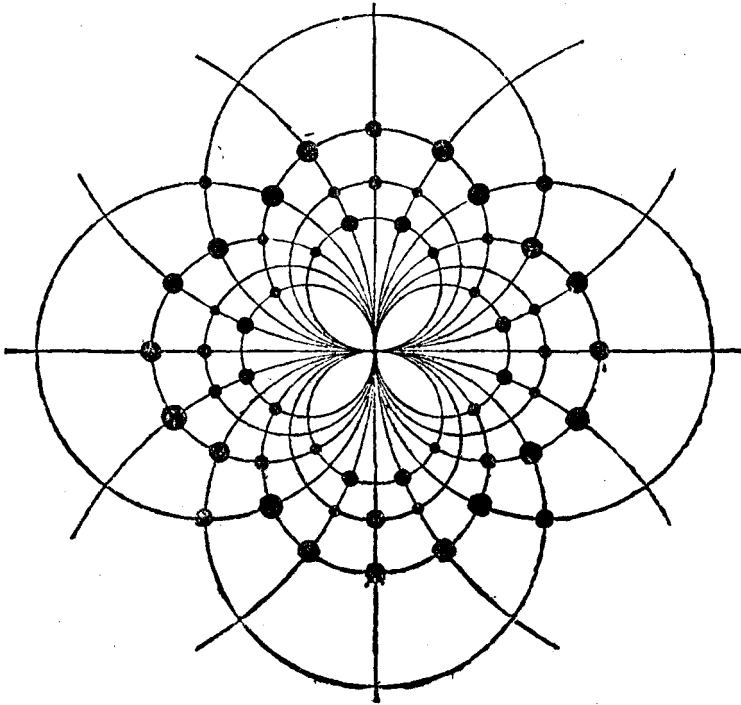


Рис. 13. Проекция лауэграммы NaCl.

вляется, таким образом „состоящей из нескольких атомов“. Можно считать, что положение всех атомов в решетке тех металлов, у которых молекула состоит из одного атома — идентично, несмотря на то, что, согласно нашим представлениям, одни атомы находятся в углах куба, а другие — на середине его граней (рис. 15). Дело в том, что атомы, находящиеся на середине граней куба, в свою очередь образуют друг с другом новые кубы, в которых они уже занимают углы, а атомы, находившиеся в прежних кубах в углах, занимают в этих новых кубах середины граней этих кубов, как это хорошо видно на рис. 15, на котором представлена

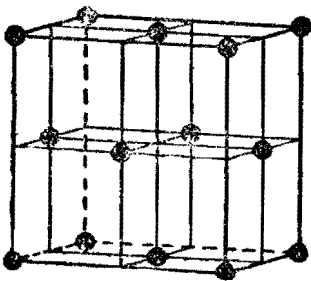


Рис. 14. Гранецентрированная кубическая решетка.

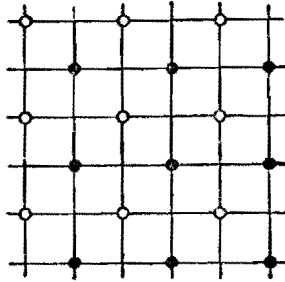


Рис. 15.

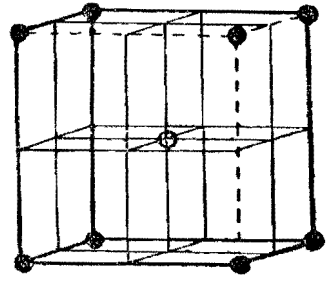


Рис. 16. Объемноцентрированная кубическая решетка.

голько передняя плоскость комбинации кубов с обозначением на ней атомов; изображенные кружками атомы, которые для одной пары кубов занимают середины граней, являются для другой пары кубов угловыми. — Решетка, показанная на рис. 14, называется гранецентрированной кубической решеткой, так как в этой решетке в середине каждой грани куба еще находится по одному атому. Близкой к ней по строению является объемноцентрированная кубическая решетка

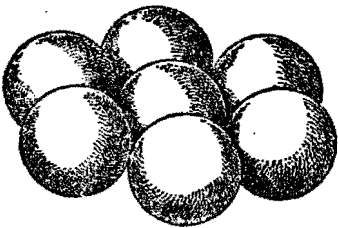


Рис. 17. Гексагональное расположение наиболее тесного уплотнения.

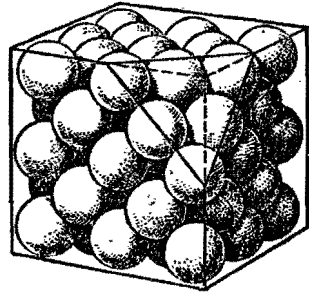


Рис. 18. Кубическое расположение наиболее тесного уплотнения шаров в качестве гранецентрированной решетки.

(рис. 16), в которой хотя середины граней и не содержат атомов, но зато один атом содержится в центре куба. — Третьим, также часто встречающимся в структуре элементов расположением атомов, является гексагональное расположение, расположение наиболее тесного уплотнения шаров. Это последнее получается при соответственном расположении атомов, как показано на рис. 17, и образующиеся при таком расположении атомов кристаллы принадлежат к гексагональной системе.

Такая пластинка гексагонального очертания может однако привести и к кубическому гранецентрированному расположению, так как перегруппировка слоев может происходить в различном порядке. Расположение кубического наиболее тесного уплотнения шаров показано на рис. 18.

Значительное большинство металлов обнаруживают одну из этих трех крайне простых структур, как это видно из следующей таблички, в которой длина ребер элементарных кубов обозначена через a_w , размеры гексагональных пространственных образований через a и c :

Металлы с гранецентрированной кубической решеткой.

	Ca	Ce-β	Th	Pb	Ag	Au	Al	Pd	Pt	Rh	Ir	Feγ	Cu	Co	Ni	
a_w	5,56	5,12	5,04	4,92	4,08	4,06	4,05	3,86	3,93	3,82	3,82	3,63	3,50	3,55	3,54	см ⁻⁸

Металлы с объемноцентрированной кубической решеткой.

	Cs	Rb	K	Na	Li	Ta	W	Mo	V	Fe-δ	Fe-β	Cr	Fe-α	
a_w	6,05	5,62	5,20	4,30	3,50	3,27	3,15	3,14	3,04	2,93	2,90	2,89	2,87	см ⁻⁸

Гексагональные металлы с „наиболее тесным уплотнением“.

	Ce-α	Hf	Zr	Mg	Ti	Cd	Re	Os	Ru	Zn	Co-α	Be	
a	3,65	3,32	3,23	3,22	2,97	2,960	2,752	2,714	2,686	2,670	2,514	2,28	см ⁻⁸
c	5,96	5,46	5,14	5,23	4,72	5,60	4,448	4,32	4,272	4,94	4,11	3,61	см ⁻⁸

Различные модификации, которые встречаются также у элементарных металлов, образуются благодаря тому, что атомы изменяют строение своей решетки. Для железа, например, было произведено сравнение рентгеновских снимков его различных модификаций, причем оказалось, что чистое, стабильное при обыкновенной температуре, железо отличается объемноцентрированной кубической решеткой, ребро элементарного куба которой имеет длину $2,87 \times 10^{-8}$ см. Размещение атомов в этой решетке способно однако изменяться с изменением температуры; у так называемого α -железа решетка состоит из кубов, причем каждый из углов этих кубов и центры заключают по атому Fe (рис. 16), тогда как у γ -железа, которое стабильно при температуре ок. 1000° , решетка составлена из кубов, заключающих кроме угловых атомов еще по атому не в центре, а по середине каждой боковой грани (рис. 14). Интересно отметить, что примесь 3,5% кремния не оказывает влияния на расположение атомов железа; кроме того при исследовании при $800-830^\circ$ выяснилось, что β -железо, которое раньше считали за особую форму, обнаружило в точности такое же строение, как и α -железо.

Разумеется, даже самое тонкое механическое измельчение не изменяет расположения атомов в металле; рентгеновским снимком было доказано, что даже пространственная решетка коллоидного золота ни в каком отношении не отличается от решетки крупных кристаллов.

Металлы, которые по своим свойствам приближаются к неметаллам, не обнаруживают такого правильного строения, и соответственно этому они уже не кристаллизуются в правильной системе. К этого рода металлам принадлежат в первую очередь мышьяк, сурьма и висмут, индий, олово и германий. Решетка тригональных мышьяка, сурьмы и висмута состоит из ромбоэдрических элементарных образований, которые можно себе представить получившимися путем сплющивания кубической гранецентрированной решетки, а решетку тетрагонального индия и белого олова можно себе представить образовавшейся путем растяжения гранецентрированной кубической решетки по двум направлениям, с одновременным выпадом расположенных в третьем направлении гранецентриро-

ванных атомов. Серое олово и германий обнаруживают алмазный тип строения, на выяснении которого мы сейчас и остановимся.

Высокая степень симметрии строения не является однако таким свойством, которого не могут обнаруживать неметаллы. Так, например, твердый аргон имеет также кубическую гранцентрированную решетку ($a_w = 5,42$). Углерод образует в форме алмаза решетку, которая по внешнему виду вполне идентична с решеткой меди (рис. 14) и отличается от последней только тем, что она, кроме того, заполнена атомами внутри, а именно в центрах ее ячеек, перемежающихся по октантам, находится по одному атому углерода; эти внутренние атомы образуют углы вписанного в куб тетраэдра (рис. 19).

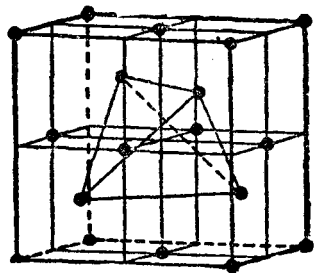


Рис. 19. Решетка алмаза.

Вследствие такой симметрии неудивительно, что и алмаз кристаллизуется в правильной системе. Однако, в другой модификации углерода, — в графите, — не наблюдается столь высокой степени симметрии (рис. 20): здесь атомы углерода расположены в виде слоев на поверхностях; этим и объясняется слоистая структура графита. Каждая из этих поверхностей содержит атомы углерода, собранные в виде шестиугольников, которые покрывают эти поверхности, не оставляя свободных промежутков. Эти шестиугольники расположены на отдельных поверхностях, не непосредственно друг над другом, но так, что над серединой стороны какого либо шестиугольника данной поверхности располагается угол шестиугольника соседней поверхности, третий слой располагается так же, как первый, четвертый — как второй. Сферы действия углеродных атомов являются здесь, следовательно, несимметричными, поскольку находящиеся на одной и той же поверхности углеродные атомы отстоят друг от друга на расстоянии только $1,45 \times 10^{-8}$ см, в то время как расстояние между горизонтальными поверхностями составляет $3,41 \times 10^{-8}$ см, (Debye и Scherger, Phys Z. 18,291 [1917]).

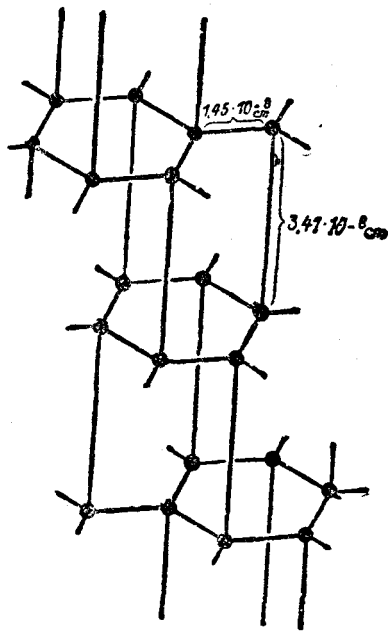


Рис. 20. Решетка графита.

Впрочем между решетками алмаза и графита нет основного различия, как это могло бы показаться после сказанного выше. Соответственным сплещиванием решетки графита, не прибегая к другим изменениям, можно так видоизменить расположение атомов, что они будут находиться в том же положении, как в решетке алмаза; изменение взаимного их расположения повлекло бы тогда за собой и изменение их расстояний друг от друга.

Из других неметаллов кремний, например, обладает в кристаллическом виде таким же типом решетки, как и алмаз, в то время как ромбическая сера имеет ромбический тип решетки, содержащей в элементарных ячейках по 16 атомов серы; эти ячейки могут быть составлены из

отдельных молекул, содержащих по два, четыре или восьми атомов. Мы уже упоминали, что алмазный тип решетки наблюдается также у металлических германия и олова (серая модификация), т. е. у таких элементов, которые стоят в четвертом вертикальном ряду периодической системы.

Алмаз	Кремний	Германий	Серое олово
aw 3,55	5,42	5,63	6,46 ст-8

На вопрос о том, какова природа сил, удерживающих атомы в кристалле, нами уже на стр. 23 был дан ответ в том смысле, что это — те же самые силы, которые соединяют атомы в молекулы, т. е. химические силы. Но природа этих сил имеет исключительно электростатический характер. Что же касается электростатических соединений, то можно доказать, что у них кристаллические решетки заполнены не нейтральными атомами, а ионами (Debye и Schegger, Phys. Z. 19,474 [1918]). Раньше нельзя было бы объяснить почему эти ионы, которые ведь несут разноименные заряды, не выравнивают своих противоположных зарядов и не соединяются между собою. Объяснение этому ныне дается теорией строения атома. Его внешняя оболочка состоит ведь только из отрицательных электронов. Поэтому, когда два противоположно полярных иона, взаимное притяжение которых происходит так, как если бы их заряды помещались в центре каждого из них, приближаются друг к другу, то может случиться, что электроотрицательные их оболочки настолько приблизятся друг к другу, что их взаимное отталкивание превысит исходящее из их центров притяжение. Можно даже вычислить, на каком именно расстоянии должны устойчиво удерживаться разноименно заряженные ионы, и правильность такого вычисления может быть проверена путем определения сжимаемости кристаллов (Борн). Оказалось, что данная теория и результаты вычислений вполне совпадают, если принять сделанное на стр. 21 допущение о существовании „кубического атома“.

Перенесение этих соотношений на соединения валентностей поля в кристаллах элементарных тел — ясно без дальнейших объяснений; то же можно сказать и относительно ковалентных соединений.

Структура и механические свойства. Если рассматривать под микроскопом шлифованную металлическую поверхность, подвергнутую действию какого-нибудь разъедающего вещества, то можно заметить отдельные кристаллы, которые, благодаря довольно прямым, слегка наклонным, ограничивающим их линиям, сообщают всей поверхности как бы сетчатую структуру. Эти пограничные линии не соответствуют граням кристаллов: они произошли оттого, что при застывании расплавленной массы во многих местах возникали центры кристаллизации, от которых отвердевание и распространялось во все стороны. Если на какой-нибудь поверхности равномерно разрастаются два круга, то они должны будут наконец коснуться друг друга в определенном месте; здесь они больше расти не могут, но их рост продолжается в соседних точках, пока вновь не произойдет соприкосновение; все такие точки соприкосновения образуют в конце концов прямую линию, которая в данном случае будет пограничной линией двух соседних кристаллов. То обстоятельство, что она ясно выступает при травлении, зависит от того, что присутствующие в металле загрязнения подвергаются кристаллизации из расплавленной массы только в последнюю очередь; эти в самом конце застывшие части расплавленной массы как раз и находятся на границе кристаллов и подвергаются травлению в иной степени, сравнительно с травлением чистого металла.

Неоднородностью массы металлов обуславливается и то, что их свойства могут быть изменены путем механической обработки. Промежутки между кристаллами могут быть выполнены путемковки, прокатки, вытягивания и т. д., однако — только частично. При этом во многих случаях происходит еще и другого рода изменение, состоящее в образовании так называемых поверхностей скольжения. Эти поверхности скольжения, которые не вызывают смещения одних кристаллов относительно других, но появляются внутри отдельных кристаллитов и вызывают их деформацию, обуславливая вместе с тем и растяжимость отдельных кристаллитов, могут быть легко обнаружены под микроскопом, после их образования. Смотри по их количеству кристалл распадается при деформации на более или менее тонкие пластинки, которые, хотя еще и связаны друг с другом, но уже смещены друг относительно друга. Чем больше таких поверхностей скольжения, тем более кристалл способен к деформации. У самых ковких металлов (золото, медь) можно заметить появления линий скольжения в кристаллитах еще до того, как отдельные кристаллиты окажутся смещенными относительно других. У менее ковких металлов (серебро) образования плоскостей скольжения наступает одновременно с началом взаимного смещения кристаллитов, а для хрупких металлов (железо, никель, магний, цинк) легче произвести сдвиг одних кристаллитов относительно других, чем вызвать их деформацию путем образования плоскостей скольжения. Эти внутренние изменения оказывают сильное влияние на физические свойства металлов — на их проводимость, электромоторные свойства, даже на скорость их растворения, и больше всего на предел упругости. Так, у меди упругость повышается после холодной обработки в 14 раз. Различают впрочем нижний и верхний пределы упругости. Нижним пределом упругости называется напряжение, при котором металл обнаруживает первые остаточные деформации, а верхним то напряжение, при котором происходит разрыв. Этот разрыв не должен обязательно обнаруживаться в распаде металла на куски, но может выразиться в появлении „текучести“ кристалла. Во всяком случае выше верхнего предела упругости сцепление частиц металла между собой сильно понижается в то время, как между нижним и верхним пределами упругости, наоборот, металл становится тверже, притом иногда в очень значительной степени. При этом твердость отдельных структурных элементов почти не возрастает, а увеличивается только взаимное сцепление этих элементов.

Рекристаллизация. Если предоставить измененный механической обработкой металл после устранения напряжения самому себе, то он может понемногу приобрести свои прежние свойства. При этом замечается также исчезновение пластинок, вызванных действием плоскостей скольжения, и кристаллиты в большей или меньшей степени восстанавливаются вновь. В этом заключается так называемый процесс „рекристаллизации“, который Тамман объясняет действием поверхностного натяжения в пластинках. При этом поверхностное натяжение вызывает сморщивание пластинок, которое происходит тем легче, чем тоньше пластинка¹⁾. Получающееся благодаря этому утолщение частичек не следует смешивать с явлением, состоящим в том, что в растворе более мелкие кристаллы соединяются в более крупные; последнее происходит отчасти благодаря тому, что мелкие кристаллы более растворимы, сравнительно с крупными, подобно тому как мелкие капли испаряются скорее, чем крупные. Указанное же выше утолщение частичек происхо-

¹⁾ Правильность такого объяснения некоторыми авторами оспаривается.

дит оттого, что вследствие непредотвратимых колебаний температуры происходит попеременное растворение и выделение кристаллов.

Так как с возрастанием температуры поверхностное натяжение увеличивается, то при высокой температуре будут сморщиваться и более толстые пластинки. Каждой температуре поэтому должна соответствовать некоторая предельная толщина пластинок, которые еще могут сморщиваться, и при ней будут исчезать только те пластинки, которые обнаруживают меньшее сопротивление на растяжение при этой температуре, сравнительно с силой поверхностного натяжения; такие пластинки в результате сольются между собой. Поэтому с увеличением толщины пластинок возрастает и температура рекристаллизации; чем больше количество пластинок, на которые распался металл, тем легче он может рекристаллизовываться. Таким образом отчасти объясняется и изменение упругих свойств металлов с изменением температуры (отпуск).

2. Периодическая система и свойства элементов

Ознакомившись со строением и размещением отдельных атомов, мы можем теперь приступить к рассмотрению других их свойств. При этом мы будем отличать те их свойства, которые вытекают из природы строения ядра, от тех, которые обусловлены электронной оболочкой. Первые, как было упомянуто, изменяются с возрастанием атомного веса аperiodически, последние же испытывают при этом периодическое изменение. Это периодическое изменение является, как было показано на стр. 17, следствием увеличения числа внешних электронов с возрастанием атомного номера. Все элементы с заполненной внешней оболочкой обладают свойствами благородных газов, элементы с одним внешним электроном — свойствами щелочных металлов, а — с двумя внешними электронами — свойствами щелочно-земельных металлов. Те элементы, у которых недостает одного электрона для заполнения внешней оболочки, так же все отличаются сходными между собой свойствами (галогиды) и т. д. Сообразно с числом внешних электронов (восемью у низших представителей благородных газов), у наиболее легких элементов наблюдается и одинаковая конфигурация через каждые восемь элементов; благодаря наличию восемнадцати внешних электронов у высших благородных газов, периодичность дальше повторяется только через восемнадцать элементов, и наконец после включения в таблицу элементов редких земель, — эта периодичность обнаруживается через 32 элемента.

Если благородные газы поместить в конце периодов, то первый период будет состоять из двух членов (H и He), второй и третий — из восьми членов каждый, четвертый и пятый — из 18, наконец шестой — из 32 членов. Эти числа, которые можно также изобразить в виде ряда: $2 \cdot 1^2$, $2 \cdot 2^2$, $2 \cdot 3^2$, $2 \cdot 4^2$ находятся, как установил Ланде (Naturw. 13, 604 [1925]), в очень простой зависимости от квантовых чисел электронов, связанных с атомом.

В то время, когда еще не было известно значение порядковых чисел, Менделеев и Лотар Мейер нашли совершенно такие же соотношения, расположив элементы в ряд по их атомным весам. Написанный таким образом ряд обнаруживает периодические изменения в химических и физических свойствах элементов, например, равномерное нарастание и уменьшение валентности, точек плавления, атомных объемов и многих других свойств. При возобновлении этого ряда таким образом, чтобы с каждого элемента нулевой валентности начиналась новая строка, получается особенно наглядное расположение, в особенности, если при этом группировать первые восемь членов больших периодов вертикаль-

но под малыми, а следующие три члена больших периодов присоединять в виде особой группы (VIII группа), и наконец, остальные члены больших периодов помещать опять таки в виде отдельного горизонтального ряда под верхним рядом, сдвинув начальные члены этого нового ряда по сравнению с первыми членами вертикальных рядов немного в сторону. Тогда получится картина, изображенная на таблице (вкладная табл. в конце книги).

Главными группами системы обозначают каждые шесть расположенных друг под другом элементов, помещающихся в вертикальных столбцах, обозначенных римскими цифрами. Подгруппы составляются из каждых трех элементов, группирующихся также друг под другом в вертикальных столбцах. Главную группу составляют, например: благородные газы He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn; щелочные металлы Li, Na, K, Rb, Cs, щелочно-земельные металлы Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra; галоиды F, Cl, Br, J. Подгруппы составляют, например, элементы Cu, Ag, Au или V, Nb, Ta. Химическое сходство элементов какой-нибудь группы между собой очень велико: сходство каждой подгруппы также очень значительно, а сходство элементов какой-либо группы с элементами относящейся к ней подгруппы — несколько меньше. На этих вопросах мы остановимся дальше более подробно.

Указанный способ изображения периодической системы является, правда, самым наглядным, но отнюдь не наиболее логичным. Более обоснованным было бы расположить элементы в виде спирали, поместив в центре ее водород, место которого в табл. II является несколько спорным, и расположив по радиусам спирали элементы, стоящие в одинаковых вертикальных рядах. При таком расположении элементов будут отсутствовать скачки, наблюдающиеся при переходе от одного „вертикального ряда“ к другому; оно представляет также и некоторые другие преимущества; однако большая наглядность обычной таблицы перевешивает эти преимущества ¹⁾

Для полного понимания периодической системы мы теперь же укажем на то, о чем будет более подробно сказано в последней главе этой книги, а именно, что многие „элементы“ состоят из смеси химически вполне однородных веществ, различающихся однако по атомному весу. Таким образом, определяемые нами атомные веса этих элементов являются в действительности средними величинами из атомных весов ингредиентов этих смесей. Представляется весьма вероятным, что некоторые отклонения в правильности размещения элементов в табл. II вызваны именно этой причиной. Эти отклонения находятся главным образом в трех местах таблицы, а именно:

	Ag перед K	Co перед Ni	Te перед J
Атомный вес:	. . . 39,88 39,10	58,97 58,68	127,5 126,92

Эти неправильности в последовательности возрастающего атомного веса были в периодической системе сохранены ради того, чтобы элементы, обладающие одинаковым химическим характером, действительно остались в соответствующих вертикальных рядах. Но это отступление является достаточно обоснованным; это видно из того, что порядковые номера элементов (см. стр. 16) вполне подтверждают это уже давно принятное размещение элементов в периодической системе. Причина этих неправильностей, во всяком случае не заключается в присутствии примеси каких либо тяжелых элементов другого химического характера, как это предполагалось прежде учеными, искавшими объяснения этих неправильностей; это уже теперь установлено тщательными экспериментальными исследованиями. Эти отклонения объясняются вероятнее всего *п л е я д н о й*

¹⁾ С этими соображениями автора вряд ли можно согласиться. Сам автор выше (стр. 11) подчеркивал существование скачкообразных изменений в свойствах атомов. С другой стороны, автор указывал (стр. 15) на непрерывное и равномерное возрастание величин, характеризующих некоторые свойства атомов (атомный вес, частота рентгеновских колебаний), в зависимости от возрастания их порядкового числа. Таким образом весь периодический закон и проявляющееся в нем единство прерывистости и непрерывности изменений свойств атомов химических элементов можно считать вполне правильным отражением объективно существующих реальных фактов и соотношений (*Прим. ред.*)

природой элементов. В настоящее время можно даже считать доказанным, что атомные веса, как это предполагал еще Пру (Prout), действительно выражаются числами в точности кратными атомному весу водорода, отклонения их от целых чисел зависит только от того, что многие элементы представляют собой смеси различных „изотопов“, которые неразделимы друг от друга химическим путем (подробнее об этом см. XI главу).

Существует еще одна причина отклонения атомных весов от целых чисел, однако влияние ее в этом отношении значительно слабее, чем причина упомянутая выше. Эта причина может объяснить, например, изменение тех атомных весов, которые лишь весьма незначительно уклоняются от целых чисел. Согласно выводам теории относительности, кажущаяся масса тела находится в определенном соотношении с количеством содержащейся в нем энергии. Каждой инертной массе (m) соответствует количество энергии $m \cdot c^2$ (c — скорость света). Энергия в атоме отчасти выражается в движении и электронах вокруг ядра, и, наоборот, это движение оказывает влияние на величину кажущейся массы. Поэтому при изменениях скоростей внутренних движений в атоме должны наблюдаться изменения его массы; эти изменения движения должны быть во всяком случае очень значительными для того, чтобы их можно было уловить наблюдением над изменением массы. Если мы даже допустим, что составные части всех атомов — одни и те же и что как отрицательные электроны, так и положительно заряженные ядра различных атомов различаются только по числу, а не качественно, то этого условия еще не будет достаточно для того, чтобы суммарная масса атома в точности равнялась сумме его составных частей, так как электроны в атоме отличаются чрезвычайно большими скоростями, неодинаковыми не только для различных атомов, но даже в пределах каждой электронной орбиты, так как электрон на своей эллиптической орбите испытывает наиболее сильное притяжение со стороны ядра при своем на большем к нему приближении и наименьшее притяжение — при наибольшем удалении. Если бы движения электронов в атоме отличались всегда одинаковой скоростью, то при сделанном выше допущении, гипотеза Пру оказалась бы правильной, и атомные веса были бы в точности кратными определенной единице. При наличии же различных скоростей движения в атоме, последний даже в том случае, если бы он состоял из целого числа одинаковых единиц, может и не отличаться весом (обнаруживаемым при помощи весов) в точности кратным какой-нибудь единице массы, находящейся в состоянии некоторого вполне определенного движения. Поэтому можно себе, например, представить, что атом иода, хоть он и состоит из большего числа первичных структурных частичек атома по сравнению с атомом теллура, обнаружит все же меньший вес, чем атом теллура, благодаря тому, что энергетические условия в этих структурных частичках атома для иода могут быть совершенно иными, чем для теллура. Кроме того величина веса обуславливается не только кинетической, но и потенциальной энергией, относительно влияния которой также применимы все изложенные выше соображения.

Рентгеновские спектры показывают, что и прежде, чисто интуитивно, было принято правильное решение при расположении элементов не строго по порядку их возрастающего атомного веса, но с упомянутыми выше отклонениями этого порядка в трех случаях. Эти нарушения порядка исчезают, если расположить элементы по величине смещения линий рентгеновского спектра (см. стр. 16) Кроме того порядковые номера устранили все сомнения при расположении элементов в системе и помогли заполнить недостающие в ней места.

В ряду всех элементов в настоящее время уже открыты все члены вплоть до урана. Порядковым номерам 85, 87¹⁾ и 91 соответствуют плеяды уже открытых продуктов распада радиоактивных элементов; существовавшие еще недавно в периодической системе пустые места, соответствующие порядковым числам 43, 61 и 75, т. е. одному элементу из группы редких земель и двум высшим аналогам марганца, — с точностью определились при сопоставлении рентгеновских спектров соседних элементов; так, например, разность квадратных корней из числа колебаний у молибдена и у рутения (порядковые числа 42 и 44) вдвое больше, чем соответствующая разность для ниобия и молибдена (порядковые числа 41 и 42). Этот промежуток был заполнен недавно открытым

¹⁾ В самое последнее время получились известия об открытии американскими учеными Перришем и Вайнером элемента экакаэзия с порядковым номером 87.

элементом мазурием. Элементы „редких земель“ (порядковые числа 57 и 72) не находят себе места в периодической системе, если их поместить в ряд; несмотря на то, что атомные веса этих элементов, которых насчитывается более дюжины, отличаются друг от друга на крайне незначительную величину, они все по своему химическому характеру подходят к третьей группе системы. Замечательным является то, что каждый из этих элементов в отдельности имеет особый собственный рентгеновский спектр, и что эти спектры тоже обнаруживают постоянство разности квадратных корней из числа колебаний соответствующих линий; каждый элемент этой группы обладает, следовательно, своим особенным порядковым номером, несмотря на одинаковое место в системе; между неодимом и самарием разность значений корней из числа колебаний вдвое больше нормальной величины; здесь и только здесь недоставало, следовательно, одного элемента из группы редких земель, который также недавно и был открыт.

Металлы и неметаллы. Употребительное разделение элементов на две группы — металлов и неметаллов (металлоидов) выражается в периодической системе тем, что неметаллы тесно сгруппированы в верхнем правом углу таблицы. Для первых двух горизонтальных рядов это правило сохраняет полную силу, для следующих рядов неметаллы находятся только в подгруппах с правой стороны таблицы, в то время как главные группы составлены исключительно из металлических элементов. В вертикальных рядах периодической системы металлический характер отдельных членов усиливается вместе с возрастанием атомного веса. Поэтому в первом горизонтальном ряду системы находятся целых пять неметаллов, во втором — только четыре, в третьем и четвертом — только по два, а дальше уже больше нет неметаллов. Неметаллы, стоящие близко от зоны металлов, в особенности же те из них, которые расположены в более низких рядах, уже обнаруживают некоторые металлические свойства (Te, J); теллур является уже металлическим проводником электрического тока и может переходить на аноде в раствор в виде Te^{++} . Способность принимать электроны явно уменьшается с возрастанием числа внутренних электронных оболочек, которые действуют на электроположительное поле ядра в качестве ширмы. Наоборот, способность отдавать внешние электроны возрастает с увеличением числа электронных оболочек. Поэтому электроположительность элементов в одних и тех же вертикальных рядах периодической системы возрастает с увеличением атомного веса.

Благородные газы, обладающие некоторыми свойствами обоих классов элементов, нельзя собственно точно причислить ни к тому ни к другому классу. По внешнему виду, по неспособности проводить ток и по некоторым другим свойствам они подобны неметаллам; однако они обладают одним свойством, принадлежащим обычно металлам: в газообразном состоянии их молекулы состоят из одного атома. Способность соединяться по несколько атомов в газообразные молекулы принадлежит, как было уже упомянуто, исключительно неметаллам, хотя и эти последние могут быть разложены на отдельные атомы путем повышения температуры.

С увеличением атомного веса эта способность распада молекул неметаллов на отдельные атомы также возрастает в одних и тех же вертикальных рядах периодической системы; так, например, у иода она больше, чем у хлора. Диссоциация эта в особенно полной степени была изучена для иода, однако она наблюдается и у элементов с еще более выраженным неметаллическим характером, даже у водорода, и притом в такой степени, что этот факт уже не может внушать сомнений. Теряет всякий смысл устанавливать в твердом состоянии какое либо различие между тем, состоят ли молекулы из одного или из многих атомов, ибо твердое

тело (кристалл) всегда состоит из сгруппированных атомов и уже сама эта группировка атомов означает их полимеризацию.

Периодичность физических свойств. Очень многие физические свойства элементов обнаруживают с возрастанием их порядковых

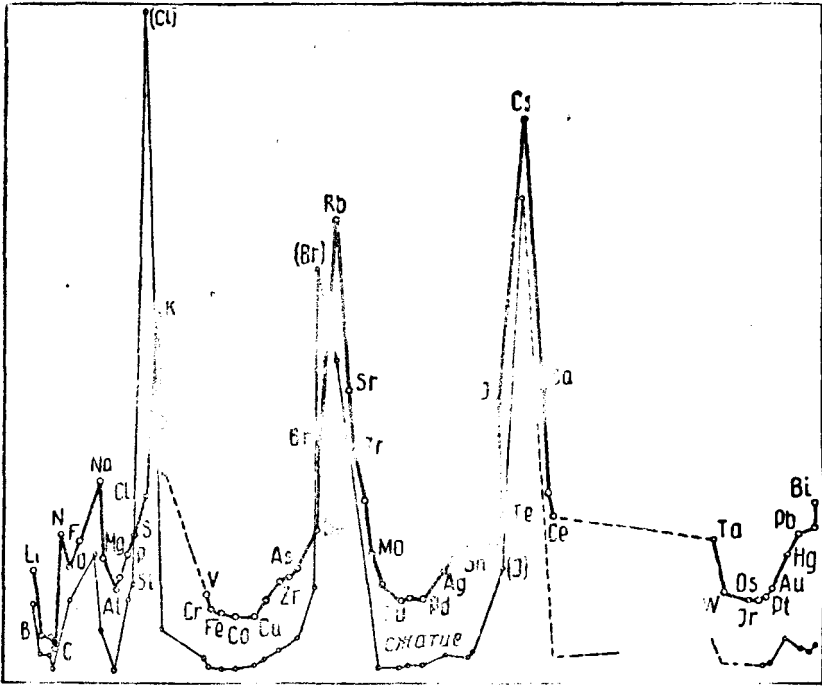


Рис. 21. Кривые атомных объемов и атомной сжимаемости по Ричарду.

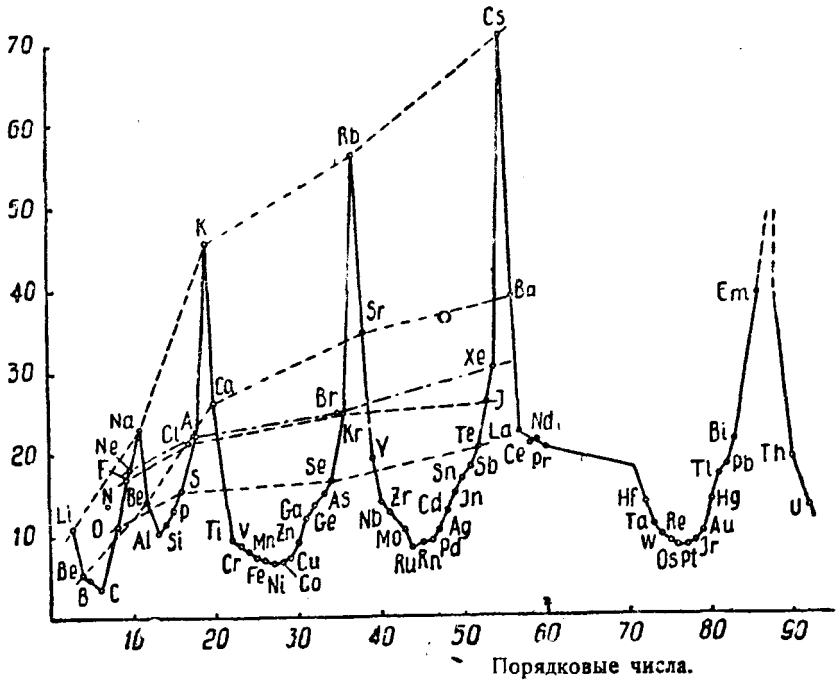


Рис. 22. Кривая атомных объемов.

номеров периодические изменения. Если на ось абсцисс нанести порядковые номера элементов, а на ось ординат — величины, характеризующие какое-нибудь их свойство, то получаются волнообразные кривые, крайние точки которых в некоторых случаях соответствуют благородным газам (точки плавления и др.); в других случаях эти крайние точки принадлежат щелочным металлам (атомные объемы и др.). Кривые на рис. 21 показывают параллелизм между атомным объемом и сжимаемостью элементов, а на рис. 22 изображена кривая атомных объемов.

Рассмотрим теперь более подробно физические свойства химических элементов в связи с периодической системой.

Удельный вес, атомный объем. Удельные веса элементов обнаруживают ясную зависимость от их положения в периодической системе. Еще более замечательные соотношения получаются, если сравнивать не объемы одинаковых весовых количеств различных элементов, а объемы их единичных атомов. Так как измерить отдельный атом нельзя, то измерение производят над одинаковым числом атомов. Для этой цели служит грамм-атом, т. е. число граммов данного элемента, равное его атомному весу. Таким образом, грамм-атом водорода равен 1 г, грамм-атом кислорода — 16 г, хлора — 35,5 г и т. д. 1 г H содержит в точности такое же количество атомов, как 16 г O, 35,5 г Cl или 107,88 г Ag, так как вес каждого атома H составляет $1/16$, $1/35,5$ $1/107,88$ весов атомов O, Cl или Ag. Если нужно иметь, например, одинаковое число атомов водорода и кислорода, то берут на одну весовую часть водорода в шестнадцать раз больше по весу количество кислорода, т. е. другими словами, нужно брать количество элементов в отношении их атомных весов. Поэтому для удобства сравнения с выгодой пользуются не весом одного кубического сантиметра, но тем объемом, в котором содержится один грамм-атом. Этот объем, называемый грамм-атомным или, короче, атомным объемом, будет тем больше, чем легче атом данного элемента и чем меньше атомов содержится в одном кубическом сантиметре. Атомный объем, следовательно, пропорционален атомному весу и обратно пропорционален удельному весу элемента.

$$\text{Атомный объем} = \frac{\text{Атомный вес}}{\text{Удельный вес}}$$

На рис. 22 (стр. 36) показано соотношение, существующее между атомным объемом различных элементов и их положением в периодической системе элементов.

Зубчатая более толстая линия изображает элементы в порядке соединения их атомных весов, а более тонкими поперечными линиями соединены элементы отдельных рядов периодической системы. Эта кривая очень поучительна. Она обнаруживает очень точное соответствие многих других свойств элементов с периодичностью. Наиболее высокие ее пункты заняты щелочными металлами, а наиболее низкие — средними элементами отдельных периодов, причем в форме этой кривой совсем не находят себе отражения малые периоды, и лишь большие периоды образуют отдельные волны таким образом, что наиболее низкие точки кривой приходятся на восьмую группу, а в первых, коротких, периодах — на четвертую группу. Поэтому в наиболее низких точках иногда находятся неметаллы (C), а иногда — металлы (Ni). Но закономерность всей кривой настолько велика, что она дает возможность путем интерполирования или экстраполирования определять еще неизвестные атомные объемы и, соответственно, удельные веса отдельных элементов.

Сопоставления такого рода могут однако давать лишь очень приблизительную картину рассматриваемых соотношений, так как многие элементы встречаются в различных модификациях,

которые часто отличаются очень различными друг от друга свойствами; поэтому пользоваться для сравнения той или иной из этих модификаций было бы действием совершенно произвольным. В этом отношении следует обратить внимание на положение пунктов, занимаемых на кривой алмазом и графитом; первый занимает, как этого и следовало ожидать, наиболее низкое положение, а последний этого наиболее низкого положения не занимает и его (графита) атомный объем оказывается большим, по сравнению с атомным объемом бериллия и бора. Строго говоря, не следовало бы сравнивать элементы, находящиеся в жидком состоянии, с твердыми элементами, например, жидкий азот с твердым углеродом; однако значения для некоторых элементов в твердом виде неизвестны с достаточной степенью точности. В третьих, необходимо заметить что даже, если мы будем производить сравнение элементов, находящихся в одинаковом агрегатном состоянии, то все же необходимо сравнивать их свойства при так называемых „соответственных температурах“, так как атомные объемы изменяются с температурой и некоторые элементы находятся уже при комнатной температуре в таком состоянии, что дальнейшее нагревание уже значительно увеличивает их объем, а для других комнатная температура еще далека от той, при которой они находятся в указанном выше состоянии. Лучше всего было бы производить сравнение при абсолютном нуле, или при температурах плавления или кипения данного элемента. Кроме того, необходимо еще иметь в виду, что элементы с различной кристаллической решеткой отличаются различным расположением атомов, и что это обстоятельство также неодинаково влияет на расстояние между атомами; далее — что молекулы различных элементов (простых тел) состоят из неодинакового числа атомов, например молекулы металлов из одного атома, а молекулы серы из восьми атомов. Между тем, при образовании всех продуктов соединения всегда происходит сжатие. Так как молекулы, состоящие из нескольких атомов, следует также считать соединениями, то мы не можем, в сущности, принимать атомный объем серы в молекуле S_8 равным одной восьмой молекулярного объема—он несомненно должен быть больше.

Избежать этих ошибок удалось только очень недавно, когда явилась возможность выяснить, путем исследования рентгеновскими лучами кристаллов, внутреннюю структуру последних. Радиусы элементов во вполне сравнимых состояниях известны теперь в особенности благодаря важным исследованиям Ф. М. Гольдшмита (Geochem. Verteilungsgesetze VII и VIII, Oslo, 1926: Z. phys. Chem., **133**, 397 [1923]). Такие сравнимые состояния получаются, если сравнивать между собой только правильно гранецентрированные кристаллы или кристаллы с наиболее тесно уплотненным гексагональным расположением. Однако получающиеся „соотношения“ показывают, что вещества в обоих этих типах кристаллического строения можно почти безошибочно сравнивать между собою, так как в них каждый атом окружен двенадцатью другими атомами, которые находятся от первого на совершенно одинаковых расстояниях (координация по дюжинам). Однако можно вывести, сделанные на элементах, имеющих такие типы кристаллических решеток, распространить на другие атомные группировки, так как Гольдшмит показал, что при переходе от координации по дюжинам к восьмерным, шестерным и четверным координациям (которые встречаются в других кристаллических решетках) наблюдается довольно постоянное сжатие объема, а именно: при двух первых переходах на 3—4%, при последнем на 11—12%.

Атомные объемы имеют очень большое значение для многих физических и химических свойств. С другой стороны, эти свойства в сильной степени зависят от соотношений зарядов в атоме, которые, в свою очередь, обуславливаются строением атома из ядер и электронов. Даже для самой возможности механического присоединения атомов друг к другу имеет большое значение, какую форму имеют отдельные структурные элементы молекулы, приспособлены ли они для присоединения друг к другу, или нет. От этого зависит также и внешняя форма кристаллов, твердость, да и вообще самая возможность их образования.

В табл. на стр. 42 сопоставлены удельные веса элементов, а также их атомные и ионные объемы. В ней приводятся также некоторые другие данные, значение которых мы разъясним ниже.

Ионные объемы. Атомные объемы конечно изменяются, если атомы путем отдачи или принятия электронов переходят в ионы. Так как при этом процессе заряд ядра не изменяется, то при отдаче электронов (образование положительных ионов) происходит сжатие, в виду того, что кулоновское притяжение положительно заряженного ядра распространяется теперь на меньшее число электронов и может, следовательно, с большей силой притягивать каждый электрон. Наоборот, при принятии атомом новых электронов, т. е. при образовании отрицательных ионов, наступает расширение, так как при этом электростатическое притя-

жение ядра распространяется на большое количество отрицательно заряженных частиц, которые к тому же друг от друга отталкиваются. Поэтому, если положительный элемент проявляет несколько степеней валентности, то ионный радиус с повышением валентности будет уменьшаться так как, чем больше будет отдано электронов, тем сильнее ядро будет притягивать остающиеся электроны. Наоборот, отрицательный элемент будет с возрастанием его отрицательной валентности увеличивать свой объем. Следующие примеры поясняют это:

Род ионов:	Pb^{+4}	Pb^{+2}	Pb^0	Pb^{-4}	Te^{+4}	Te^0	Te^{-2}	
Радиус в см	10^{-8}	0,84	1,32	1,74	2,15	0,89	1,33	2,03.

В строении твердых соединений следует различать „истинные“ и „кажущиеся“ ионные радиусы, из которых последние бывают всегда больше. „Кажущиеся“ ионные радиусы имеют, например, для ионов натрия и хлора в хлористом натрии такое численное значение, что сумма этих радиусов для натрия и хлора равняется расстоянию между центрами иона хлора и иона натрия в кристаллической решетке. Этими кажущимися радиусами определяется „величина“ атома, или соответственного иона, в том смысле, что кристалл может быть представлен как бы построенным из сфер действия, которые соприкасаются между собой, но не могут проникать друг в друга (Гольдшмит). В табл. III (стр. 42), приведены кроме атомных объемов „истинные ионные радиусы“ элементов (H. Grimm и H. Wolff, Z. phys. Chem. 119, 254 [1926]), а также и „кажущиеся“, применение которых оказалось очень полезным для многих выводов в особенности в области кристаллографии, о чем подробнее мы скажем дальше. Числа, заключенные в скобки, со значками (·) или (°), обозначают величину и род зарядов.

Изменения величин ионных радиусов в периодической системе видны из следующей фигуры (рис. 23). В вертикальных рядах, например, у Li , Na , K , Rb , Cs , возрастает радиус положительных ионов с увеличением атомного числа, так как здесь во всех случаях разность между количеством зарядов ядра и числом электронов — постоянна (у щелочных ионов она равняется 1, у щелочно-земельных ионов 2 и т. д.), а следовательно отношение числа зарядов к числу электронов уменьшается, что имеет своим следствием ослабление кулоновского притяжения. В горизонтальных рядах системы радиус ионов наоборот уменьшается, начиная с элементов типа благородных газов, так как здесь ядерный заряд равномерно возрастает, а число электронов для положительных ионов остается постоянным; так, например, магний, у элементарного атома которого имеется одним электроном больше, чем у натрия, отдает при переходе в ион два электрона, в то время как натрий отдает в этом случае только один электрон. Поэтому отношение числа зарядов ядра к числу электронов возрастает в горизонтальных рядах, и, следовательно, кулоновское притяжение ядром электронов должно становиться сильнее.

Обратную картину мы наблюдаем в горизонтальных рядах для отрицательных ионов. Эти последние образуются путем присоединения электронов к нейтральным атомам; здесь увеличение зарядов ядра уже не может в достаточной степени противодействовать влиянию строения электронной оболочки, и эта последняя получает перевес в отношении электростатического действия.

Деформация. Мы можем здесь только вкратце указать на те весьма важные воздействия (Fajans и Joos, Z. Phys. 23, 1 [1924]), которые должны оказывать заряд и объем ионов на нахо-

лящиеся с ними в соединении другие ионы. Чем больше ион, тем менее значительно должно быть его электростатическое действие на связанные с ними противоположные ионы, при одном и том же заряде; если представить себе это электростатическое действие сосредоточенным в центре иона, то сила этого действия, т. е. сила кулоновского притяжения уменьшается вместе с увеличением радиуса действия. Поэтому ион олова, имеющий больший размер, будет оказывать на соединенный с ним ион, например, калия, более слабое действие, чем находящийся в соединении с тем же ионом калия, но имеющий меньшие размеры ион фтора. Деформация металлического иона, вызываемая отрицательным ионом, уменьшается вместе с величиной последнего. Наоборот, сами ионы подвергаются деформации действия ионов в тем большей степени, чем их размер, при одинаковом заряде ядра, будет больше. Таким образом способность к деформации возрастает от фтора к иоду, или, говоря вообще, в одних и тех же вертикальных рядах с возрастанием атомного веса. Далее, отрицательные ионы подвергаются деформации в более сильной степени, чем положительные, так как они содержат относительно большее количество электронов, которые поэтому должны притягиваться зарядом ядра слабее; они, можно сказать, до известной степени как бы „раздуты“. Если, наоборот, рассматривать катионы какого-нибудь горизонтального ряда, то они оказываются менее

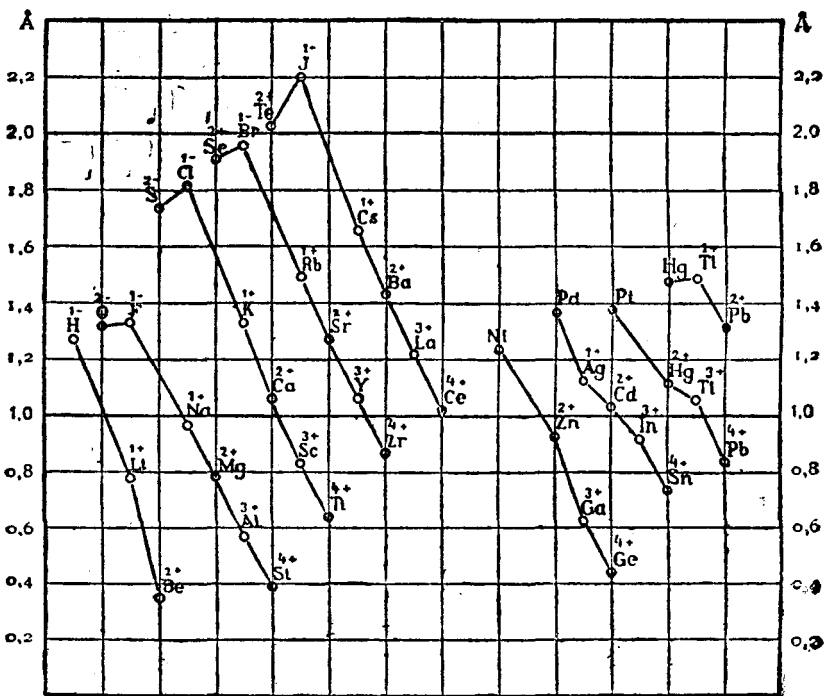


Рис. 23. Радиусы действия ионов по Гольдшмиду.

способными к деформации с возрастанием атомного веса, так как они уже являются тем сильнее сжатыми, чем выше их заряд, т. е. чем в меньшей степени заряд ядра может оказать свое влияние на новые добавочные электроны. Если металл образует катионы различной валентности, то, конечно, катионы с высшей валентностью будут отличаться меньшей сжимаемостью. В этом отношении химическое действие атома очень сильно зависит, во-первых, от его заряда, а во-вторых от его объема, и огромное количество химических и физических явлений может быть объяснено при учете этих факторов. Хотя более подробное рассмотрение возникающих в этой области соотношений выходит из рамок этой книги, однако необходимо было указать на них, и в дальнейшем изложении мы еще будем на них ссылаться.

Твердость. Твердость также зависит от объема и заряда и обнаруживает периодичность. По Фридриху (Fortschr. d. Phys. Chem. usw. 18, Вып. 12 [1926]), твердость является функцией частного $\frac{\text{валентность}}{\text{атомн. объем}^{2/3}}$. Она обусловлена сцеплением структурных элементов кристаллов.

Чем больше расстояние между отдельными частицами, тем слабее бывает электростатическое притяжение, и чем больше обуславливающих притяжение е д и ц (валентность), тем больше сила сцепления. После этого становится ясным, почему алмаз отличается такой твердостью; в нем при высокой валентности атомов расстояние между их центрами крайне мало (малый атомный объем).

В связи с атомным объемом находится, далее, так называемая **частота колебаний** атомов элементов. Принимают, что атомы обладают энергией, которая стремится сообщить им поступательное движение. Кроме этого движения они обладают еще энергией вращения (ротационной энергией), которая заставляет их двигаться по замкнутым орбитам вокруг некоторого центра. Частотой колебаний или атомной частотой обозначают число оборотов, которые атомы совершают по своей орбите в секунду. Точка плавления характеризуется тем моментом, когда радиусы колебаний атомов становятся равными расстоянию между атомами; тогда, следовательно, атомы в своих колебаниях начинают касаться границ решетки, которая характеризует твердое состояние данного вещества. При таком допущении можно вычислить частоты колебаний; однако, для этого требуются еще другие допущения, в основании которых в качестве определяющих цифровую величину множителей берутся, например, значения удельных теплот, плотности, сжимаемости или атомных объемов ¹⁾. Произведенные по различным методам вычисления дают одинаковые числа, из чего следует, что все эти свойства должны находиться между собой в тесной внутренней связи и быть друг другу пропорциональными. Эта пропорциональность наблюдается, например, в следующих соотношениях:

$$\frac{1}{\text{сжимаемость}} \quad , \quad \frac{\text{абс. темп. плавления}}{\text{атомн. объем}} \quad , \quad \frac{\text{теплоемкость}}{3 \times \text{коэф. расш.} \times \text{ат. объем}}$$

Вместе с тем само собой понятно, что закономерности периодической системы, которые наблюдаются для точек плавления и атомных объемов, должны обнаруживаться также и для сжимаемости, атомных частот, тепловых коэффициентов расширения элементов, короче говоря, для всех тех величин, которые обусловлены приведенными нами выше факторами. Поэтому приведенные в таблице данные о сжимаемости, коэффициентах расширения, атомных частотах и твердости следует рассматривать лишь как примеры, которые можно было бы умножить. Простое сравнение показывает параллелизм этих свойств с атомными объемами и точками плавления и возможность определения хода их изменения по периодической системе. Это сравнение показывает, что элементы с наибольшими атомными объемами обнаруживают и наиболее значительную сжимаемость, а также наибольшее тепловое расширение и что, напротив, их атомы отличаются наиболее медленным вращением. Крайне интересно проследить это взаимоотношение свойств между собою. Во многих случаях при этом удастся установить пропорциональность одних свойств по отношению к другим известным и определить их таким образом с большой точностью чисто вычислительным путем. Однако, подробное рассмотрение этого вопроса отвлекло бы нас слишком далеко в область физической химии. Отметим здесь только, что и большинство физических свойств элементов, если расположить их по их атомным номерам, обнаруживают такие же периодические изменения, как и химические свойства.

¹⁾ Лит. см., напр., Blo m, Ann. Phys. (4), 42, 1397 [1913].

Плотности, атомные и ионные объемы, твердость, сжимаемость, коэффициент расширения, число колебаний элементов

Элемент	Плотность	Атомн. объем для обычной формы	Атомн. радиус по Гольдшмидту * в см ⁻⁸	Кажущийся ионный радиус в см ⁻⁸	Истинный ионный радиус в см ⁻⁸	Сжимаемость при 20°×10 ⁷	Кубич. коэф. расширения 3а×10 ⁵	Атомн. частота ×10 ⁻¹²	Тверд. по Мосу
H (тверд.)	0,0763	13,21	—	1,27 (')	—	—	—	7,3	—
He	0,188	21,3	—	—	—	—	—	0,5	—
Li	0,59	11,8	1,56	0,78	—	9,0	19,0	9,65	0,6
Be	1,73	5,3	1,05	0,34 (")	—	—	—	21,61	—
B.	2,45	4,5	—	—	—	0,3	—	—	9,5
C (графит.)	2,130	5,6	—	—	—	3,0	7,2	21,0	—
C (алмаз)	3,52	3,4	0,77	—	—	оч. нез.	0,3	24,0	10,0
N (тв-рд.)	1,0265	13,6	0,71	—	—	—	—	1,9	—
O (тверд.)	1,4256	11,2	0,60	0,60 (")	0,87 (')	—	—	1,3	—
F (жидк.)	1,14	16,7	—	1,33 (')	0,74 (')	—	—	1,35	—
Ne (жидк.)	1,204	16,8	—	—	0,61	—	—	0,26	—
Na.	1,0066	22,9	1,86	0,38 (')	0,52 (')	15,6	21,6	3,92	0,4
Mg	1,74	14,0	1,62	0,78 (")	0,44 (")	2,9	7,83	7,16	2,0
Al	2,66	10,2	1,43	0,57 (""')	0,40 (""')	1,47	7,2	7,65	2,9
Si (крист.)	2,49	11,4	1,18	0,39 ("""); 1,98 (""')	0,36 (""')	0,32	2,3	8,47	7,0
P (фиолет.)	2,34	13,3	—	0,3 — 0,4 (""");	—	20,5	—	—	—
P (желт.)	1,83	16,9	—	—	—	9,2	—	4,8	0,5
S ромб.)	2,0989	15,3	1,04	0,34 (":); 1,74 (")	1,18 (")	12,9	18,0	3,88	2,0
S (моноклин.)	1,96	16,3	—	—	—	—	—	—	—
Cl (жидк.)	1,66	21,4	1,07	1,81 (')	0,95 (')	—	—	2,44	—
A	1,809	22,1	—	—	0,87	—	—	1,0	—
K	0,863	45,3	2,23	1,33 (')	0,79 (')	31,7	25,0	1,52	0,5
Ca	1,515	25,9	2,21	1,06 (")	0,71 (")	5,7	—	4,91	1,5
Sc	?	?	1,51	0,83 (""')	0,68 (""')	—	—	—	—
Ti	5,174	9,3	1,49	0,64 (""')	0,63 (""')	—	—	8,34	—
V	5,8	8,8	1,32	0,62 ("""); 0,4 (: :)	—	—	—	8,37	—
Cr	6,737	7,7	1,25	0,65 (""')	—	0,9	—	2,79	9,0
Mn	7,39	7,4	1,36*	0,91 ("); 0,52 (""')	—	0,84	6,2	2,74	—
Fe	7,85	7,1	1,27*	0,83 ("); 0,67 (""')	—	0,63	3,6	8,25	4,5
Ni	8,9	6,6	1,244*	0,78 (")	—	0,40	4,2	8,07	—
Co	8,718	6,8	1,257*	0,82 (")	—	—	3,8	8,12	—
Cu	8,933	7,1	1,276*	—	0,60 (')	0,75	5,0	6,72	3,0
Zn	7,123	9,2	1,374*	0,83 (")	0,56 (")	1,7	8,7	4,36	2,5
Ga	5,904	11,8	1,33	0,62 (")	0,53 (""')	2,09	5,5	2,56	1,5
Ge	5,366	13,6	1,394*	0,44 (""')	—	—	—	4,85	6,3
As (мет.)	5,727	14,8	1,16	0,69 ("""); 0,4 (: :)	—	4,5	1,6	4,53	3,5
Se (серый)	4,8	16,5	1,13	—	1,16 (")	12,00	11,4	2,74	2,0
Br (жидк.)	3,187	25,1	1,19	1,96	1,02 (')	52,00	—	1,91	—

Kr	3,38	24,5	—	—	0,96	—	—	0,70	—
Rb	1,52	56,2	2,36	1,49 (°)	0,91 (°)	40,0	27,0	1,18	0,3
Sr	2,67	34,5	—	1,27 (°)	0,87 (°)	—	—	3,03	1,8
Y	4,57	19,5	—	1,06 (°)	0,83 (°)	—	—	—	—
Zr	6,53	14,0	1,62	0,87 (°)	0,79 (°)	—	—	5,67	—
Nb	7,37	12,7	1,43	0,69 (°); 0,69 (°)	—	—	—	7,02	—
Mo	9,01	10,7	1,36	0,68 (°)	—	0,46	1,1	7,27	—
Ru	12,26	8,3	1,322*	0,65 (°)	—	—	2,83	6,47	6,5
Rh	12,1	8,5	1,342*	0,69 (°)	—	—	2,55	6,44	—
Pd	11,9	9,0	1,370*	—	—	0,54	3,8	5,52	4,8
Ag	10,492	10,3	1,442*	1,13 (°)	0,74 (°)	1,01	5,7	4,36	2,7
Cd	8,648	13,0	1,521*	1,03 (°)	0,71 (°)	2,1	9,3	2,74	2,0
In	7,421	15,1	1,563*	0,74 (°)	0,68 (°)	—	12,5	2,15	1,2
Sn	7,298	16,3	1,582*	2,15 (°)	—	1,9	6,7	2,28	1,8
Sb	6,618	18,2	1,614*	0,90 (°)	—	2,4	3,3	2,90	3,8
Te	6,235	20,4	1,33	0,89 (°)	1,24 (°)	—	5,0	2,45	2,3
J	4,894	25,9	1,36	2,20 (°); 0,94 (°)	1,12 (°)	13,0	25,0	1,66	0,8
Xe	4,323	30,1	—	—	1,09	—	—	0,64	—
Cs	1,886	70,4	2,55	1,65 (°)	1,06 (°)	61,0	29,0	0,97	0,2
Ba	3,5	39,0	—	1,43 (°)	1,06 (°)	—	—	2,33	—
La	6,155	2,6	—	1,22 (°)	1,04 (°)	—	—	2,1	—
Ce	6,78	20,7	1,83	1,18 (°); 1,02 (°)	0,98 (°); 0,94 (°)	—	—	2,0	—
Pr	6,60	21,4	—	1,16 (°); 1,00 (°)	0,91 (°)	—	—	2,2	—
Nd	7,05	20,5	—	1,15 (°)	0,9 (°)	—	—	2,1	—
Sm	—	—	—	1,13 (°)	0,87 (°)	—	—	—	—
Eu	—	—	—	1,13 (°)	0,87 (°)	—	—	—	—
Gd	—	—	—	1,11 (°)	0,86 (°)	—	—	—	—
Tb	—	—	—	1,09 (°)	0,84 (°); 0,89 (°)	—	—	—	—
Gy	—	—	—	1,07 (°)	0,83 (°)	—	—	—	—
Ho	—	—	—	1,05 (°)	0,82 (°)	—	—	—	—
Er	—	—	—	1,04 (°)	0,82 (°)	—	—	—	—
Tu	—	—	—	1,04 (°)	0,81 (°)	—	—	—	—
Yb	—	—	—	1,00 (°)	0,79 (°)	—	—	—	—
Cp	—	—	—	0,99 (°)	0,78 (°)	—	—	—	—
Hf	13,07	13,66	1,535*	—	0,82 (°)	—	—	—	—
Ta	16,6	10,9	1,46	—	—	0,53	2,3	5,19	—
W	18,72	9,8	1,408	0,68 (°)	—	0,27	1,1	5,87	—
Re	21,4	8,8	1,371*	—	—	—	—	—	—
Os	22,48	8,5	1,333*	0,67 (°)	—	—	2,0	5,23	7,0
Ir	22,42	8,6	1,352*	0,66 (°)	—	—	1,97	5,03	6,5
Pt	2,5	8,7	1,330*	—	—	0,38	7	4,34	4,3
Au	19,32	10,2	1,439*	—	0,77 (°)	0,64	4,29	3,35	2,5
Hg(жидк.)	14,382	13,9	1,5	1,12 (°)	0,74 (°)	3,95	18,2	1,26	1,5
Tl	11,85	17,2	1,707*	1,49 (°); 1,05 (°)	0,72 (°)	2,3	9,0	1,82	1,2
Pb	11,88	18,2	1,747*	1,32 (°); 0,84 (°); 2,15 (°)	—	2,33	7,89	1,81	1,5
Bi	9,781	21,3	1,82*	—	—	3,0	4,03	1,63	2,5
Em(жидк.)	5,7	39,0	—	—	1,21	—	—	—	—
T	12,16	19,2	1,32	1,10 (°)	1,03 (°)	—	—	2,4	—
U	18,685	12,8	—	1,05 (°)	—	—	—	3,13	—

Обозначенные * цифры относятся к координатам по дюжинам.

Однако, не все свойства обнаруживают эту периодичность. Уже ранее мы отметили (стр. 16), что частоты колебаний линий рентгеновского спектра элементов не обнаруживают в своем изменении периодичности. То-же самое мы здесь вкратце отметим и относительно **атомных теплоемкостей**.

Оказывается, что большинству элементов, молекулы которых состоят из одного атома, для того, чтобы вызвать одинаковое повышение их температуры, необходимо сообщить на один грамм тем большее количество тепла, чем меньше масса атома. Произведение из удельной теплоемкости на атомный вес, так называемая атомная теплоемкость, является почти постоянной величиной (при комнатной температуре она равняется 6,4). Таким образом в количествах тепла, необходимых для повышения температуры различных элементов на одну и ту-же величину, наблюдается не периодическая зависимость от атомного веса, а линейная; значит, атомная теплоемкость зависит от масс атома, т. е. от атомного ядра, а не от электронной оболочки.

Главнейшие отклонения атомных теплоемкостей от среднего значения 6,4 наблюдаются у элементов с низким атомным весом и чаще всего у неметаллов:

Элемент:	C	H	B	Be	Si	O	P	S	Ge
Атомн. теплоемкость:	1,8	2,3	2,7	3,7	3,8	4,0	5,4	5,4	5,5

С изменением температуры атомные теплоемкости испытывают значительный сдвиг, и при повышении температуры атомная теплоемкость увеличивается сильнее всего у тех элементов, которые при обычной температуре отличаются слишком низкой теплоемкостью; впрочем такой точки, при которой величины атомных теплоемкостей всех элементов оказались бы равными друг другу, не существует. Крайне интересные результаты дало изучение атомных теплоемкостей при низких температурах, но по этому вопросу мы вынуждены отослать интересующихся этими явлениями к учебникам физической химии (см. тепловой закон Нернста).

Точки плавления (табл. на стр. 45). Мы уже касались соотношения между атомным объемом и точкой плавления на стр. 41. Так как процесс плавления представляет собою распадение молекулярной решетки, то точки плавления должны также находиться в зависимости от электрических свойств атомов, ибо именно эти свойства обуславливают их связь между собою. Очень показательным в этом отношении является то обстоятельство, что например, углерод отличается крайне высокой точкой плавления: атомный объем этого элемента очень мал и, следовательно, положительное ядро одного атома расположено очень близко от отрицательных электронов соседних атомов и поэтому удерживает их очень прочно. Далее, понятно, что точка плавления в ряду щелочных металлов понижается с возрастанием атомного веса, так как увеличивающееся количество электронных оболочек действует подобно ширме на притяжение, оказываемое ядром одного атома на электроны соседнего. Тем не менее точное определение точек плавления элементов из их положения в периодической системе—неосуществимо, и эти данные приходится устанавливать экспериментально. Укажем здесь на некоторые наблюдаемые в этой области закономерности.

1. *Вертикальные ряды периодической системы.* В V, VI, VII, VIII и в 0 вертикальных рядах точка плавления возрастает очень правильно с увеличением атомного веса, и притом в тем большей степени, чем выше точка плавления наиболее легкоплавкого элемента данной группы. В области четырех первых периодов она возрастает, как указано на стр. 46:

Точки плавления и кипения элементов ¹⁾

	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			
Ia	H — 258° — 253°	He — 271° — 268,7°	Li 186° > 1400°	Be 1278° —	B сусл. —	C 3800° 4250	N — 210° — 195,7°	O — 227° — 182,8°	F — 228° — 187°			
IIa		Ne — 248,8° — 246,3°	Na 97,6° 877°	Mg 650° 1120°	Al 657° 1800°	Si 1458° в эл. дуге	P 44,2° 287,3°	S 117,5° 444,5°	Cl — 102° — 33,7°			
IIIa		A — 147,9° — 186,1°	K 62,5° 757°	Ca 803° —	Sc — —	Ti 1825° в эл. дуге	V 1680° —	Cr 1550° 2200°	Mn 1260° 1900°	Fe 1520° 2450	Co 1490° > Ni	Ni 1152° > Mn < Cr
b			Cu 1083° 2310°	Zn 419° 929°	Ga 29,7° —	Ge 958° —	As < 800° 616°	Se 217° ²⁾ 688°	Br — 7,3° 58,6°			
IVa		Kr — 169° — 151,7°	Rb 38,5° 696°	Sr > 800° —	Y 1475° —	Zr 1927° —	Nb 1950° —	Mo 2840° в эл. дуге	Ms — —	Ru 1950° в эл. д.	Rh 1970° в эл. д.	Pd 1549° в эл. д.
b			Ag 961° 1955°	Cd 321° 770°	In 155° > 1450°	Sn 231,9° 2270°	Sb 630° 1440°	Te 455° 1390°	J 113° 185°			
Va		X — 140° — 109°	Cs 28° 670°	Ba 850° —	La 810° Ce 623° Pr 947° Nd 840°	Hf — —	Ta 2850° —	W 3660° в эл. дуге	Re оч.высока	Os 2500° в эл. д.	Ir 2360° в эл. д.	Pt 1755° в эл. д.
b			Au > 1064° 2200°	Hg — 39° 357,2°	Tl 303° 1515°	Pb 327° 1525°	Bi 269° 1420°					
VI		Nt — 71° — 65°		Ra ок.700° —		Th > 1700° —		U св.-кр. кал. > Fe				

¹⁾ Верхние числа указывают температуры плавления, нижние — температуры кипения; „в эл. дуге“ означает в электрической дуге.

²⁾ Металлическая модификация.

а именно: в

группе He	группе F	группе O	группе N
от -271° до -169° } $\Delta 102^{\circ}$	от -233° 113° } $\Delta 346^{\circ}$	от -227° 455° } $\Delta 682^{\circ}$	от -210° 630° } $\Delta 840^{\circ}$;

возрастание точек плавления наблюдается также и в побочных группах. Как раз обратное соотношение наблюдается в I главной группе и в IV группе: точка плавления в них понижается с возрастанием атомного веса и притом в тем большей степени, чем выше она была у первого члена группы, а именно:

В группе Li	В группе C
от 136° до 38° } $\Delta 148^{\circ}$	от пригл. 4400° до 2232° } Δ ок. 2200° .

Побочные группы в этом случае не следуют указанному правилу: изменение их точек плавления неправильны и идут то возрастают, то убывают, даже в пределах одной и той же группы. Так, серебро, находящееся по своему атомному весу между медью и золотом, по точке плавления располагается ниже обоих этих элементов. Причиной этого являются соотношения объемов атомов (контракция лантанидов, ср.гл. VII). Также во II и III главных группах обнаруживаются в этом отношении колебания, отчасти в связи с тем, что верхние члены этих групп имеют большее сходство с соответствующими членами следующих групп (Be с Ar; B с Si).

2. *Горизонтальные ряды.* В горизонтальных рядах точка плавления возрастает слева до середины ряда, а затем снова понижается. Это понижение происходит в первых двух периодах между четвертой и пятой группами в виде скачка (от углерода к азоту, от кремния к фосфору), а в дальнейших периодах скачкообразного падения кривой уже не наблюдается. В первых периодах единственным исключением из этого правила являются фосфор и сера, из которых последняя имеет более высокую точку плавления, чем та, которой можно было бы ожидать по положению S в системе. Причиной этого несомненно является то, что молекула серы состоит из большого числа атомов и поэтому без учета этой особенности не может быть сравниваема с элементами, находящимися рядом с нею. Полимеризация всегда повышает точку плавления.

В дальнейших периодах (в больших) можно различать двоякого рода средние точки кривой. Если рассматривать периоды целиком, то их средние точки приходятся на восьмую группу; если же периоды разложить на их первую и вторую половины и рассматривать, следовательно, в отдельности главную группу (a) и побочную группу (b), то для каждой из этих групп средняя точка окажется в четвертом и, соответственно, в пятом ряду. На самом деле на кривой выявляются оба рода средних точек: в третьем периоде высшие точки представлены титаном и германием, которые оба принадлежат к четвертой группе; по обе стороны от них точка плавления понижается, равным образом имеется еще и третий максимум — в восьмой группе у никеля. В дальнейших периодах, наконец, высшие точки из четвертой и восьмой групп кажутся слившимися между собой: они обе помещаются в шестой группе и представлены молибденом и вольфрамом. В последних полупериодах (b) находятся кроме того еще малые максимумы в середине или очень близко от середины этих полупериодов (у сурьмы и у свинца).

Точки кипения. 1. Вертикальные ряды. Здесь наблюдаются соотношения совершенно сходные с соотношениями для точек плавления: возрастание точек кипения с увеличением атомного веса в группе благородных газов и в группах от пятой до восьмой, а равным образом и в побочных группах; наоборот — понижение точек кипения с возрастанием атомного веса в первой и четвертой (главных) группах; и, наконец, полную неопределенность хода кривой во второй и третьей (главных) группах и в побочных подгруппах первых групп; здесь обнаруживается то возрастание точек кипе-

ния (в третьей группе), то понижение их (во второй группе), а иногда и совершенно неопределенные изменения (в первой группе).

2. Также и в *горизонтальных рядах* мы наблюдаем полную аналогию вышеописанному; и здесь также имеется максимум в IV вертикальном столбце и притом во всех периодах, а в больших периодах — кроме того еще и второй максимум, приходящийся на VIII вертикальный столбец; по обе стороны от этих максимумов происходит равномерное понижение и сравнительно значительный скачок в первых двух периодах между C и N и соответственно между Si и P. Здесь также мы наблюдаем относительно слишком низкую точку кипения у фосфора по сравнению с серой.

Тем не менее параллелизм между точками плавления и кипения не является совсем полным. Необходимо обратить внимание на крайне незначительную разницу температур этих точек у легких благородных газов и провести сравнение с огромным расстоянием их у олова; существуют даже такие элементы, точки кипения которых при атмосферном давлении лежат ниже их точек плавления и которые, следовательно, сублимируются (бор, мышьяк). Однако, и в этом отношении можно установить определенную зависимость, заключающуюся в том, что в группах неметаллов периодической системы разница между точками плавления и кипения с возрастанием атомного веса увеличивается, а в группах металлов, наоборот, — уменьшается (Herz, Z. Elektroch. 24, 48 [1918]), как это видно из следующей таблички. В ней приведены точки кипения не при атмосферном давлении, а критические, которые согласно правилу, имеющему довольно широкое значение, лежат на 50% выше первых. Разности между критическими точками и точками плавления составляют для:

A	70,5°	Cl	248°	O	109°	N	64,5°	↓
Kr	106,5°	Br	309,5°	S	685°	P	523°	
X	154,7°	J	398,6°	Se	955°	Sb	1665°	
				Te	1767°	Bi	1994°	
		Na	1310°	Zn	1111°	Sn	3310°	
		K	1201°	Cd	981°	Pb	2096°	
		Rb	1142°	Hg	711°			
		Cs	1114°					

У углерода точки плавления и кипения лежат довольно близко друг к другу; упругость пара у него при точке плавления равняется $\frac{1}{3}$ атм. Этот элемент становится, впрочем, подобно металлам, пластичным уже ниже точки плавления. Если нагреть палочку графита длиной в 5 см с диаметром в 5 мм током в 800 А до белого каления, то ее можно согнуть, как раскаленный железный гвоздь: если поднять температуру еще выше, то иногда наблюдается падение капель жидкого углерода. В кратере угольного электрода находится расплавленный графит (Lummeг; лит. см. Müпсh, Z. Elektroch. 27, 367 [1921]; Ryschkewitsch — там же, 445; 31,54 [1925]). Расплавленный углерод при застывании всегда переходит в графит.

Внешний вид. Металлы обнаруживают всем известный металлический блеск, а металлоиды такового блеска не имеют; тем не менее и здесь, как и везде, имеются переходные формы, выражающиеся в том, что некоторые неметаллы могут обладать полуметаллическим внешним видом. Таковыми являются:

C	—	—	—
Si	P	—	—
—	As	Se	—
—	(Sb)	Te	J

Их положение в периодической системе, как видно из приведенной таблички, определено вполне точно. Они начинаются с четвертого вертикального ряда, в котором уже верхний член (С) может отличаться таким видом, несколько напоминающим внешний вид металла (графит), а в каждом следующем вертикальном ряду начальный представитель таких элементов, могущих приобретать металлический вид, опускается на одну горизонтальную строку.

Направо, выше этой границы, ни один неметалл не отличается способностью обнаруживать полуметаллический внешний вид, но все они прозрачны и тем светлее, чем выше они расположены в соответствующих рядах, следовательно, — чем дальше они отстоят от металлов. Особенно характерной для внешнего вида элементов в одних и тех же вертикальных рядах является возрастающая абсорбция ими света по мере увеличения атомного веса (в рядах $F—Cl—Br—J$ и $O—S—Se—Te$). Сравнение по окраске в вертикальных рядах привело бы, напротив, к неточным результатам, ибо здесь изменяется от ряда к ряду внутреннее строение молекул и количество содержащихся в них атомов.

Металлы отличаются белым до серого блеском, за исключением лишь двух из них, имеющих желтую и красную окраску. Эти последние — золото и медь — находятся также в тесно ограниченном участке периодической системы. Замечательным является то обстоятельство, что стоящее между ними серебро не окрашено в желтый цвет. Однако, следует различать по внешнему виду также и те металлы, которые не окрашены в желтый цвет. Иногда они отличаются, как напр., висмут, заметным красноватым оттенком; иногда, как свинец, оттенком, переходящим в синеватый; несмотря на крайне незначительные различия в оттенках окраски наш глаз хорошо различает железо по его более сильно выраженному серому цвету от алюминия или серебра — по более чистому белому цвету от никеля.

Искровые и дуговые спектры. Эти спектры вызываются, как мы, объяснили на стр. 11, теми колебаниями, которые происходят от пере-скакивания электронов с одного уровня энергии на другой. Сходство электронных орбит у элементов одинаковых групп периодической системы обуславливает также и сходство спектров этих элементов. Так, например, все щелочно-земельные металлы имеют спектр с очень большим числом линий, содержащий кроме того полосы; весьма сходны между собой также и спектры благородных газов и т. д. Это в особенности относится к дуговым спектрам, которые возникают в результате удара электронов, отличающихся малой скоростью. Наоборот, искровые спектры обнаруживают сходство с дуговыми спектрами элементов предыдущей группы, так, искровые спектры щелочных земель походят на дуговые спектры щелочных металлов; это происходит потому, что искровые спектры возникают внутри ионизированных атомов, которые, в свою очередь, вследствие отдачи одного из своих электронов, получают сходство по своей внешней оболочке с неионизированными атомами элементов предшествующей группы. Вычисление спектров получило огромное значение для наших познаний о строении атомов и о природе материи и энергии вообще, однако мы не имеем возможности касаться здесь ближе этих вопросов.

Цвет ионов. Те элементы, которые образуют окрашенные ионы, стоят по их порядковому числам рядом друг с другом. Ионы элементов с порядковыми числами 1—21 (скандий) — бесцветны. Следующие элементы с порядковыми числами 22—29 ($Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$), наоборот, все являются окрашенными, по крайней мере в некоторых степенях их валентности. Затем следуют элементы с порядковыми числами 30—40

Zn — Zr), образующие снова только бесцветные ионы; далее элементы с порядковыми числами 41 — 46 (Nb — Pd), образующие окрашенные ионы, за ними элементы с порядковыми числами 47 — 56 (Ag — Ba), имеющие опять-таки бесцветные ионы и т. д. Начальный и конечный элементы из ряда элементов с окрашенными ионами каждый раз приходится на различные группы периодической системы.

Следует считать установленным, что окраска ионов зависит от колебаний внешних электронов в атомах. Если мы обратим внимание на атомные номера тех элементов, которые отличаются окрашенными ионами, то увидим, что они всегда находятся в середине длинных периодов. Эти элементы, следовательно, по своей конфигурации дальше всего отстоят от благородных газов. Согласно выраженному впервые П. Ладенбургом предположению (*Z. Elektrochem.* 26, 269 [1920]), считают, что в этих случаях образование только одной внешней оболочки электронов встречается препятствия, и что здесь эта внешняя оболочка разделена на два уровня: один промежуточный и один внешний. Это разделение вызывает известную неустойчивость положения электронов, которая отсутствует у атомов, сходных по строению с атомами благородных газов; такое предположение подтверждается тем, что все элементы этого типа встречаются в нескольких ступенях валентности. На самом деле ионы упомянутых элементов так-же бесцветны, как и ионы прочих элементов, в том случае, когда внешняя оболочка атомов содержит восемь электронов, как, например, у меди (первый ряд периодической системы) в одновалентном ее состоянии, у титана (четвертый ряд) в его четырехвалентном состоянии, у ванадия (пятый ряд) в его пятивалентном состоянии. Пути электронов таких неполных двойных оболочек очевидно могут наиболее легко изменяться. Эти спектры не являются впрочем линейными: они — полосатые, т. е. вызывающие их скачки электронов могут варьировать в пределах большей области энергии, чем те, которые имеют строго определенный (по энергии) размер скачка, обнаруживающегося резкой эмиссионной линией в спектре. Иногда при более низкой температуре в полосатых спектрах удается наблюдать тесно сближенные друг к другу многочисленные отдельные линии. Относительно соединений мы ограничимся здесь лишь указанием, что их окраска может быть кроме того обусловлена ротацией и осцилляцией составляющих эти соединения компонентов.

Магнитные свойства. Ферромагнитными называются такие вещества, которые особенно сильно вбирают в себя силовые линии магнитного поля. Многие другие вещества хотя также притягивают к себе магнитные линии, но в столь слабой степени, что в отношении этой способности между ними и ферромагнитными веществами наблюдается явственный разрыв. Их называют парамагнитными. Диамагнитными называются, наконец, такие тела, которые рассеивают магнитные силовые линии. Это свойство всегда бывает выражено лишь в слабой степени. Ферромагнетизм отличаются из элементов лишь железо, кобальт и никкель. При низких температурах ферромагнетизм почти не зависит от температуры и лишь слабо уменьшается с ее повышением. При некоторой же определенной температуре, которая для железа равняется 760° , для кобальта 1100° , а для никкеля 350° , ферромагнетизм внезапно и почти полностью исчезает, восстанавливаясь при охлаждении при соответствующих температурах столь же внезапно и в полной степени. Элементы, не обладающие ферромагнитными свойствами, ведут себя в смысле зависимости магнитной восприимчивости от температуры — различно. (Honda, *Ann. Phys.* 32, 1057 [1910]). Некоторые из них в этом отношении почти не зависят от температуры вплоть до 1100° (алмаз, кристалл

лический бор, Mo, W, Os.); восприимчивость других изменяется равномерно с возрастанием температуры, при чем она иногда увеличивается, а иногда уменьшается и даже при температуре плавления не наблюдается прерывистого (скачкообразного) ее изменения (K, Mg, Zn, In, S, Se); другие элементы обнаруживают при точке плавления прерывистое изменение восприимчивости (Ag, Au, Tl, Pb, Bi, Sb, Sn, Te, P); последняя группа, наконец, показывает при точке плавления не скачок, а перегиб кривой восприимчивости (Na, Cd, Al, J). Во многих случаях можно обнаружить также точки превращения в твердом состоянии в местах перерыва кривой восприимчивости (Ti, Zr), а в других случаях — этого не наблюдается (Sn, Ti).

Из соединений элементов диамагнитными в большинстве являются те, которые — бесцветны. Поэтому с полным основанием парамагнетизм, как и окраска ионов, ставится в связь с существованием незаполненных электронных промежуточных оболочек (Ладенбург).

Валентность элементов. Так как валентность обуславливается валентными силами тройкого рода, а именно: электровалентными силами, ковалентными и силами валентности поля (стр. 22), то она может, смотря по ее происхождению, характеризоваться и различным числом единиц. Но пока еще не всегда можно с точностью установить, с которым из трех типов валентных сил мы имеем дело в данном соединении; кроме того, между ними имеются и переходы; поэтому мы в настоящее время во многих случаях должны ограничиться определением валентности чисто эмпирическим путем. Валентность, вызываемую силами поля, можно отличать от других типов валентности также и по номенклатуре, обозначая ее термином „значность“ (Zähligkeit), предложенным Л. Ганом (Z. anorg. Chem. 144, 116 [1925]) специально для координационной валентности в комплексных соединениях. К величине значности мы вернемся при описании комплексных соединений.

Наиболее наглядно валентность проявляется в случаях ясно выраженных электровалентных соединений. Здесь валентность определяется способностью внешних электронных оболочек дополнять себя до насыщения или же способностью сходить на нет одновременно с уходом с этих оболочек всех содержащихся на них электронов. Так, например, элемент, обладающий пятью внешними электронами, может образовать пентавалентный положительный ион путем отдачи всех этих электронов, которые поэтому и называются валентными электронами. Но он может также проявить себя и в качестве трехвалентного отрицательного иона, при чем в этом случае его электронная оболочка дополняется, путем присоединения к ней трех электронов, до типа ближайшей к ней восьмерной оболочки. Равным образом элемент с четырьмя валентными электронами может путем отдачи их сделаться четырехвалентным положительным ионом или, наоборот, путем принятия четырех новых электронов — четырехвалентным отрицательным ионом. Поэтому сумма положительной и отрицательной валентности должна всегда равняться для каждого элемента восьми, как это установлено было уже Аббегом (Z. anorg. Chem. 39, 342 [1904]); он называл положительную валентность — валентностью, а отрицательную — контравалентностью. В первом горизонтальном ряду периодической системы число (+)-валентностей и (—)-валентностей изобразится, следовательно, следующим образом (см. стр. 51).

Наиболее высокие степени (+)-валентности, возможные для данного элемента, часто не проявляются совсем, вследствие того, что, как уже было упомянуто, отдача столь большого числа электронов встре-

Г р у п п а	I (Li)	II (Be)	III (B)	IV (C)	V (N)	VI (O)	VII (F)	VIII (Ne)
+ - валентности	1	2	3	4	5	6	7	8
- - валентности	7	6	5	4	3	2	1	—

чает препятствие электростатического характера. Равным образом часто не проявляются и высшие степени отрицательной валентности, вследствие того, что необходимое для этого присоединение значительного числа электронов не может осуществиться благодаря взаимному отталкиванию одноименно заряженных частиц. Однако, значительный по своей степени распад электронной оболочки встречает все же меньше препятствий, чем полная ее дстройка: поэтому валентность металлов по отношению к отрицательным элементам (к кислороду, галоидам) часто достигает теоретически максимальной величины, равномерно возрастая во всем горизонтальном ряду. Напротив, функция элементов с небольшим первоначальным числом внешних электронов почти¹⁾ никогда не становится отрицательной (щелочные металлы, щелочно-земельные металлы), так как, например, присоединение шести внешних электронов к атому кальция фактически никогда не осуществляется.

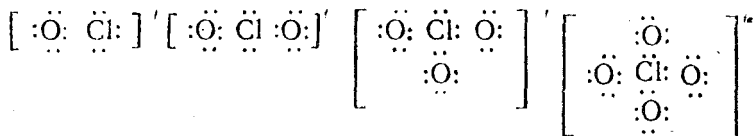
Многие элементы проявляют несколько разных степеней валентности. У металлов это часто происходит оттого, что они обнаруживают способность отдавать только часть своих внешних электронов (валентных электронов), оставляя остальные электроны при себе. Это в особенности имеет место для металлов с большим числом внешних электронов, которые, как мы это видели на стр. 49 вероятно имеют раздельную внешнюю электронную оболочку. Неотделившиеся от атома электроны в этом случае могут переходить на промежуточную оболочку. В этом явлении находит себе объяснение появление различных степеней окисления у хрома, марганца, в группе железа, у меди и т. д. В других случаях такая переменная валентность элемента объясняется тем, что один и тот же элемент обнаруживает способность функционировать то в качестве элемента отдающего свои электроны, то в качестве элемента, принимающего электроны. Так, например, азот при реакции с более электроотрицательным кислородом отдает ему электроны, с образованием N_2O_5 , наоборот, от более положительного водорода он принимает электроны, с образованием NH_3 . Наконец, встречаются и такие случаи, когда кажущаяся разница валентности объясняется тем, что данный элемент образует соединения то электровалентного, то ковалентного типа. Так, натрий в $NaCl$ является электровалентным, а в Na_2O_2 ковалентным соединением; между тем к соединениям ковалентного типа высказанные нами соображения являются неприменимыми. Различная валентность неметаллов (как, например, серы) по отношению к другим неметаллам также в большинстве случаев объясняется тем, что в этих случаях соединения имеют ковалентный тип (см. Окислы азота, гл. V).

Правильные указания для объяснения валентности в ковалентных соединениях дает теория октетов Льюиса (см. стр. 21). Согласно этой теории соединяться друг с другом может лишь такое число атомов, при котором не нарушалась бы октетная конфигурация присоединяющегося атома или иона. Следует при этом отметить, что ковалентные электроны

¹⁾ Водород в гидридах металлов (Прим. ред.).

появляются почти всегда попарно. Для иллюстрации этого положения приведем пример:

Атом кислорода с его шестью внешними электронами представляется в виде $\ddot{\text{O}}$, а ион хлора — в виде $[\ddot{\text{Cl}}:]$. Путем присоединения к последнему от одного до четырех атомов кислорода ковалентность может быть осуществлена в следующих комбинациях:



Ион гипохлорита.

Ион хлорита.

Ион хлората.

Ион перхлората.

У иона перхлората уже все свободные электронные пары иона Cl' оказываются занятыми; поэтому большее число кислородных атомов уже присоединено быть не может. Ион хлора является, таким образом, с точки зрения ковалентных сил четырехвалентным. Атом же кислорода, с одной стороны, может при помощи своих трех электронных пар присоединяться к таким атомам, у которых не хватает одной электронной пары; с другой же стороны он может своей свободной от электронов стороной соединиться с одним таким атомом, который обладает одной свободной электронной парой.

Взаимоотношения, существующие между ковалентными и электровалентными силами вкратце изложить невозможно. Поэтому интересующихся этим вопросом можно отослать к книге автора. F. Ephraim, *Chemische Valenz- und Bindungslehre*, Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1928, стр. 131.

Поскольку тип валентности в соединениях, как уже было упомянуто, не всегда может быть определен с полной достоверностью, то прежние эмпирические наблюдения над способностью элементов вступать в соединения пока что должны сохранить свое значение. Поэтому мы и приводим основанные на этих наблюдениях данные.

Валентность элементов по водороду. Кроме некоторых исключений, отмечаемых для гидридов (см. гл. VIII), можно установить следующее правило для соединения элементов отдельных групп с водородом:

атом элементов группы	0	1	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
соединяется с следующим числом атомов H	0	1	2	3	4	3	2	1	0

Таким образом, можно констатировать правильное нарастание валентности вплоть до четвертой группы, а затем какое-же правильное падение ее. Причиной этого является то обстоятельство, что водород в отношении первых групп периодической системы проявляет себя в качестве электроотрицательного элемента, в то время как в отношении последних групп он — положителен. Таким образом, 1 атом водорода отнимает, например, от 1 атома лития один электрон, как это видно из того факта, что при электролизе расплавленного LiH водород выделяется на аноде (Moegs, *Z. anorg. Chem.* 113, 179 [1920]). Наоборот, фтору атом водорода отдает один электрон, соответственно чему во фтористом водороде он является катионом. В результате этого мы можем утверждать, что как литий, так и фтор являются по водороду одновалентными элементами: Равным образом кальций и сера по водороду двухвалентны, причем кальций отдает двум атомам водорода по одному электрону, атом серы принимает от двух атомов водорода по одному электрону.

трону. Эти соотношения являются, таким образом, следствием амфотерной природы водорода, выражающейся в отдаче или принятии им одинакового числа электронов, при чем каждый раз получается конфигурация, характеризующаяся заполненной внешней электронной оболочкой: в первом случае — лишенное электронов атомное ядро, а во втором — заполненная гелиевая оболочка. Такие соотношения, разумеется, не встречаются ни у какого другого элемента и поэтому ни один из них не может обнаруживать такого нарастания и соответственно падения валентности в одном и том же периоде.

Таким образом, мы можем непосредственно определить формулы водородных соединений, когда известна валентность другого входящего в состав соединения элемента и когда в этом соединении участвует только один атом этого другого элемента. Если в соединении содержится несколько атомов другого элемента, то точно формулу водородного соединения заранее определить невозможно (NH_3 , N_2H_4 , N_3H ; C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 ; B_2H_6 ; аналогично, — у гидридов кремния и фосфора); но затруднительность этого определения зависит не от переменной валентности каждого из этих элементов по отношению к водороду, а от неодинаковых соотношений отдельных атомов связанного с водородом элемента между собою.

Валентность по кислороду. Во многих случаях наивысшая валентность элементов по кислороду соответствует той группе периодической системы, в которой находится элемент, так что, например, элементы первой группы оказываются одновалентными, четвертой группы — четырехвалентными, шестой группы — шестивалентными и т. д. Однако, это правило нарушается столь большим числом исключений, что на него можно смотреть только как на грубо ориентировочное. В этом случае дело осложняется тем, что многие элементы могут проявлять несколько степеней валентности по отношению к кислороду, чего никогда не наблюдается для валентности элементов по отношению к водороду. Можно, однако, сравнивать между собой, например, высшие или низшие окислы; эти окислы сопоставлены наряду с некоторыми важнейшими промежуточными степенями окисления в следующей табличке:

LiO			CO_2	$\text{N}_2\text{O}_6(\text{N}_2\text{O}_7)$	OO_2	F не дает
Li_2O	BeO	B_2O_3	$\text{CO}^1)$	N_2O_5	OO	оксида.
				N_2O		
Na_2O_3	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	S_2O_7	Cl_2O_7
Na_2O_2				P_2O_3	SO_3	Cl_2O
Na_2O					SO_2	

Во многих случаях существуют и такие окислы, формулу которых можно определить, если окисленному элементу приписать валентность, равную номеру группы периодической системы, в которой этот элемент расположен. Эти окислы, однако, не являются всегда высшими или низшими степенями окисления, но иногда, как у азота и серы, они не соответствуют ни высшим, ни низшим окислам. Иногда элемент совсем не образует окислов, как например фтор и кислород (последнее — менее неожиданно). Для натрия его окисел Na_2O отнюдь не является наиболее обычным, и его можно получить только обходным путем.

В более низких горизонтальных рядах периодической системы наблюдаются почти такие же соотношения. Окислы первых представителей элементов, стоящих близко к четвертой группе, еще подчиняются тому правилу, что валентность этих элементов в высоких кислородных соединениях должна быть равной групповому числу той группы, в которой

1) Так называемая недоокись углерода, C_2O_3 , содержит четырехвалентный углерод.

они стоят; но элементы групп, стоящих на концах таблицы, большею частью не подчиняются этому правилу. Да и у элементов тех групп, которые стоят посреди таблицы, встречается часто окислы с меньшим содержанием кислорода сравнительно с тем, которого можно было бы ожидать по положению этих элементов в периодической системе (PbO , SnO , Sb_2O_3 наряду с PbO_2 , SnO_2 , Sb_2O_5). В восьмой группе валентность по кислороду—наиболее неправильна:

Высшие окислы восьмой группы

Fe_2O_3	Ni_2O_3	Co_2O_3
RuO_4	RhO_2	PdO_2
OsO_4	JrO_2	PtO_3

Ожидаемая здесь восьмивалентность достигается только у осмия и рутения; у остальных же элементов этой группы валентность по кислороду достигает различных, иногда только очень низких ступеней¹⁾.

Многие элементы в противоположность к их отношению к водороду, которое строго определяется их положением в периодической системе, могут образовывать с кислородом ненасыщенные соединения, даже в том случае, если в этих соединениях кроме кислорода содержится только один атом другого элемента: они могут образовывать также более низкие окислы, формулу которых нельзя непосредственно определить из их положения в периодической системе. В некоторых случаях, в особенности в восьмой группе, ожидаемая степень насыщенности вообще не достигается; в других—она, наоборот, бывает превзойдена (напр., CuO , в то время как следовало бы ожидать только окисла Cu_2O). Это явление наблюдается чаще всего в первых группах, в которых по периодической системе можно было бы ожидать вообще способности приобретать лишь незначительное число зарядов. В большинстве случаев эти не обычно высокие окислы следует рассматривать, как это мы увидим ниже, в качестве перекиси, т. е. в качестве таких соединений, в которых несколько кислородных атомов соединены непосредственно между собой (см. главу „Окислы“); действительно, большинство из таких окислов могут быть разложены с выделением перекиси водорода.

Разница в ходе изменения валентности элементов по водороду и кислороду заключается далее в том, что период изменения валентности элементов по водороду обнаруживает свой максимум в середине системы, между тем, как период по кислороду—только у края системы. Валентность по водороду убывает по направлению от ее максимума так равномерно, как она до него возрастала; наоборот, валентность по кислороду при убывании перескакивает через несколько ступеней.

Валентность по отношению к галоидам. В первых четырех вертикальных столбцах периодической системы максимальная валентность по галоидам всегда соответствует номеру группы. Исключения здесь встречаются лишь постольку, поскольку у галоидных соединений меди и золота может проявляться также и валентность, наблюдаемая в высших окислах этих металлов, т. е. та, которая соответствует двухвалентной меди и трехвалентному золоту. Однако, из соединений меди с иодом существует только нормальное соединение одновалентной меди $\text{CuJ}^2)$. Начиная с последнего члена четвертого вертикального столбца, со свинца, появляются неправильности, которые дальше значительно возрастают для элементов правой стороны системы.

¹⁾ Советский химик Горалевич (Киев) получил соединение окисла восьмивалентного железа, газообразный наджелезный ангидрид FeO_4 (Прим. ред. Б. Б.).

²⁾ В комплексных соединениях встречается также и иодид двухвалентной меди (напр.: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2] \text{J}_2$).

Стоящие при элементах в приводимой ниже таблице числа, если их читать сверху вниз, показывают максимальную валентность этих элементов по отношению к фтору, хлору, бромю и иоду.

Валентность элементов по отношению к галоидам.

IV	V	VI	VII	VIII
Фториды: Хлориды: Бромиды: Иодиды:	0 N ₃ ³ 3 5 F ₅ ⁵ 3	0 O ₂ ² 3 6 S ₁ ⁴ 0	— F _{1/3} ⁰ 2/3 0 Cl ₀ ⁰ 1/6	
	? V ₃ ⁴ 3	3 Cr ₃ ³ 3	3 Mn ₂ ³ 2	3 Fe ₃ ³ 1/3
	5 As ₃ ³ 3	6 Se ₄ ⁴ 0	3 Br ₁ ⁰ 1	2 Co ₂ ² 2
	5 Nb ₅ ⁵ ?	6 Mo ₄ ⁶ 4	—	? Ru ₃ ⁴ 3
	? Ta ₅ ⁵ 5	6 Te ₄ ⁴ 4	5 J ₁ ³ 1	? Rh ₂ ³ ?
	5 Bi ₃ ³ 3	6 W ₆ ⁶ 4	—	? Os ₆ ⁸ 4
4 Pb ₂ ⁴ 2		0 U ₆ ⁶ 4		4 Ir ₄ ⁴ 4
				2 Ni ₂ ² 2
				2 Pd ₂ ² 2
				4 Pt ₄ ⁴ 4

Из таблицы видно, что стремление к присоединению какого-нибудь галоида убывает с возрастанием атомного веса галоида. В то время, как в пятой и шестой группах элементы в соединениях с фтором еще часто обнаруживают ожидаемую здесь пяти- и соответственно шестивалентность, в соединениях с хлором уже чаще проявляется отставание от этой ожидаемой валентности, а при переходе через бромистые к иодистым соединениям валентность уменьшается настолько сильно, что по отношению к иоду только всего один элемент (тантал) еще обнаруживает ожидаемую по его положению в системе пятивалентность. В седьмой и восьмой группах системы валентность является уже совершенно неправильной; здесь мы не встречаем кроме Os Cl₈ более ни одного случая, чтобы какой-либо элемент проявил себя семи-или, соответственно, восьмивалентными по отношению к галоиду. Наибольшие отклонения наблюдаются у неметаллов, т. е. в верхней правой стороне таблицы.

Так называемые полигалоидные соединения здесь можно не принимать во внимание; так, например, в CsJ₅ цезий является не пятивалентным, а одновалентным; четыре из содержащихся в этом соединении атомов иода соединены другим способом (а именно—комплексным; см. ниже).

Таким образом, „валентность“ элемента не является величиной, характеризующей его определенно. Ограничиваясь только одним примером этого, укажем, что валентность серы по отношению к

будет равна: O Cl H J

 6 4 2 0

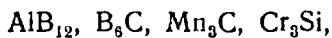
Тем не менее для элементов, находящихся в первых четырех вертикальных столбцах периодической системы, мы можем наивысшую валентность по отношению к сильно электроотрицательным элементам непосредственно отождествлять с их групповыми числами (исключение представляют только Си, Au и отчасти Pb), так как валентность этих элементов имеет электровалентный характер.

Валентность по отношению к другим элементам. Совсем не подчиняются указанным закономерностям соотношения валентности

металлов по отношению к менее электроположительным элементам, в особенности по отношению к другим металлам, ибо в таких случаях валентность имеет ковалентный характер, или же обусловлена силами валентности поля. В этом можно убедиться, рассматривая, например, формулы следующих металлических соединений.

NaZn_{12} , NaCd_5 , NaHg_4 , FeZn_7 , NiCd_5 , NiZn_7 , AuSb_2 и т. д.

Однако, некоторые бориды, карбиды, силициды, как напр.,



и вообще металлические соединения тех элементов, которые находятся сверху и посредине периодической системы, не могут быть в отношении их валентности сравнимаемы с соединениями металлов с элементами ясно выраженного электроотрицательного характера. Равным образом и (в большинстве ковалентные) соединения не металлов между собой часто не обнаруживают заметного соответствия с валентностью этих неметаллов по отношению к металлам, как, например, у следующих соединений:



Поэтому при рассмотрении каких-либо правильностей в отношении валентности приходится ограничиваться такими соединениями, в которых определено выраженные положительные элементы соединяются с ясно выраженными отрицательными элементами. Такого рода правильности должны исчезать для соединений неметаллов с металлами, находящимися на правой стороне периодической таблицы элементов, так как эти последние на своих высших ступенях валентности уже больше не отличаются сильно выраженным металлическим характером.

Несмотря на все эти ограничения, сравнение элементов по их валентности имеет все же большое практическое значение, вследствие того, что огромное большинство известных неорганических соединений состоит именно из двух или большего числа компонентов с явно электропротивоположным характером. Надо только постоянно иметь в виду, что сравнение химических элементов по их валентности должно ограничиваться лишь соединениями указанного характера.

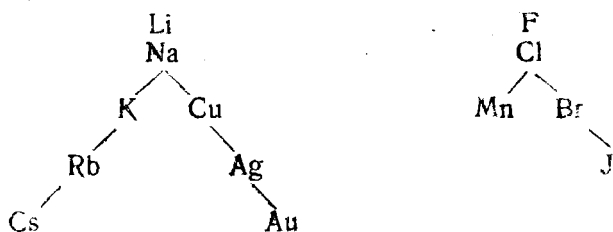
Низшие степени валентности. До сих пор мы рассматривали во всех случаях только максимальные валентности элементов в связи с положением их в периодической системе. Только одной степенью валентности отличаются, однако, лишь весьма немногие элементы, а именно, кроме щелочных металлов и фтора (как первые, так и второй, — всегда являются только одновалентными), насколько до сих пор известно, еще лишь двухвалентные элементы бериллий, магний, цинк и кадмий и, быть может, также кислород; из трехвалентных — алюминий и некоторые металлы редких земель. Но и в этих случаях имеются часто указания на возможность существования и других, кроме обычных, степеней валентности, и есть основание предполагать, что и в действительности такие степени валентности могут быть обнаружены. Далее, для некоторых элементов, как напр., для щелочно-земельных металлов бора, углерода и кремния, лишь немногие соединения обнаруживают другую ступень валентности, сравнительно с обычной для них ¹⁾, а все остальные

¹⁾ У щелочноземельных металлов — галоидные соединения, в которых они — одновалентны (BaCl); у углерода — кислородные и азотистые соединения с двухвалентным углеродом и кроме того соединения углерода с углеродом же, где углерод является трехвалентным; у кремния сульфид с двухвалентным кремнием SiS , у бора — его водородные соединения с четырехвалентным бором и т. д.

элементы являются, наоборот явно обнаруживающими несколько степеней валентности. Элементы с одной только или почти с одной валентностью находятся поэтому по преимуществу в главных группах левой стороны периодической системы и в верхних горизонтальных ее рядах.

Присущие отдельному элементу главные степени валентности часто выражаются или рядом четных чисел (примеры—в четвертой и шестой группах) или рядом нечетных чисел (пример—в пятой группе); это является следствием того, что ковалентность увеличивается ступенчато в связи с присоединением или отделением каждый раз двух электронов, причем каждая пара электронов соответствует, следовательно, двум электронным валентностям. Нередко также у одного и того же элемента встречаются как четные, так и нечетные валентности. В одних и тех же вертикальных столбцах известная однородность валентностей элементов—неоспорима, однако она вместе с тем не может считаться строгой и общей.

Валентность и химический характер элементов. Наиболее сходны между собой те химические элементы, которые находятся в одних и тех же вертикальных столбцах периодической системы. Сходство же элементов, стоящих в главных группах, с элементами, находящимися в подгруппах тех же вертикальных столбцов, является лишь незначительным, при чем оно становится тем меньшим, чем дальше отстоят эти группы от середины таблицы к ее краям; другими словами это сходство меньше всего в первой и седьмой группах:



Сходство химических свойств в очень сильной степени связано с одинаковым характером валентности. Даже если элементы находятся в одной и той же группе системы, то и тогда сравнение их в их различных степенях валентности является бессмысленным; такое сравнение обнаружило бы очень мало сходных свойств между ними. С другой стороны, даже элементы, стоящие в разных группах системы, могут образовывать в высшей степени сходные соединения в том случае, если в этих соединениях они обнаруживают одинаковые степени валентности (и если они при этом обладают близкими атомными объемами). Так, например, трехвалентные алюминий, хром и железо (третья, шестая и восьмая группы) образуют соединения совершенно одинаковой кристаллической формы, с очень сходной растворимостью и очень сходной способностью к реакциям; таким образом можно безусловно утверждать, что если элементы, стоящие в одном и том же вертикальном столбце периодической системы обнаруживают, как это чаще всего и имеет место, значительное сходство, то одной из причин этого является то обстоятельство, что они отличаются одинаковой валентностью и одними и теми же степенями валентности. В этом именно и заключается предпосылка их химического сходства.

Однако, иногда и элементы с различными валентностями образуют очень похожие друг на друга соединения. Это имеет место, например, для пар элементов: Li-Mg; Be-Al; B-Si, т. е. для таких элементов, которые не расположены в системе ни рядом, ни прямо один под другим, но

наискось (сверху и направо и вниз и налево). Это сходство может быть очень значительным; так между соединениями бериллия и алюминия оно столь велико, что долгое время сомневались, является ли бериллий действительно двухвалентным элементом, и производилось много контрольных опытов для того, чтобы проверить его валентность. Такого рода сходство мы находим и в средней части таблицы элементов: между ванадием и молибденом; ниобий, тантал и редкие земли также могут образовывать соединения, которые, несмотря на различную валентность этих элементов, чрезвычайно похожи друг на друга.

Представляется в высшей степени вероятным, что химическое сходство элементов обуславливается строением их электронной оболочки. Такая зависимость безусловно существует; однако, приходится все же заметить, что ионы, одинаково построенные по внешней их части, принадлежат к одному и тому же изоморфному ряду только тогда, когда налицо имеются известные соотношения между радиусами этих ионов. Подробнее об этом см. на стр. 196

Способность благородных газов к реакциям. Невозможность существования для благородных газов электровалентных соединений вызывается тем обстоятельством, что их электронные оболочки вполне насыщены и поэтому не могут ни принимать к себе, ни отдавать от себя электронов. Для них можно было бы ожидать существования разве только ковалентных соединений, которые могли бы образовываться благодаря тому, что некоторые электроны оболочки благородных газов сделались бы общими и для других атомов, обладающих еще незаполненной оболочкой. Химическая инертность благородных газов в действительности не является настолько полной, как это считалось прежде. Некоторые из них образуют гидраты, содержащие приблизительно 6 молекул воды, которые вполне аналогичны гидратам других газов. Их можно получить, заставляя быстро расширяться водяной пар в смеси с благородными газами при низкой температуре. Это—твердые кристаллические тела; гидрат аргона распадается, например, при атмосферном давлении, при $-24,8^\circ$, гидрат криптона—при $-39,2^\circ$, а гидрат ксенона—при 0° ; последний при давлении в 23,5 атм. устойчив даже до $+23,5^\circ$. Эти гидраты не являются, однако, ковалентными соединениями, а представляют собой соединения типа валентности поля и мы объясним природу этих соединений в дальнейшем изложении.

Наоборот, так называемые, гелиды, т. е. соединения гелия с другими элементами, получающиеся различными способами, являются соединениями ковалентного или электровалентного типа. Так, при действии тихого разряда или в результате электронной бомбардировки образуются гелиды ртути (HgHe_{10}), иода, серы и фосфора (Manley, Nature 114, 861 [1924]; 115, 337, 948 ([1925])).

Под влиянием очень сильных воздействий могут, конечно, отрываться электроны и от атомов благородных газов, так что и эти атомы могут перейти в ионизированное состояние. Ведь и α -лучи радиоактивных веществ представляют собой атомы гелия, уже отдавшие оба своих электрона и состоящие, следовательно, из голых ядер гелия, несущих двойной положительный заряд (сравни гл. IX). Но из тех модификаций гелия, которые еще содержат все присущие ему электроны, не все имеют такую электронную оболочку, которая неспособна к проявлению валентных сил. Обычная модификация гелия (парагелий), в котором оба электрона обращаются по одноквантовым перекрещивающимся орбитам, может быть, как установлено при помощи спектральных наблюдений, переведена в менее стойкую его модификацию, в так называемый ортогелий, в котором один из электронов обращается в той же плоскости, что и другой электрон, но по двухквантовой орбите. Эта модификация

гелия должна была бы обнаружить сходство со щелочными металлами (так как в ней содержится один внешний электрон), а также и с водородом, и она должна была бы отличаться очень большой химической активностью.

Предсказания реакционной способности. Также и другие элементы, помимо благородных газов, не все обладают способностью соединяться с любым элементом. Так, например, иод не вступает в соединение с серой, кислород—с фтором¹⁾ и т. д. Поэтому естественно поставить следующий вопрос: можно ли вообще узнать заранее—способен ли данный элемент образовать какое бы то ни было соединение с данным другим элементом? Тамман (Z. anorg. Chem. 49, 113 [1906]; 55,289 [1907]) предложил в этом отношении два правила, которые, хотя и без некоторых исключений, оправдываются в огромном большинстве случаев, в особенности для металлов. Первое правило, неприменимое к двум первым горизонтальным рядам периодической системы, формулируется так:

„Элементы периодической системы, стоящие вертикально друг под другом, не вступают между собой в химическое соединение“. Единственным до сих пор известным исключением из этого правила являются галоиды. Второе правило гласит:

„Если данный элемент образует соединение с каким-либо одним из элементов, стоящих в другом вертикальном ряду, то он может соединяться и со всеми остальными элементами этого вертикального столбца. Если же данный элемент не вступает в соединение хотя бы с одним из элементов другого вертикального столбца, то он не может соединяться и ни с каким другим элементом из того же вертикального столбца“. Относительно точности этого правила см. VIII главу.

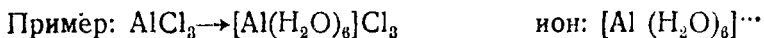
Выводы. Из сказанного выше вытекает, что хотя периодической системой можно пользоваться, как руководящим указанием для определения предполагаемой способности к химическому соединению элементов между собою, однако, число обнаруживающихся при этом исключений настолько велико, что всегда необходима экспериментальная проверка этих указаний. Тем не менее в очень многих случаях предсказание возможности существования соединений оказывается правильным, и если в отношении какого-нибудь одного элемента предположение о его способности соединяться с другим и не оправдывается, то часто какой-нибудь третий элемент все же окажется обнаруживающим ожидаемую согласно системы валентность. Так, например, предположение о типе соединения бора с водородом на основании периодической системы не оправдывается, так как бор по водороду оказывается, против всякого ожидания, не трехвалентным элементом; однако, в отношении кислорода, галоидов и других элементов все же предположение о трехвалентности бора оправдывается вполне. К этому нужно добавить, что если рассматривать соединения, которые состоят из более чем двух различных элементов, то они обнаруживают периодичность очень отчетливо; но об этих соединениях мы скажем позднее.

Образование ионов. В какой зависимости находится образование ионов из отдельных элементов от положения этих элементов в периодической системе, явствует из сказанного нами на стр. 15 и 19 о природе ионов. Существование ионизированных атомов в растворе, однако, далеко еще не доказано для всех элементов, а в особенности для тех, которые находятся в середине верхних рядов периодической системы.

¹⁾ Соединение фтора с кислородом OF_2 получено в 1927 Л е б о (Lebeau) и в 1930 г. Р у ф ф о м, но это газообразное соединение отличается крайней непрочностью, и оно кипит при—146,5 и плавится при 223,8° (Прим. ред.).

Существование свободных ионов бора, углерода, кремния, азота, фосфора, мышьяка и других металлов в растворах пока еще не доказано; установленным является лишь существование свободных ионов групп, содержащих кроме перечисленных элементов еще и другие элементы. Это, однако, еще не доказывает, что таких свободных ионов, состоящих лишь из одного элемента, не существует вовсе, даже в небольшом количестве; но склонность к их образованию, очевидно, очень слаба. Элементами, не образующими ионов, являются, следовательно, главным образом, те, которые расположены в середине верхней части таблицы, так как у них вследствие их малых атомных объемов—особенно крепка связь электронов с атомным ядром, и если они и принимают новые электроны, то это происходит путем образования ими неполярных соединений, как, например, CH_4 . Другую крайность в этом отношении представляют элементы первых двух и последних двух вертикальных главных групп системы. Здесь мы встречаем весьма ярко выраженную склонность к образованию ионов, и число отданных и соответственно принятых на каждый атом электронов составляет для первой и седьмой групп всегда 1, для второй и шестой групп—всегда 2, в соответствии со сказанным на стр. 15.

Между этими двумя крайними группами расположен пояс элементов,—к нему следует причислить также элементы подгрупп всех вертикальных столбцов,—которые, хотя и обладают свойством принимать электрический заряд, однако, только в небольшой степени. Здесь диссоциация делается часто возможной только благодаря промежуточным реакциям, например, путем присоединения воды к металлу; таким образом возникают гидратизированные ионы, а затем из их растворов выкристаллизовываются и гидратизированные соли.



Не содержащие воды ионы этих элементов нам почти неизвестны или встречаются крайне редко. В результате слабой склонности к ионизации здесь часто наблюдается явление гидролиза.

3. Модификации элементов

Вещества, образованные из атомов только одного элемента могут, несмотря на это все же между собою различаться по своим свойствам; это различие может зависеть от двух причин. Одна из них может заключаться в том, что атомы в этих веществах слагаются по разному в молекулу, и тогда молекулярное строение одних частиц отличается от молекулярного строения других. Примерами такой аллотропии служат различные видоизменения углерода—алмаз и графит, ромбическая и моноклиническая формы серы, или белая и серая модификации олова. Мы будем называть такие модификации, которые отличаются друг от друга расположением атомов в молекуле, первичными модификациями, потому что природа их зависит от расположения их первичных частиц.

Наоборот, под вторичными модификациями мы будем подразумевать те, которые различаются взаимным расположением более крупных молекулярных групп. Это расположение может быть настолько несходным, что оно будет вызывать значительное расхождение в свойствах, хотя более мелкие частицы различных вторичных модификаций одного и того же основного вещества могут и быть вполне тождественными; это тождество может относиться не только к молекулам, но и к небольшим молекулярным группам, из которых построены более крупные. Вторичными модификациями являются, например, различные коллоидные формы одного и того же вещества, или неодина-

ковые электролитически осажденные формы металлов (компактные гладкие, блестящие слои, или явственные кристаллы, или порошкообразные осадки). В таких формах первичные продукты выделения, — одинаковые между собою, — соединены однако неодинаковым образом в более крупные группы.

Химический характер и физические свойства могут сильно различаться также и у вторичных модификаций. Но эти различия выражены еще резче у первичных модификаций; о них мы и будем сначала говорить.

Первичные модификации

Соотношение форм между собою. Устойчивость зданий, построенных из равного числа одинаковых, но по разному расположенных по отношению друг к другу камней, бывает неодинакова. Эта устойчивость зависит от того, насколько искусно сочетание камней противостоит земному притяжению. Сказанное относится также и к образованиям, сложным из атомов; только в этом случае изменение положения бывает обусловлено не притяжением земли, а иными взаимодействиями. Эти образования могут уступить этим взаимодействиям, но никогда не могут проявлять действие, противоположное этим силам, если они не получают энергии извне, совершенно так же, как груда камней не может сама собою сложиться в здание. Равным образом они никогда, если только они не подвергаются воздействию внешних сил, не могут претерпевать изменений, связанных с поглощением энергии. Поэтому, если в системе атомов происходит изменение без поступления энергии извне, то это изменение может быть лишь таким, которое сопровождается выделением энергии.

Это явление подтверждает второй основной закон термодинамики: „Энергия никогда не может самостоятельно переходить с более низкого на более высокий потенциал“¹⁾. Если бы при поступлении энергии извне произошло еще и такое изменение в системе атомов, которое со своей стороны выделяло бы теплоту, то это противоречило бы другому главному закону термодинамики. Действие и противодействие должны иметь противоположные знаки, а конечный эффект никогда не может привести к повышению общего количества энергии.

Поэтому, если под влиянием внешнего воздействия в химической системе происходит какое-либо изменение, то оно совершается именно в направлении этого воздействия, и притом таким образом, что бы данное воздействие по возможности ослаблялось. Давление вызывает уменьшение объема; при расширении, для обратного получения затрачиваемой на это расширение энергии, получается охлаждение и т. д. При всяком воздействии вещество как бы стремится уклониться от него, претерпевая такое изменение, которое уступает этому воздействию, но никогда не такое, которое бы его усиливало. Система стремится избежать воздействия, ослабить его. Этот закон природы называется „законом наименьшего принуждения“ (принцип Ле-Шателье).

Закон наименьшего принуждения служит надежным указателем для суждения о том, возможно ли существование той или иной модификации и переход одной из них в другую. Самостоятельный переход одной модификации в другую возможен только тогда, когда при таком переходе потенциальная энергия модификации уменьшается: наиболее стабильная модификация — та, которая беднее содержанием энергии чем другие. Но

¹⁾ Этот закон справедлив только для замкнутых систем и не может иметь (равно как и вытекающие из него выводы) универсального значения (Прим. ред):

переход формы, более бедной энергией, в более богатую, возможен только в том случае, если извне доставлена энергия в количестве большем, чем ее поглощается при превращении, или по меньшей мере в таком же количестве.

Выделение энергии может происходить разными путями. При химических процессах оно проявляется всегда, хотя бы частично, в форме тепловой энергии, т. е. образующееся более стабильное тело после превращения бывает теплее, чем первоначальное тело. Если мы затем приведем его к температуре первого (более низкой), то часть энергии утечет. Вследствие этого собственные колебания его структурных элементов станут слабее, чем прежде, потому что в этих колебаниях отражается, по крайней мере отчасти, энергия тела. Но, с другой стороны, собственные колебания молекул вызывают их отрыв из общей системы — и испарение. Поэтому при переходе в более стабильную форму, давление паров понижается. Способность вступать в реакцию также понижается: реакция, протекающая с выделением тепла, например, реакция горения, у более стабильной формы выделяет меньшее количество тепла, чем у формы, менее стабильной, потому что часть тепла, выделяемого при реакции, должна заместить то количество тепла, которое выдѣлилось при переходе менее стабильной формы в более стабильную. Количество тепла конечно не зависит от пути, по которому шла реакция.

Элемент лабильный + O = элемент O + m Кал.

Элемент стабильный = элемент лаб. — n Кал.

Элемент стабильный + O = элемент O + (m — n) Кал.

Из этого следует, что химическое вещество может перейти в иную модификацию без поступления энергии извне только в том случае, если этот процесс сопряжен с выделением тепла, с уменьшением упругости пара. Это относится не только к первичным, но также и к вторичным модификациям, которые превращаются, в результате, например, уменьшения поверхности, в образования более стабильные, труднее вступающие в реакцию. Такие переходы могут совершаться и произвольно, но большей частью происходят под влиянием какого-нибудь воздействия. При отсутствии такого воздействия, лабильные формы могут долгое время сохраняться без изменений. Например, многие металлы при обыкновенной температуре находятся в лабильном состоянии, и их переход в стабильные формы происходит с таким трудом, что эти стабильные формы были открыты лишь в последнее время.

Аллотропия. Свойство элементов образовывать различные первичные модифицированные формы называется аллотропией. Если кристаллы элементов состоят из многоатомных структурных элементов, то это условие благоприятствует образованию аллотропических модификаций. В этом случае различие может зависеть или от смещения во взаимном расположении атомов, как у ромбической и моноклинической серы (обе они построены из восьмиатомных молекулярных групп), или же различие может происходить от распада атомных групп на более мелкие части (деполимеризация), как например, у модификаций кислорода O₂ и O₃, а также у фосфора, мышьяка, селена и т. д. Одноатомным элементам, то есть благородным газам и истинным металлам, менее свойственны такие изменения связи, хотя и для них, в твердом состоянии, не исключена возможность превращений, так как и на самый кристалл следует смотреть, как на многоатомную молекулу (стр. 23), структурные элементы которой могут быть расположены по отношению друг к другу по-разному. И в самом деле различные модификации особенно часто наблюдаются у многоатомных металлоидов четвертой, пятой и шестой групп, и у таких

металлов, у которых сама неправильная форма кристаллов уже свидетельствует об их близости к неметаллам. Для неметаллов аллотропия была известна раньше, чем для металлов, потому что в первом случае она более бросается в глаза: внешний вид и химические свойства аллотропических модификаций весьма несходны (графит — алмаз, кислород — озон, красный и белый фосфор и др.).

При изучении переходов одной модификации в другую оказалось, что они могут происходить тремя различными способами. Или форма *b* переводится в форму *a* вследствие такого же процесса, в результате которого форма *a* переводится в *b*, например, через изменение температуры¹⁾, причем ниже определенной точки — т. наз. точки перехода, — одна из форм — стабильна, а выше этой точки стабильна другая. Такое превращение происходит, например, между ромбической и моноклинической серой и называется энантиотропией (т. е. взаимной превратимостью). Или же, при одном и том же агрегатном состоянии, при любой температуре превращается всегда только первая форма во вторую, но — не наоборот. Это свойство называется монотропией (односторонней превратимостью). Образцом ее являются формы кислорода: только O_3 может самостоятельно перейти в O_2 , но O_2 никогда самостоятельно не переходит в O_3 . Если же мы все-таки захотим произвести это превращение, которое не совершается самостоятельно, то мы должны прибегнуть в качестве вспомогательного средства к третьей форме, которая, со своей стороны, энантиотропна с первыми двумя. Для кислорода, например, мы пользуемся свободными атомами кислорода, которые образуются как из O_2 , так и из O_3 , и с другой стороны могут соединиться и в O_3 , и в O_2 . В других случаях тела бывают в твердом состоянии монотропными, а в жидком — энантиотропными, так что косвенным путем, при посредстве плавления, можно получить также и стабильную твердую форму.

Наконец, третий вид аллотропии есть динамический вид. В этом случае обе формы всегда встречаются вместе и обе стабильны по отношению друг к другу, но количество той и другой изменяется в зависимости от температуры. Количественное соотношение форм, например элем. $n \rightleftharpoons n$ элем., сдвигается вместе с температурой и конечно может при высокой и низкой температуре принять такой вид, что фактически налицо будет только одна форма. Форму аллотропную динамически представляет собою вероятно „красный“ фосфор, затем многие металлы она распространена шире, чем это предполагали ранее.

Аллотропия и плотность пара. — Если нам известна кривая плотности пара для данной модификации, то нам легко решить, соответствует ли данной кривой монотропия или энантиотропия. Если мы изобразим плотности пара какого либо тела при различных температурах в виде системы координат, где на оси ординат отложим плотность, а на оси абсцисс — температуру, то мы получим кривую, крутизна которой будет возрастать с повышением температуры. Например, плотность паров иода представится в виде такой кривой на рис. 24, стр. 64.

При 186° кривая достигает атмосферного давления. Она состоит из двух ветвей: нижняя соответствует твердому иоду, а верхняя — жидкому. Точка при $114,1^\circ$, где ветви сходятся, есть точка плавления²⁾ иода. В точке плавления плотности пара твердой формы и плотности пара жидкой формы — одинаковы; в этой точке обе формы одинаково стабильны. Пунктиром обозначены продолжения кривых, отчасти гипоте-

¹⁾ Такое же действие оказывает изменение давления.

²⁾ В широком смысле переход: твердое тело \rightleftharpoons жидкое тело — также есть аллотропное превращение. В точке плавления превращение совершается энантиотропно.

гические; пунктирное продолжение кривой плотности для жидкого иода влево и вниз означает (осуществимую) кривую плотности пара для переохлажденного жидкого иода, а пунктирное продолжение кривой твердого иода вправо и вверх показывает (неосуществимую в действительности) кривую плотности пара для перегретого твердого иода. Кривая, расположенная ниже, всегда соответствует стабильной форме; следовательно, переохлажденный жидкий иод может самостоятельно перейти в стабильный твердый иод, а перегретый твердый иод может перейти в стабильный жидкий. Впрочем до настоящего времени не доказано с достоверностью существование перегретых твердых тел при температуре, превышающей их точку плавления; это показано только для температуры, превышающей их точку перехода, и только в тех случаях, когда существует другая твердая форма с более высокой точкой плавления.

Энантиотропия. Перенесем эти соотношения на такой элемент, который наряду с жидкой формой встречается и в нескольких твердых, например на серу, и рассмотрим ее ромбическую и моноклиническую формы вместе с жидкой формой.

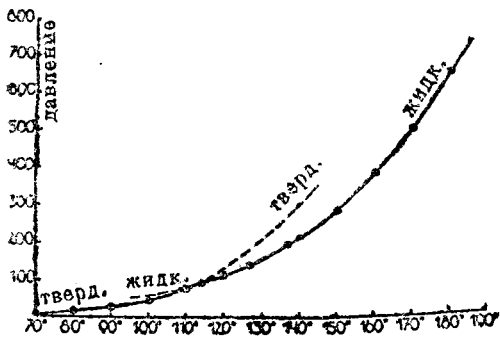


Рис. 24.

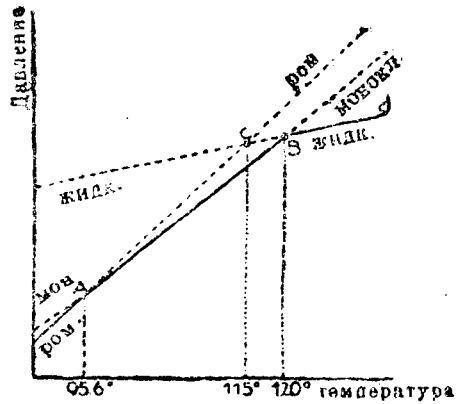


Рис. 25.

В схематическом виде ¹⁾ диаграмма для плотности пара при различной температуре у этих трех форм серы будет такова как на рис. 25.

Самые нижние части кривой, — непрерывные линии, — соответствуют форме, наиболее стойкой в данный момент. Таким образом, ниже 95,6° стабильнее всего — ромбическая сера, между 95,6° и 120° — моноклиническая, а выше 120° — жидкая. Пунктирные части кривой соответствуют лабильным состояниям этих трех форм: продолжение частей кривых вверх соответствует перегретым формам, а продолжение влево и вниз — переохлажденным. В точке пересечения двух кривых обе формы находятся в равновесии: при А ромбическая и моноклиническая сера, при В моноклиническая и жидкая, при С (перегретая) ромбическая и жидкая. Если постепенно охлаждать жидкую серу, которая первоначально соответствует состоянию точки *d*, то она может в точке В перейти в моноклиническую серу, но не в ромбическую, потому что кривая плотности пара для последней в этом случае лежит выше, чем для жидкой. Но при соответствующем охлаждении можно и в этот момент предотвратить выделение моноклинической серы, и жидкая сера может временно остаться в переохлажденном состоянии. Если такая сера выкри-

¹⁾ В действительности соотношения — сложнее, ср. стр. 89. Прекрасный пример энантиотропии для соединений см. у α - и β -кварца.

сталлизуется между точками В и С, то получается всегда моноклиническая сера, потому что кривая ее плотности пара в этом случае — ниже других. Если же температура серы — ниже точки С, то возможно выделение также и ромбической серы, плотность пара которой в этом случае хотя и больше, чем у моноклинической, но все-таки ниже, чем у жидкой. Но сера будет легко переходить в форму с наименьшей плотностью пара — в моноклиническую. Наконец, если температура переохлажденного расплавленного вещества опустится ниже $95,6^\circ$ тогда, наоборот, моноклиническая форма может образоваться только временно, самой же стабильной формой в этом случае является ромбическая. Ровно при $95,6^\circ$ плотности пара для ромбической и моноклинической форм одинаковы, следовательно и устойчивости их тоже одинаковы. При повышении температуры смесь обеих форм всегда превращается в моноклиническую серу, а при понижении температуры — всегда в ромбическую, $95,6^\circ$ есть точка перехода обеих этих форм. Точки же перехода обеих твердых форм в жидкую серу, или точки плавления, лежат выше: при 115 и 120° .

Итак — существенно, что точка перехода для обеих форм одинакового агрегатного состояния лежит при такой температуре, которая ниже точки плавления или точки перехода для двух форм различного агрегатного состояния. Это — необходимое условие для энантиотропии.

Монотропия. Из сказанного само собою вытекает необходимое условие для монотропии. Условие состоит в том, чтобы точка перехода двух твердых форм друг в друга находилась выше той температуры, при которой они переходят в иное агрегатное состояние. Соотношения слагаются так, как показывает рисунок 26: *a* и *b* — две твердые формы, *c* — жидкая. Обе кривые для твердых форм пересекаются с кривой для жидкой формы: это — точка плавления. Но точка пересечения обеих кривых, *a* и *b*, лежит выше кривой *c*, следовательно выше точки плавления той и другой формы, и так как перегретые твердые тела не образуются в тех случаях, когда наиболее стабильной формой является жидкая, то из этого вытекает, что точка пересечения для *a* и *b* может быть достигнута только при условии, что тело сначала придет в расплавленное состояние. Но если расплавленное тело охладить, то оно, при переохлаждении до *c* легко может при кристаллизации сначала образовать вещество лежащее ниже *a*, которое впрочем в свою очередь — лабильно и подвержено дальнейшему превращению в *b*. Такая же последовательность получается, если взять в качестве третьей формы вещество не в расплавленном, а в парообразном состоянии. Из переохлажденного пара можно выделить лабильную форму. Во многих случаях это превращение совершается так, что *b* представляет собою полимер *a*, тогда при переходе *b* в парообразное состояние совершается деполимеризация, а при затвердении паров полимеризация наступает не сразу.

Долгое время считали, что фосфор является примером монотропии, потому что белый фосфор постепенно переходит в красный и потому что

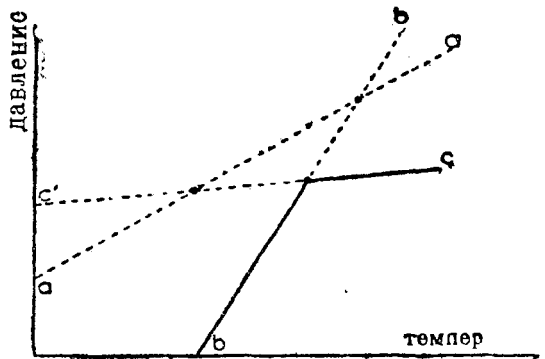
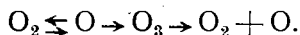


Рис. 26.

нельзя, минуя парообразную форму, перевести красный фосфор в белый (ср. стр. 97).

Комбинация монотропии и энантиотропии. Если несколько расширить понятие аллотропии, то под него можно также подвести полимеризацию и деполимеризацию элементов. При достаточном повышении температуры или под влиянием электрического разряда деполимеризация наблюдается у всех молекул элементов, образованных из многих атомов, а затем, вновь наступающая полимеризация может или привести обратно к первоначальной молекуле, или же дать третью комбинацию атомов, стабильность которой будет иной. Примером служит кислород:



Аллотропия $\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}_3$ отличается от описанных ранее тем, что она протекает не прямо, а через промежуточное звено — свободные атомы кислорода. Поэтому аллотропное превращение складывается из двух отдельных реакций и понимание их предполагает знание каждой из этих реакций. Первая реакция есть образование свободных атомов кислорода из O_2 . Эта реакция совершается только с поглощением энергии (тепла). С другой стороны, процесс соединения атомов кислорода в молекулы сопровождается отдачей энергии (тепла); образование O_2 из O есть реакция экзотермическая, а образование O из O_2 — реакция эндотермическая. Если мы сошлемся на правило наименьшего принуждения, то нам станет ясно, что высокая температура благоприятствует образованию свободных атомов, потому что, если для этого образования затрачивается тепло, то искусственное снабжение этим теплом должно содействовать этому процессу. Так как количество энергии, присущее O_2 , при переходе в 2O должно увеличиться, то на основании второго основного закона термодинамики это может произойти только в том случае, когда среда может снабдить O_2 энергией, то есть, когда она теплее, чем O_2 . Иными словами, O_2 должен быть нагрет, чтобы превратиться в O .

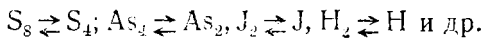
При отщеплении O из O_3 соотношение бывает обратным. Эта реакция — экзотермична, она протекает с отдачей тепла во внешнюю среду. Поэтому, чем холоднее среда, тем легче произойдет отдача тепла. Чем среда теплее, тем озон должен быть стабильнее. Эндотермические тела должны делаться стабильными при повышении температуры, а экзотермические — при ее понижении. Во многих случаях так и бывает, но применение этого правила требует большой осторожности, потому что термический характер реакций при данной температуре может измениться и даже стать противоположным, а также потому, что применение этого правила может становиться ненадежным вследствие влияния иных факторов, описание которых можно найти в руководствах по физической химии.

В вышеописанном случае переход молекул кислорода через область высокой температуры благоприятствует образованию озона уже потому, что этот переход облегчает образование безусловно необходимого атомного кислорода. Но при высокой температуре не только O_2 , а также и O_3 , распадаются на свободные кислородные атомы, которые могут вновь соединиться в O_2 , и если мы желаем сохранить значительные количества O_3 , то должны сделать его настолько инертным, чтобы распад его замедлился. Этого удастся достигнуть, если изъять образовавшийся озон как можно скорее из области высокой температуры. Правда, при низкой температуре равновесие менее благоприятно для существования озона, но скорость превращения в стабильную форму замедляется, так как прибавляется фактор инертности (замедление реакции). Хотя при низкой температуре возможно сохранять на продолжительное время только менее концентрированный озон, но временно он может быть и более кон-

центрированным, чем при средней температуре. Поэтому мы должны стремиться провести образовавшийся при нагревании озон, как можно скорее через тот интервал температуры, при котором равновесие $O_2 \rightleftharpoons O_3$ уже сильно сдвигается влево, и в пределах которого установление этого равновесия протекает с значительной скоростью, несмотря на то, что оно еще не сдвинуто окончательно влево. Так как при очень высокой температуре расщепление молекул озона на атомы кислорода вновь усиливается, то температурно-количественная диаграмма для трех форм кислорода схематически будет иметь вид, представленный на рис. 27.

Существенно, что аллотропия кислорода не может быть изображена при помощи только одного положения равновесия, но при помощи двух, поставленных рядом или наложенных друг на друга, из чего вытекает, что определенной точки перехода — не существует: обе формы на большом протяжении постоянны одновременно, причем относительное количество той и другой формы изменяется в зависимости от температуры, давления и длительности реакции ¹⁾. Подробно об образовании озона см. на стр. 85.

Динамическая аллотропия. Последний возможный вид аллотропии состоит в том, что две формы, без посредства третьего члена — стабильны рядом друг с другом в большом интервале, но в относительных количествах, зависящих от температуры и давления. Примерами служат жидкие и газообразные системы:



Эти превращения коренным образом отличаются от описанного выше аллотропического равновесия при энантиотропии и монотропии: в этом случае нет определенной точки перехода, но обе формы постоянны — одна наряду с другой, — на большом интервале. Но одновременное существование этих форм ограничено тем, что слагаемые равновесия, при одном и том же давлении и температуре, не могут находиться рядом в любом количестве; их относительные количества совершенно определены, и эти количества, постоянные для данного давления и для данной температуры, должны измениться при изменении давления или температуры. Мы имеем динамическую аллотропию в том случае, когда общая система однофазна, т. е. когда она или газообразна, или представляет собою однородную жидкость, или образует гомогенный твердый раствор; но динамической аллотропии — нет, когда обе аллотропные формы не образуют гомогенной смеси.

При такой аллотропии положение равновесия подчиняется закону действующих масс, как показывает пример $J_2 \rightleftharpoons 2J$:

Приблизительно при 1110° и при атмосферном давлении 50% молекул иода расщепляются на атомы. Колебания тепловых лучей достаточно сильны, чтобы разорвать молекулы, а с другой стороны химическое притяжение атомов достаточно сильно для того, чтобы соединить их в молекулы.

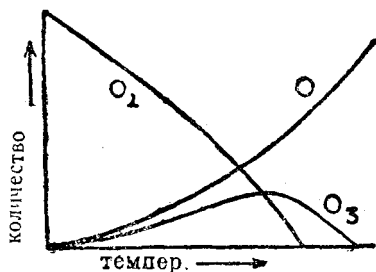


Рис. 27.

¹⁾ Образование озона при низкой температуре можно также подвести под правило реакций, протекающих несколькими ступенями: вещество встречается в трех формах, *a*, *b* и *c*, причем в *a* содержится наибольшее количество энергии, а *b* — наименьшее. Тогда *a* может с выделением энергии перейти как в *b*, так и в *c*. По очень распространенному правилу (О с т в а л ь д), отдача энергии веществом *a* всегда совершается с т у п е н я м и: сначала образуется лабильная форма *b*, и лишь затем стабильная форма *c*, но *a* не превращается прямо в *c*. Конечно, продолжительность существования *b* может при этом быть весьма малой.

кулы. Если мы поместим в замкнутое пространство при 1110° только недиссоциированные молекулы, часть их будет расщеплена теплом; если при той же температуре поместить в сосуд только диссоциированные атомы, часть их соединится в молекулы вследствие химического притяжения. Если мы имеем в сосуде одновременно расщепленные и нерасщепленные молекулы, то всегда часть расщепленных будет соединяться, а часть нерасщепленных расщепляться. Чем больше будет число расщепленных молекул, тем большее число их будет соединяться в молекулы в единицу времени; чем больше имеется нерасщепленных молекул, тем большее число их будет расщепляться в единицу времени. Равновесие установится тогда, когда в единицу времени будет расщепляться столько же молекул, сколько их в то же время будет образовываться вновь из атомов. Если в сосуд, в котором установилось равновесие, ввести еще нерасщепленные молекулы, они начнут расщепляться; если, наоборот, ввести избыток свободных атомов, они будут соединяться, и эти изменения прекратятся только тогда, когда восстановится первоначальное соотношение между расщепленными и нерасщепленными молекулами. Следовательно это отношение—постоянно. Отсюда следует правило, по которому, при постоянном давлении и при постоянной температуре, отношение произведения из чисел атомов, происшедших от расщепления, к числу нерасщепленных молекул—постоянно. В описанном случае мы имеем:

$$\frac{J \times J}{J_2} = \text{const.}$$

Если пары иода, находящиеся в равновесии, подвергнуть сжатию при 1110° , то свободные атомы иода сблизятся. Поэтому они будут встречаться чаще на своем пути по пространству, наполненному газом, и их соединение в иодные молекулы облегчится. Но сближение вследствие сжатия не окажет никакого влияния на распад уже образовавшихся молекул иода; так как температура остается постоянной, этот распад будет совершаться с прежней скоростью. Итак частное скорости переместится в пользу реакции соединения: диссоциация будет подавлена.

Если нагревать массу газа при неизменном давлении, то движение атомов и молекул ускорится. От этого встречи атомов участятся, то есть облегчится усиленное образование молекул, но и колебания атомов в молекуле, которые стремятся разорвать эту связь, усилятся в еще большей мере. Итог этих противоположных действий будет в пользу дальнейшего расщепления: повышение температуры передвигает равновесие в сторону продуктов распада.

Те случаи, когда изменение температуры тотчас же отзывается на равновесии, как у паров иода, в прежнее время не связывались с понятием об аллотропии. Но в других случаях, особенно для растворов как жидких (модификации расплавленной серы, ср. стр. 90), так особенно для твердых (так называемый „красный“ фосфор, состоящий из смеси белого и металлического, ср. стр. 99), равновесие устанавливается значительно медленнее, и поэтому аллотропия резко бросалась в глаза. Равновесие для жидких или твердых форм, полученных при комнатной температуре, нередко может сохраняться в течение некоторого времени, иногда даже очень долго; эти формы легко принять за особые „модификации“, хотя в действительности они представляют собою только смесь из двух, уже известных, модификаций.

Изменение агрегатного состояния, как явление энантиотропии. Если мы еще более расширим понятие об аллотропии, мы сможем назвать также и различные агрегатные состояния одного и того же элемента аллотропическими модификациями. Правда, это не соответствует общепринятому в химии языку, но логически это было бы до известной степени правильно. При плавлении и затвердевании изменение формы—энантиотропно и вполне соответствует переходу ромбической

и моноклинической серы друг в друга. При точке плавления плотности паров твердого тела и жидкости совершенно равны. Расплавленные или твердые тела возникают или исчезают при переходе температуры вверх или вниз от вполне определенной точки, совершенно так же, как это происходит у моноклинической и ромбической серы.

При точке кипения жидкости или твердого тела (точка сублимации) плотность паров равна плотности находящейся над ними атмосферы. Если повысить давление, то для преодоления его, то есть для своего кипения, жидкость должна быть нагрета сильнее для того, чтобы ее пары непрерывно могли смещать перед собою находящуюся над ними атмосферу, тогда как ниже точки кипения пары могут проникать в атмосферу только путем диффузии. А так как диффузия происходит медленно, то скорость испарения ниже точки кипения — значительно меньше, чем скорость испарения при точке кипения. Поэтому зависимость равновесия между жидкой и газообразной фазой или между твердой и газообразной от давления явственнее, чем зависимость такого равновесия для двух не-газообразных фаз. Но и эти фазы подвержены такой же зависимости, о чем можно найти подробные сведения в учебниках физической химии. Упомянем только, что эта зависимость от давления, например для точки плавления, также подчиняется закону наименьшего принуждения. Если объем тела в твердом состоянии больше, чем в расплавленном (например, висмут или лед), то давление понижает точку плавления, оно до известной степени препятствует затвердеванию, потому что при образовании твердого тела давление еще более увеличилось бы. Наоборот, если объем твердого тела — меньше, чем расплавленного, как это бывает обыкновенно, то точка плавления повышается при давлении, потому что уменьшение объема при застывании есть уступка давлению.

Коллоидные формы элементов

Для графита, фосфора и др. мы познакомились со вторичными модификациями, которые на подобие кристаллов слагаются из ориентированных первичных частиц. Нет безусловной необходимости в том, чтобы кристаллическое строение первичной формы было ясно; в обширной группе коллоидных веществ мы видим особенно много примеров, когда закономерное расположение атомов совершенно незаметно. Впрочем это аморфное строение не является основным условием для коллоидального состояния. Мало того, мы знаем коллоиды несомненно кристаллической структуры, напр. некоторые формы белковых веществ, и даже кристаллические коллоидные металлы (серебро).

Подробное изложение химии коллоидов, которая развилась за последние десятилетия в обширную самостоятельную отрасль науки, выходит за пределы этой книги. Но явления коллоидной химии настолько обуславливают свойства многих соединений, что мы в дальнейшем вкратце изложим те основные черты, без знания которых нельзя понять свойства и поведение многих неорганических веществ.

Общие сведения о коллоидном состоянии. Характерная черта коллоидного состояния заключается в том, что вещество или уже находится как бы в размельченном виде, причем частицы его отделены одна от другой индифферентной, дисперсионной средой, или же состояние такой раздробленности легко достигается (пептизация) при обработке твердого вещества дисперсионным средством (растворителем). Однако мы не можем рассматривать газообразное состояние или раствор кристаллоида как коллоидное состояние, хотя оба они удовлетворяют приведенным условиям, потому что в обоих этих состояниях отсутствует

еще одно условие — возможность нового соединения частиц между собою без значительного перемещения растворителя (коагуляция, пектизация). Характерная форма для коллоидального состояния есть коллоидальный раствор, и нерастворенные тела могут лишь тогда называться (предположительно) коллоидами, когда им свойственно переходить в коллоидный раствор или когда они из него произошли. Итак, существенную роль для коллоидального состояния играет двухфазный характер вещества или его склонность к двухфазности; чаще всего двухфазная коллоидальная система бывает полутвердой — полужидкой и носит не совсем правильное название коллоидального раствора.

Коллоидальный раствор есть нечто среднее между истинным раствором и суспензией. В нем находятся заряженные электрически частицы, которые гораздо крупнее ионов обыкновенных растворов электролитов; коллоидный характер обуславливается:

1. значительными размерами взвешенных (растворенных) частиц,
2. их электрическим зарядом.

Вследствие своих значительных размеров, коллоидально „растворенные“ частицы не могут проскальзывать через очень малые отверстия. Отсюда вытекает их неспособность диффундировать через мелко-пористые перепонки или студни; это обстоятельство считал характерною для них чертой еще основатель химии коллоидов, Грэм. Степень различия между „коллоидами“ и „кристаллоидами“, основанная на неспособности первых диффундировать через пористые перепонки, зависит конечно от величины пор перепонки и от размеров частиц коллоида. Величина частиц у типичных коллоидов колеблется между $1/10000$ и $1/1000$ мм, тогда как частицы кристаллоидов мельче приблизительно в тысячу раз. Коллоидные частицы, размеры которых соответствуют указанным нами пределам и находятся во взвешенном состоянии, не подчиняются закону тяготения, то есть, они не осаждаются, как настоящие суспензии, но движутся, благодаря присущей им тепловой энергии, которая носит их по всем направлениям, подобно молекулам газа. Однако они редко соединяются на своем пути, потому что взаимно отталкиваются, вследствие своего одноименного электрического заряда. Но это отталкивание происходит только при сильном сближении частиц, и для нашего суждения о пути,ходимом частицами, оно имеет гораздо меньшее значение, чем движение, вызываемое тепловыми колебаниями. Частицы около $2/10000$ мм уже видимы в ультра-микроскоп; мы можем наблюдать с помощью этого прибора их непрерывное, безостановочное (броуновское) движение по путям, которые определяются тепловой энергией и взаимным отталкиванием, но почти не зависят от поступления энергии извне, например от световых лучей или от течения. Броуновское движение тем сильнее, чем мельче частицы. Оно не прекращается, пока существует коллоидальный раствор: его наблюдали годами на одних и тех же объектах. Если частицы путем слияния достигнут размеров в $1/1000$ мм, то движение крайне замедляется: на этом пределе утрачивается коллоидный характер раствора, который начинает осаждаться, застывает, или же, при жидких суспензиях (эмульсиях) образует масляобразные капли.

Частицы, находящиеся в броуновском движении, подчинены закону Бойля, подобно молекулам газа. Это особенно ясно в так называемом „равновесии осаждения“ коллоидальных растворов. Подобно тому, как газы испытывают с одной стороны действие земного притяжения и с другой отталкивательное действие тепловых колебаний, чем и обуславливается соотношение их давления и объема, так тем же силам подчинены и коллоидные частицы раствора. Газы земной атмосферы — плотнее в своих нижних слоях вследствие притяжения земли, а вследствие собственных колебаний

молекул эти газы разрежаются в верхних слоях атмосферы. Совершенно таким же образом и в точности по тем же самым числовым законам и коллоидальные растворы осаждаются вследствие земного притяжения, причем нет необходимости, чтобы осадившиеся частицы соприкасались между собою; но плотность осаждения уменьшается по мере удаления от дна (Перрен, „Атомы“).

В коллоидальных растворах повторяются свойства истинного раствора, состоящие в том, что растворенные частицы ведут себя так, как будто бы они находились в данном объеме растворителя в газообразной форме. Поэтому в коллоидальных растворах происходят такие же явления осмоса и диффузии, как и в истинных растворах, но осмотическое давление их — слабо, потому что частицы — велики и, следовательно, число частиц — мало.

Крупные частицы коллоидальных растворов могут представлять собою истинные отдельные молекулы (гемоглобин), но большей частью они состоят из агрегатов отдельных молекул (коллоидные частицы), размеры которых могут быть весьма неодинаковы, даже в одном и том же растворе. Зидентофф и Жигмонди называют частицы, уже невидимые в микроскоп, ультрамикронами, частицы, различаемые в ультрамикроскоп — субмикронами, а те, которые уже нельзя различить даже с помощью ультрамикроскопа — амикронами. Размеры отдельных частиц, поскольку их можно сделать видимыми, определяют следующим образом: устанавливают их число в определенном объеме, и затем определяют их общий вес в кратном этого объема.

Дальнейшая характерная черта коллоидально взвешенных частиц, кроме их крупных размеров, — это их электрический заряд. Он устраняет или затрудняет их взаимное соприкосновение, вследствие чего частицы остаются раздельными. По той же причине частицы, под влиянием электрического тока устремляются к электродам, одни — к аноду, другие — к катоду, подобно настоящим ионам. Если уничтожить их заряд, то они перестанут отталкиваться и, встретившись на своих путях, останутся соединенными: вещество из раствора осаждается, выпадает хлопьями, свертывается или образует студень; из „золя“ (т. е. из коллоидального раствора) образуется „гель“ (т. е. продукт свертывания, „коагуляция“). Заряд можно устранить или прямо, посредством электрического тока, причем вещество из раствора выпадает у электродов, или же той же цели можно достигнуть путем прибавления электролитов (солей, кислот, оснований); при этом ультрамикроны адсорбируют ионы электролита противоположного заряда, чем парализуется их собственный заряд. Каждый ультрамикрон несет более одного электрического заряда, но меньшее число, чем он нес бы, если бы каждая из его первичных частиц функционировала в качестве иона. Итак, коллоидальные растворы повидимому не подчинены закону Фарадея. Количество электричества в 96 500 кулонов, достаточное для выделения из ионного раствора одного грамм-эквивалента вещества, осаждает из коллоидных растворов в несколько раз большее количество (напр. 6—8 гр.-экв.) содержащегося в растворе вещества. Строение коллоидально растворенных частиц — сложно; в качестве вторичных частиц они состоят из многих первичных частиц, и предположить их эквивалентность — нельзя, но во всяком случае она меньше, чем у суммы отдельных ионов, из которых образованы частицы. Такие ультрамикроны, которые несут несколько зарядов, можно разрядить частично, если прибавить соответственно недостаточное количество электролита. Но свертывание (коагуляция) происходит и при неполном разряде, например в том случае, если мы противопоставим частицам ток, напряжение которого на 0,03 V слабее, чем этого требовалось бы для достижения „изоэлектрической точки“ (Гарди). Изоэлектрическую точку легко уловить по тому, что частицы

перестают устремляться к электродам; но конечно броуновское движение, видимое выражение их тепловых колебаний, остается и при изоэлектрической точке прежним.

Как мы уже упомянули, коллоидальные растворы осаждаются при прибавлении растворов электролитов. Чем больше зарядов имеется в прибавляемом ионе электролита, тем сильнее его осаждающее действие на коллоидальный раствор. Очевидно само собою, что для отрицательных коллоидов мерилом является валентность прибавляемых катионов, а для положительных коллоидов — валентность анионов. Так, например, в определенном растворе (отрицательного) коллоидального сернистого мышьяка одинаковое осаждающее действие оказывают

	Na^+Cl	$\text{Ca}^{++}\text{Cl}_2$	$\text{Al}^{+++}\text{Cl}_3$
в количестве миллимолей	51,0	0,65	0,09

(Picton и Linder, J. Chem. Soc. 67, 63 [1895]). Но так как и самые коллоиды имеют заряд, то один коллоидный раствор можно осаждасть при помощи другого, если частицы обоих растворов несут противоположные заряды.

Причина электрического заряда частиц повидимому двоякая. Во первых, разность потенциалов возникает вообще там, где две различные фазы приходят в соприкосновение („электрический двойной слой“ Гельмгольца; см. учебник электрохимии); при этом положительный заряд всегда приходится на долю того элемента, диэлектрическая постоянная которого выше (Соеһп). Во вторых, относительно огромная поверхность вещества, в коллоидальной форме распределенного в дисперсионной среде, допускает развитие значительных адсорбционных сил, действие которых распространяется и на находящиеся в растворе ионы. Но ионы несут электрический заряд и благодаря присоединению складывают свой заряд с зарядом ультрамикронв. Посредством перевода твердого тела в частично ионизированное состояние можно даже заставить всю его массу участвовать в заряде, конечно одноименном, так что отдельные частицы будут отталкиваться и перейдут в раствор в коллоидальной форме. Это явление называют „пептизацией“ тела. Для пептизации достаточно прибавления очень малого количества постороннего электролита; например, при помощи одного гр.-экв. гидрата окиси калия можно перевести 200 гр.-эквивалентов оловянной кислоты в коллоидальный раствор. Этот процесс можно представить себе так: едкое кали переводит эквивалентную часть оловянной кислоты в станнат, K_2SnO_3 . Вторичное соединение, состоящее из многих молекул оловянной кислоты $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_x$, адсорбирует только одну молекулу станната: получается $[(\text{H}_2\text{SnO}_3)_x \cdot \text{SnO}_3 \cdot \text{K}_2]$. Затем это вещество диссоциирует на $[(\text{H}_2\text{SnO}_3)_x \cdot \text{SnO}_3]^{++}$ и 2 K^+ . При таком взгляде объясняется осаждаемость подобных коллоидов эквивалентными количествами солей различных тяжелых металлов: они вместе образуют труднорастворимые соли; действительно, осажденный коллоид обыкновенно „увлекает за собою“ осаждающее вещество. Это объясняет, почему такие растворы должны обнаруживать осмотическое давление и электропроводность: сравнительно крупные ультрамикроны, вследствие адсорбции одного иона, сами приобретают свойства ионов. Однако нет безусловной необходимости прибегать к этой теории адсорбции, чтобы объяснить пептизацию. Причину ее, вместе с Кольшюттером и Фрейем (Z. Elektroch. 22, 158 [1918]), можно объяснить и следующим образом: мы рассматриваем одно ядро геля, как гигантскую молекулу, построенную из многих отдельных молекул; при диссоциации одной из этих отдельных молекул один из ее ионов остается в связи с остальными молекулами и сообщает

всему комплексу электрический заряд, нужный для коллоидального разделения частиц.

Гель может пептизироваться только в том случае, если в нем уже предварительно имеется тонкое разделение частиц, разделение на ультрамикроны. Обыкновенно это условие осуществляется в присутствии значительного количества воды, и после насильственного удаления ее гель утрачивает способность пептизироваться. Возможно, что отдельные частицы бывают охвачены водным покровом и таким образом сохраняют самостоятельность. Во многих случаях можно доказать, что при свертывании таких способных к пептизации гелей, число отдельных частиц остается неизменным; они только сближаются теснее и поэтому утрачивают подвижность по отношению друг к другу. В таких случаях можно говорить о твердых коллоидах, но их коллоидальный характер обнаруживается только при их переходе в раствор. Получая заряд вследствие адсорбции ионов, они приобретают те силы, которые отталкивают одну частицу от другой.

Коллоиды, которые можно поочередно переводить из состояния геля в состояние золя и — наоборот, называются обратимыми (resolubel), те же, превращение которых в обратном смысле не удастся, не обратимыми (irresolubel). К первым относятся коллоиды, способные к пептизации, но есть и такие, которые сначала набухают без прибавления пептизирующего вещества, только от одного прибавления жидкости, а затем утрачивают связность и дают раствор (клей, гумми, желатина); когда коллоиды находятся в близком сродстве с растворителем (белковые вещества, крахмал, также кремневая и оловянная кислоты), их золи называют лиофильными. К необратимым коллоидам относятся часто коллоидные металлы; довольно часто необратимые золи — лиофобны, т. е. растворенные вещества мало сродны растворителям (коллоидные элементы, многие окислы, гидроокиси, сульфиды). Можно превратить необратимые коллоиды в обратимые, если прибавить в их раствор некоторое количество (часто весьма малое) обратимого коллоида. Этот прибавленный „защитный“ коллоид препятствует прямому соединению частиц необратимого коллоида; он как бы одевает их кожицей, которая совершенно отделяет их от внешней среды. Тогда на защищенные коллоиды целиком переходят реакции защитного коллоида — их внешней оболочки. Если вследствие испарения образуется гель, его можно вполне возвратить к первоначальному состоянию, вновь заставив защитную оболочку набухнуть. Поэтому в качестве защитных коллоидов пригодны главным образом набухающие вещества; притом сами они значительно труднее осаждаются под действием электролитов, чем вещества не набухающие. Например, для определенного раствора золота защитная способность нижеследующих веществ была такова:

	Желатина	Казеин	Гуммиарабик	Маслянокислый натрий	Декстрин
ок.	200	100	5	2	0,1
	Крахмал		колл. $\text{Si}(\text{OH})_4$ или $\text{Sn}(\text{OH})_4$		
	0,04		0		

Изменение температуры влияет на постоянство коллоида весьма различно. Часто при нагревании устойчивость золя уменьшается (свертывание белка при нагревании), иногда же наоборот, нагревание чрезвычайно содействует устойчивости (клей растворяется только при нагревании); иногда же нагревание влияет вообще слабо (чисто коллоидные металлы). Но при вымораживании коллоидальных растворов большею частью выделяется гель, потому что при вымораживании количество растворителя

уменьшается, раствор концентрируется, а следовательно расстояние между частицами становится меньше: вымораживание действует подобно высушиванию. Вымороженные гели часто бывают необратимыми (металлы), но нередко они — обратимы, особенно в присутствии защитного коллоида. Тепловое изменение при свертывании или при растворении большей частью незначительно.

По Фрейндлиху жидкость является дисперсионною средою, как для состояния золя, так и для состояния геля. Но в геле твердые частицы дисперсной фазы уже не могут свободно двигаться и бывают более или менее прочно связаны. Броуновское движение уже незаметно, и весь гель становится эластически твердым, представляя собою студень, тогда как золь обладает в большей или меньшей мере свойствами жидкости. Поэтому переход из состояния геля в состояние золя может быть вызван даже механическим воздействием. Например, если прибавить к концентрированному 5%-ному золю Fe_2O_3 небольшое количество NaCl , раствор застынет в тестообразный гель, который затем от простого потряхивания опять превращается в жидкость, а потом, при спокойном стоянии, неизменно вновь застывает в гель. У других зольей (Al_2O_3 , V_2O_5) то же самое происходит и без добавления электролита. Этот процесс называется гиксотропией (см. напр. Freundlich, Ber. 61, 2219 [1928]).

Весьма характерны оптические свойства коллоидальных растворов. Если ультрамикроны очень мелки, растворы пропускают свет так же, как растворы электролитов, они „оптически пусты“. Но если частицы крупны, то направленный параллельно пучек световых лучей претерпевает рассеивание при прохождении через раствор; пучек распространяется конусообразно будучи линейно поляризован (явление Тиндаля). Этот конус легко заметен и прямо указывает на коллоидальный характер раствора. Растворы с мелкими частицами вполне прозрачны, растворы с крупными частицами опалесцируют и даже могут быть на падающем свете очень мутными, почти непрозрачными, тогда как в проходящем свете они представляются невооруженному глазу совсем прозрачными. Также и окраска таких растворов в падающем и в проходящем свете — неодинакова. Окраска не всегда совпадает с цветом затвердевших отдельных частиц. Если ультрамикроны очень мелки и бесцветны, то и раствор представляется бесцветным, но при большом размере частиц появляется так называемая „окраска мутных сред“ (желтая, бурая, голубоватая), даже в том случае если отдельные частицы бесцветны. Но если они имеют собственную окраску, то в проходящем свете раствор бывает окрашен приблизительно в дополнительный цвет к той окраске тела, которую мы наблюдаем в падающем свете. В некоторых случаях, особенно у коллоидальных металлов, собственная окраска может зависеть от размеров и строения отдельных частиц (см. ниже о золоте).

При беглом осмотре коллоидальные вещества почти всегда производят впечатление аморфных тел. Однако давно уже было известно, что и кристаллические вещества могут давать коллоидальные растворы, например, растворы кристаллического белка обнаруживают вполне коллоидный характер. При помощи анализа лучами Рентгена Дебай и Шеррер показали, что атомы в частицах коллоидальных растворов серебра имеют такое же расположение, как в макроскопическом кристалле серебра. Кристаллический характер имеют также частицы зольей окиси меди, пятиокиси ванадия, окиси железа и т. д. Также крахмал и другие ясно выраженные коллоиды имеют определенно ориентированное строение, подобно кристаллам, так что распространенное прежде мнение, что первичные частицы коллоидов — неориентированы, неверно. Отсутствие ориентации может обнаружиться лишь при образовании вто-

ричных частиц из первичных. Таким образом мельчайшие элементы ориентированы, а соединение их происходит часто без ориентации. Впрочем по рентгеновским диаграммам у не черезчур старых золей Al_2O_3 , ThO_2 и ZrO_2 , также у серы и у трехсернистого мышьяка нельзя заметить никакой ориентации и в первичных частицах.

Коллоидальные элементы. Коллоидальные элементы представляют особый интерес потому, что у них химические соотношения наименее сложны. Число известных нам коллоидных неметаллов — незначительно, но мы знаем многие металлы в коллоидальной форме. Но конечно в водном растворе, в виде „гидрозолей“ существуют только такие коллоидные металлы, которые не оказывают химического действия на воду; в органических же растворителях, в качестве „органозолей“, все металлы можно иметь в коллоидальном состоянии.

Для получения металлов в коллоидальном состоянии существуют два принципиально различных приема. Первый состоит в распылении компактных металлов, а второй — в восстановлении металлических соединений, которое нужно вести так, чтобы образование компактного металла было затруднено.

Распыления можно достигнуть 1) посредством испарения, 2) распылением электрическим путем, 3) при помощи световой энергии. Последний метод мало применим на практике, однако интересно, что некоторые компактные металлы (Ag, Cu, Pb, Sn, но не Au и Al) под действием кварцевой лампы, будучи покрыты растворителем, уже через несколько минут отделяют от себя в раствор явственно заметные коллоидальные частицы (Svedberg, Koll. Z. 6, 129 [1910]). Важнее — метод испарения, которое конечно протекает при высокой температуре и бывает особенно наглядным в присутствии раскаленной жидкой дисперсионной среды. Тогда получается так называемый пирозоль. Например, если погрузить цинк в расплавленный хлористый цинк, или кадмий — в хлористый кадмий, или свинец — в хлористый свинец, то эти металлы выделяют окрашенный туман, который распространяется в форме как бы потока лавы; интенсивность потока зависит от увеличения плотности пара при повышении температуры. На стр. 152 будет изложено, насколько такое образование коллоидальных паров в сплавах электролитов служит помехою электрохимическому выделению металлов из огненного-жидких сред. После охлаждения и застывания сплава, металл, разделенный на мельчайшие частицы, остается в нем изолированным и часто сообщает сплаву окраску коллоидальных растворов. Это очень хорошо видно на так называемых рубиновых стеклах, которые получают при обработке меди, серебра и особенно золота расплавленным свинцовым или баритовым стеклом. Если медленно охладить такой плав золото-рубинового стекла, то он оказывается пронизанным бесчисленными ультрамикронами золота и имеет характерную рубиновую окраску, которая иногда также свойственна водным коллоидальным растворам золота в проходящем свете. Но если произвести охлаждение быстро, застывшее стекло бывает бесцветным; оно принимает красный цвет, если его затем осторожно вновь нагреть. Этим пирозолям близко родственны: окрашенная каменная соль, которую получают при действии паров натрия на нагретый хлористый натрий; далее ультрамарин, который вероятно содержит голубую коллоидальную серу; затем растворы серы в расплавленном SO_2 , которые прежде считались, вследствие их окраски (голубой или бурой), за особые соединения, напр. за S_2O_3 ; могут быть так же голубые растворы щелочных металлов в жидком аммиаке и т. д.

При распылении металлов посредством электрической дуги (Bredig, Z. Elektroch. 4, 514 [1898]) можно получать золи в холодных

растворителях; высокая температура при этом лишь частично влияет на самый процесс. Если сделать электроды из благородных металлов и получить между ними под водой дугу переменного тока, то вода через самое короткое время наполняется коллоидальными частицами. Неблагородные металлы можно коллоидизировать этим же приемом, если взять вместо воды дисперсионную среду, которая с ними не реагирует. Таким образом под этиловым эфиром получают коллоидальные растворы даже щелочных металлов (Svedberg, Ber. 38, 3616 [1905]; 39, 1705 [1906]), окраска которых весьма похожа на окраску паров этих металлов. Так, растворы имеют цвета:

Li	Na	K	Rb	Cs
бурый	пурпуровый	синезеленый	зеленоватосиний	синезеленый

Газы также могут служить дисперсионной средой, но газообразно-коллоидальные металлы крайне неустойчивы и легко оседают. В лампочках накаливания с металлической нитью видно, как осаждающиеся частицы ложатся на стеклянные стенки. Если взять в качестве распыляющей силы тихий разряд, для металлических электродов обнаруживается замечательное влияние характера дисперсионной газовой среды на форму отделяющегося металла: чем тяжелее газ, тем мельче распыление, чем газ легче, тем грубее получающийся порошок. Частицы, образующиеся в аргоне и в водороде, резко различаются между собою (Kohlschütter, Koll. Z. 12, 285 [1913]).

Метод восстановления дает металлы в коллоидальном состоянии легче и надежнее всего; этот метод чаще всех и применяется. Восстановителями служат отчасти неорганические тела, как гидразин, водород, фосфор (растворенный в эфире), но очень часто применяют и углеродистые вещества; наряду с окисью углерода и ацетиленом, преимущественно альдегиды (формальдегид, сахар, эфирные масла). Правда, в отсутствии защитных коллоидов можно получить этим путем только очень разбавленные металлические золи, в которых содержание металла обыкновенно менее 0,1%, но эти растворы при правильном изготовлении держатся годами и не утрачивают при этом своих характерных свойств. Для приготовления их очень существенна чистота реактивов. Яркокрасный раствор коллоидального золота отличается большим постоянством, не изменяется при нагревании и даже допускает значительное сгущение путем кипячения, получается только при употреблении самой чистой воды, путем кипячения хлористого золота с формальдегидом в присутствии небольшого количества углекислого калия (Zsigmondy, Ann. 310, 30 [1898]; Z. anal. Chem. 40, 711 [1901]). При малейших следах электролитов выделение золота изменяется, образуются более грубые частицы, так что раствор становится синевioletовым. Хорошие растворы золота получают также при восстановлении хлорного золота эфирным раствором фосфора. Весьма интересно, что эти красные растворы, при прибавлении малых количеств положительных зарядов (подкислителей), изменяют окраску на синюю с такой резкостью, какую мы встречаем у индикаторов; при прибавлении щелочи синий цвет вновь резко переходит в красный. Причину этого явления оказалось изменение строения частиц. Именно, в коллоидальном растворе золота нужно различать ультрамикронны двоякого рода. Одни в падающем свете — зеленого цвета, раствор их в проходящем свете — красного цвета; вероятно они представляют собою компактные, однородные вещества. Другие состоят из коагулированных агрегатов этих компактных частиц, которые соединились в виде хлопьев. Они — желтого или бурого цвета, и суспензия их в проходящем свете — голубая. Наблюдаемые фиолетовые растворы

содержат частицы обоих родов. Заряд коллоидальных металлов почти всегда бывает отрицательным, следовательно имеющиеся в небольшом числе положительные водородные ионы вызывают частичный разряд, который выражается в увеличении размеров комплекса (голубая окраска), отрицательные же OH' -ионы вновь отчасти пептизируют эти гигантские молекулы, оказывая на них противоположное действие.

При получении коллоидального раствора золота мелкие, компактные, зеленые ультрамикронны образуются тогда, когда число образующихся ядер твердого вещества очень велико; конгломератные же желтобурые частицы получаются тогда, когда число ядер меньше, но условия благоприятны для роста отдельных частиц. Чем дольше идет реакция, тем крупнее может сделаться отдельная частица, и следовательно тем вероятнее образование бурых частиц, раствор которых в проходящем свете — голубого цвета. Скорость же реакции зависит от того, какой восстановитель взят. Определенный раствор хлорного золота, в объеме 1000 д^3 , дает с

фосфором в несколько минут 120 000	формальдегидом в 2 секунды 5 000	гидроксиламином в 10 секунд 5	частиц.
--	--	-------------------------------------	---------

Повышение, как температуры, так и концентрации, оказывает одинаковое действие: оно замедляет возникновение ядер и благоприятствует росту. Но образование ядер и скорость роста могут изменяться под внешним воздействием и независимо друг от друга. Например, образование голубого, крупнозернистого золь золота в присутствии малых количеств электролитов зависит от того, что эти электролиты замедляют появление новых ядер, и таким образом немногочисленные уже образовавшиеся ядра присоединяют к себе все восстановленное после того золото. В этом случае из добавляемых электролитов энергичнее всего действуют железо-синеродистый калий: при наличии $7,6 \times 10^{-3}$ миллимолей в литре образование новых ядер совершенно прекращается, но это количество несколько не влияет на рост уже имеющихся или впоследствии внесенных ядер. Поэтому можно по желанию регулировать размеры частиц, прибавляя раствор готовых ядер к другому раствору, в котором рост продолжается, но новых ядер не образуется. С другой стороны, есть вещества, которые замедляют рост ядер и даже совершенно прекращают его, но не препятствуют их возникновению; сюда относятся сероводород, мыла, масла и др. (Hiege, Z. anorg. Chem. 91, 145 [1915]).

При прибавлении защитных коллоидов окраска коллоидального золота изменится не так легко и резко. В том и состоит действие защитных коллоидов, что они одевают отдельные частицы оболочкой, которая препятствует соединению частиц и также затрудняет их распадение. Легкость коагуляции, которою обуславливается изменение окраски, зависит также и от строения прибавленного электролита, независимо от его валентности (стр. 63). Крупные молекулы, хотя бы и амфотерной природы, оказывают особенно сильное действие в смысле осаждения и изменения окраски, например белковые тела и алкалоиды (Zsigmondy, Göttinger Nachr. 1916, H. 2, 177). В заключение следует упомянуть о том, что на окраску коллоидального золота влияет также ориентировка частиц: она может измениться от давления и натяжения.

Коллоидальное золото, подобно красящим веществам, может быть воспринято некоторыми веществами, вероятно путем адсорбции. Оно интенсивно окрашивает не только другие коллоиды ($\text{Al}(\text{OH})_3$), но и тонко измельченные кристаллоиды (CaCO_3 , BaSO_4 , Vanino, Ber. 35, 662 [1902]).

Из незащищенных коллоидальных растворов других металлов устойчивы преимущественно растворы серебра и платины. Коллоидальная платина представляет собою бурую жидкость с содержанием платины до $0,02\%$, причем — безразлично, получена ли она распылением по Бредигу, или восстановлением с формальдегидом. Но коллоидальное серебро, полученное распылением, часто имеет кроме бурого оттенка ясно заметный серый тон. Этот тон есть смесь многих других оттенков, потому что частицы серебряного золь при рассматривании в ультрамикроскопе окрашены в такие разнообразные оттенки, каких нет ни у какого иного золь. В нем великолепно светятся голубые, красные, пурпурные, фиолетовые, ярко-белые звездочки,

окраска которых в смешении дает серый цвет. Но можно также получить серебряные золи однородной окраски, причем интересно, что конечная окраска зависит не столько от характера восстановителя или среды, сколько от материала сосуда. Если пропускать через воду, в которой взвешена окись серебра, струю водорода, то вследствие восстановления окиси вода вскоре наполняется коллоидальным металлом. Но это восстановление происходит только на стенках сосуда, а не внутри его. При этом в колбах из обыкновенного стекла получается золь желто-бурого цвета, а в колбах из иенского стекла — красного, фиолетового или голубого; но различие окраски получается не оттого, что стеклянная стенка отдает какое то вещество: в совершенно нерастворимых сосудах из чистого кварца получается такая же окраска, как в сосудах из наиболее растворимого стекла. В платиновых сосудах результат оказывается опять таки иным: серебро выделяется в кристаллически-металлической форме. Изготовление серебряных зеркал путем восстановления также зависит от свойств ближайшей среды, в которой происходит выделение серебряных частиц (Kohlschütter, Z. Elektroch. 14, 49 [1908]. Ann. 387, 86 [1911]).

Вследствие тонкого измельчения металлов в коллоидальных растворах и благодаря большой поверхности растворенных частиц, такие растворы могут чрезвычайно быстро реагировать. Это свойство обнаруживается при каталитических реакциях. Ускорение разложения перекиси водорода, которое происходит и в присутствии массивной платины, бывает особенно резким при коллоидальной форме металла. Коллоидальный раствор, содержащий только 0,0000028% платины, оказывает заметное действие на перекись. Но каталитическое действие платины может быть ослаблено и даже уничтожено, если внести чрезвычайно малое количество посторонней примеси; такое действие оказывают вещества, которые уничтожают также и жизнь организованных существ. Поэтому говорят об отравлении катализатора. Например, синильная кислота при концентрации 1/20000000 моля на литр воды замедляет каталитическое действие платины на перекись водорода, фосфор — в 0,00004 N растворе уменьшает скорость действия до 1/8-ой, подобное же действие оказывают сероводород, мышьяковистая кислота, сулема и другие яды (Бредиг). Вообще эти ядовитые вещества нарушают не только катализ перекиси водорода, но и многие другие каталитические процессы у металлов; неметаллические катализаторы по большей части менее восприимчивы к их действию.

Можно получить значительно более концентрированные коллоидальные растворы металлов, если ранее восстановления внести в раствор защитный коллоид. Для этой цели Палль (Ver. 37 [1904] и след.) успешно применяет два продукта расщепления куриного белка, протальбиновокислый и лизальбиновокислый натрий. В присутствии их можно восстанавливать при помощи гидразина растворы солей платины, осмия, иридия, палладия и др., причем образуются темнобурые или черные жидкости; они не изменяются при выпаривании и дают вполне растворимые в воде осадки, с содержанием металла до 70%. Эти защищенные коллоиды оказывают довольно энергичное действие в качестве катализаторов, так как металлы, несмотря на защиту, могут вполне проявить свои свойства. Например, защищенный палладий, подобно компактному, соединяет металлический водород и дает обратимый коллоид, который содержит на три атома палладия один атом водорода. Но он очень легко вновь отдает этот водород легко восстанавливаемым соединениям и является таким образом довольно энергичным восстановителем, особенно по отношению к органическим соединениям: 1 см³ соответствующего раствора палладия может за один час активировать до 32 л водорода для восста-

новления нитробензола. К защищенным коллоидам относится также интересное коллоидальное серебро Кери Ли (Carey Lea, Amer. J. sci. [3] 37, 476), которое получается при восстановлении довольно концентрированного азотнокислого серебра раствором серникоислого железа, лимоннокислого натрия и едкого натрия. Сначала выпадает серебро в виде фиолетового осадка, который вновь растворяют в воде и осаждают азотнокислым аммонием, для удаления посторонних солей. Это серебро целиком растворяется в воде, и при выпаривании его раствор дает пленку белого, металлически-блестящего серебра, которое в свою очередь растворимо в воде. Другая форма, нерастворимая вторично, но интересная своей окраской, напоминающей золото, получается при подобном же восстановлении, если внести вместо лимоннокислой соли—виннокислую. В спокойном состоянии эта форма вполне устойчива, но при продолжительном встряхивании переходит в белую форму. Это случалось при перевозке образцов на далекое расстояние по железной дороге; другие же образцы, при той же перевозке, которые были упакованы в вату и не могли двигаться, сохраняли золотистый цвет. Золотистая форма переходит в белую также при давлении, нагревании или на свету.

Наименее благородный металл, устойчивый в форме гидрозоля в присутствии защитного коллоида — медь. Ее растворы, приготовленные отчасти по методу Пааля, отчасти иными приемами, бывают разного цвета.

Как уже сказано, защищенные коллоиды металлов относятся к осаждающим средствам точно так же, как и облекающий их защитный коллоид. Например, коллоидальный раствор золота, содержащий не более 3% желатин, уже не осаждается при действии поваренной соли, но свертывается от прибавления дубильной кислоты, которая осаждаст желатину.

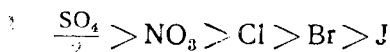
От таких защищенных коллоидов отчасти отличаются, — а отчасти родственны им — такие вещества, которые образуются при протравливании металлического вольфрама, молибдена, титана, тория, циркония и кремния. Если измельчить очень тонко металлический вольфрам и поочередно подвергать его действию кислот и щелочей, то он вскоре переходит в раствор в коллоидальном состоянии. Его легко осадить из этого раствора в виде пластической массы, которую можно продавить через мелкие отверстия в виде нитей, служащих проволокой для лампочек накаливания с металлической нитью (Kuzel). Можно принять, что в этом случае в качестве защитного коллоида образуется вольфрамовая кислота.

Из неметаллических элементов в коллоидальных растворах более изучены только сера и селен. Коллоидальная сера часто образуется при разложении полисульфидов кислотою, что известно каждому аналитику; удобнее получать ее обменным действием сероводорода на двуокись серы в воде (см. при полиитонатах: жидкость Вакенродера). Но лучше всего готовить коллоидальную серу путем разложения концентрированного раствора тиосульфата натрия крепкой серной кислотою (Raflo, Koll. Z. 2, 358 [1908]). Коллоидальная сера получается при этом в аморфном виде и отличается некоторой пластичностью; в воде она растворяется вполне и дает желтую, более или менее прозрачную жидкость, которая может содержать до 4,5% серы, но никогда не бывает свободна от электролитов. После реакции в жидкости остается сульфат натрия в количестве около 1 $\frac{1}{2}$ %, Однако он не находится в соединении с серой, потому что сульфат можно беспрепятственно заменить хлоридом натрия. При попытках же целиком удалить электролит сера выпадает, что происходит также и при внесении значительного количества электролита. Таким образом для наличия раствора необходим электролит в некотором коли-

честве, превышать которое нельзя. Интересно, что при постепенном прибавлении электролитов сначала выпадают хлопьями крупные частицы, так что остается золь с более мелкими частицами. С другой стороны, самые крупные катионы отличаются наиболее энергичным осаждающим действием, постепенное ослабление их действия можно изобразить таким рядом



тогда как прибавление анионов, наоборот, задерживает осаждение в таком порядке:



Раствор серы не выдерживает продолжительного стояния, из него выделяется обыкновенная, кристаллическая сера.

О коллоидальном селене упомянем только, что он получается в виде красного раствора при действии двуокиси селена на двуокись серы. Его можно получить также при растворении неколлоидального селена в гидрате гидразина. Далее, коллоидальный селен получается путем окисления водного раствора селенистого водорода кислородом воздуха или несколькими каплями перекиси водорода.

Коллоидальный углерод в форме гидрозоля неизвестен, но он находится, образуя газообразную коллоидальную систему, в дыму, где его частицы, подобно облакам нашатыря, дыму мышьяка, водяным каплям облаков и пр., несут заряд, и таким образом воздух, являющийся диэлектриком, препятствует их соединению. При коагуляции коллоидов дым образует сажу, которую можно рассматривать, как гель угольного золя.

Специальные сведения относительно модификаций отдельных элементов

Водород, кислород, сера, азот и галоиды. Расщепление молекул. Расщепление молекул элементов на более мелкие молекулы или даже на атомы наблюдается почти у всех металлоидов, которые могут быть переведены в газообразное состояние. Расщепление является следствием повышения температуры, как описано на стр. 67 для иода; оно приводит к обратимому равновесию между раздробленными частями и первоначальной молекулой. Но расщепления удается также достигнуть путем электрического разряда, а также тихого разряда, при котором повышение температуры не имеет места. В вертикальных группах периодической системы способность элементов к расщеплению молекул возрастает вместе с атомным весом.

У двухатомных (содержащих два атома) молекул галоидов расщепление приводит к отдельному атому. Оно было впервые замечено и изучено В. Мейером (Вег. 13, 394 [1880]), который наблюдал, что плотность газа у галоидов непорядочно уменьшается с повышением температуры. По Авогадро все газы при одинаковых внешних условиях (давление, температура) содержат в одинаковом объеме равное число молекул. Следовательно, при одинаковом повышении температуры два равных объема различных газов одинаково увеличатся в объеме, если число их молекул одинаково в исходном и в конечном состоянии. Если же, напротив, один газ расширяется сильнее другого, то надо заключить, что в первом число молекул увеличилось, что он претерпел распад своих молекул на более мелкие части. Степень этого распада можно вычислить, если привести газы, при атмосферном давлении, в тех и других условиях к объему, который они имели бы

при 0°. Как известно, это вычисление производится по закону Гей-Люссака, выражающему зависимость объема газа от температуры. Если оказывается, что объем газа при повышении температуры стал вдвое больше, чем следовало бы при нормальном расширении от нагревания, то и число его молекул удвоилось; если газ занял объем в n раз большей, чем вычисленный теоретически, то и число молекул стало в n раз больше. В. Мейер нашел сначала для иода, что при нагревании свыше 600° объем его увеличивается значительно, чем предусматривается законом Гей-Люссака; из этого он заключил, что молекулы распадаются на атомы, но вследствие несовершенной аппаратуры он не мог достигнуть той температуры, при которой действительный объем превысил бы теоретически вычисленный вдвое, то есть такой, при котором распад $J_2 \rightleftharpoons 2J$ совершился бы полностью. В своих исследованиях он пользовался методом вытеснения газа: он вносил твердый иод в колбу, нагретую до желаемой температуры, и измерял объем воздуха, вытесняемого из колбы при превращении иода в газообразное состояние. Этот метод дает не вполне точные результаты, потому что пары иода вытесняют собою не только воздух, но и сами отчасти в него диффундируют. При этих же условиях парциальное давление иода не соответствует атмосферному, но бывает меньше его. При уменьшении давления расщепление иодных молекул усиливается, равновесие $J_2 \rightleftharpoons 2J$ сдвигается более вправо. При последующих опытах ошибка была устранена тем, что определялось давление паров иода при различной температуре, при отсутствии воздуха (Starck и Bodenstein, Z. Elektrochem. 16, 961 [1910]). Для опыта было взято 1,958 миллимолей паров иода, и количества иода в сосуде, состоящие из J_2 и J , дали такие цифры в миллимолях:

Температура	200	800	900	1000	1100	1200
Миллимоли J_2	1,958	1,817	1,707	1,541	1,333	1,113
Миллимоли $2J$	0,000	0,266	0,484	0,814	1,226	1,662

Молекула брома расщепляется на атомы значительно труднее. Расщепление начинается при 800° и составляет в процентах при температуре:

800	850	900	950	1000	1050
0,16	0,65	1,48	2,53	3,98	6,30%

У молекулы хлора способность расщепляться еще слабее, она составляет

при температуре	1200	1240	1280
„ процентов	1,50	2,10	3,05

Для молекулы фтора до настоящего времени наблюдений не произведено.

Если произвести вычисления на основании тепловой теоремы Нернста, получатся совсем иные числа, особенно для хлора. Судя по ним, расщепление галоидов составляет 1%, 10% и 50% при следующих (абсол.) температурах:

	1%	10%	50%
$Cl_2 \rightleftharpoons 2Cl$	1940°	2270°	2610°
$Br_2 \rightleftharpoons 2Br$	1110°	1320°	1560°
$J_2 \rightleftharpoons 2J$	835°	1060°	1310°

В шестой группе системы некоторые элементы построены из восьми атомов. При нагревании эти молекулы не сразу распадаются на отдельные атомы, но образуют многоатомные молекулы. При этом одновременно проявляются различные ступени распада, напр. для серы молекулы S_8 , S_6 и S_2 , может быть также и S_4 (Preuner, Z. phys. Chem. 81, 120 [1913]), причем

с повышением температуры количество молекул в более глубоких стадиях распада увеличивается. Распад восьмизатомной серы начинается уже при точке кипения, а при 900° все количество целиком переходит в S_2 . Но при дальнейшем повышении температуры молекулярный вес долгое время остается постоянным; при 1560° сера все еще отвечает формуле S_2 , но при еще большей температуре претерпевает дальнейшее расщепление. — Также и селен между 900° и 1800° вполне соответствует формуле Se_2 , ниже 900° наряду с Se_2 имеются и молекулы Se_6 , а может быть и Se_8 . При 2000° начинается расщепление на отдельные атомы. — О разложении кислорода нагреванием мы ничего не знаем, но иным путем атомы кислорода можно получить; об этом речь будет ниже.

Из пятой группы мы рассмотрим сначала элементы: молекулы которых образованы из четырех атомов — фосфор, мышьяк и сурьму. У всех этих элементов можно наблюдать расщепление; труднее всего, как можно было предвидеть, оно происходит у фосфора. Распад начинается не ниже 1000° и составляет приблизительно при 1700° —50%. В этот момент имеются три формы молекул P_4 , P_2 и P_1 (Прейнер). Расщепление мышьяка совершается легче, его молекула состоит:

при температуре	670°	860°	1325°	1437°	1725°
в среднем из	4	3,93	3,70	2,52	2,1 атомов

Наконец, у сурьмы путем определения плотности пара найдены размеры

молекул при температуре	1572°	1640°
следующие	$Sb_{2,98}$	$Sb_{2,68}$

Самый легкий элемент этой группы, азот, до настоящего времени не удалось расщепить путем термического воздействия. Но весьма интересна его изменчивость под влиянием искрового разряда или тихого разряда (лит. между прочим Strutt, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A, 85, 219; 88, 539). Если пропускать электрическую искру через чистый азот, он отчасти переходит в иное состояние. Это состояние весьма неустойчиво и вскоре возвращается к первоначальному, причем наблюдается золотисто-желтое свечение азота. Разложение ускоряется в присутствии очень малого количества (1:1000) какого либо постороннего газа; в этом случае не оказывают влияния только благородные газы. Явление свечения не связано с газовыми ионами, образовавшимися под действием электрического тока, так как электрическое поле несколько не влияет на свечение. Но при охлаждении свечение усиливается, а при нагревании ослабевает; следовательно, обратная реакция легче протекает при охлаждении (сжатии), что указывает на реакцию, сопряженную с уменьшением объема, то есть, на образование молекул из более мелких структурных элементов (атомов). Впрочем атомная природа этого азота еще сомнительна. Э. Улли (Willeu, Nature 117, 381 [1926]) находит, что теплота его образования из N_2 , хотя отрицательная, не так велика, как следовало бы ожидать при распаде $N_2 \rightarrow 2N$, и поэтому Стретт (Nature 117, 381 [1926]) предполагает здесь полимолекулярную форму.

Активный азот весьма энергичен химически. С парами металлов, как, напр., цинка, кадмия, натрия, и мышьяка он дает нитриды, которые при встряхивании с водою или с гидратами щелочей разлагаются, выделяя аммиак. Жидкая ртуть дает такой нитрид даже на холоду. Также сера дает с ним нитрид, тогда как сероуглерод, однохлористая сера или сероводород дают обыкновенный сернистый азот N_2S_4 . Точно так же реагирует атомарный азот с фосфором, со многими хлористыми металлами, которые при этом флюоресцируют зеленым светом, даже со всевозможными угле-

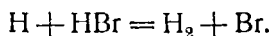
водородами, причем образуется в большом количестве синильная кислота или пнитриллы. Итак, в атомарной форме азот принадлежит к самым активным элементам.

Тихий разряд может разлагать кислород и водород, а также иод, на атомы, которые приобретают при этом чрезвычайную химическую активность (Stark, Physik. Zeitsch. 14, 497 [1913]), вместе с тем появляется свечение, по крайней мере у кислорода. Но водород удалось разложить термическим воздействием, что для азота не было достигнуто.

Разложение водорода было доказано таким путем: можно вычислить, как велика потеря тепла у куска проволоки вследствие конвекции, если ее накаливать в каком либо газе. Вычисления вполне подтвердились для азота, окиси углерода, паров ртути и мышьяка, вплоть до очень высокой температуры, но для водорода цифры оказались неверными для температуры выше 2000° абсол., так как отдача тепла оказалась больше, чем следовало по теории. При 3400° абс. отдача тепла в 23 раза больше, чем для азота. Лангмюир (Z. Elektrochem. 20, 498 [1914]; 23, 217, [1917]) доказал, что эта излишняя потеря тепла должна быть отнесена на счет работы, затрачиваемой на расщепление молекулы водорода. Это расщепление должно ускоряться при уменьшенном давлении, что действительно и подтвердилось. Оно составляет в процентах при:

абсол. темп.	2000°	2300°	2500°	3100°	3500°	4000°	5000°
при давл. 760 мм	0,33	1,4	3,1	17	34	61	94,7%
при давл. 1 мм	8,7	32,8	57,5	96	99,3	99,9%	

Атомарный водород особенно энергично адсорбируется более холодными стенками сосуда, к которым он очень легко диффундирует вследствие своего малого атомного веса; при нагревании его можно вновь выделить в форме обыкновенного водорода. Также и в этом случае мы не имеем дела с газовыми ионами: это доказывается тем, что на них не влияет электрическое поле. Активность атомарного водорода весьма велика: он превращает ненасыщенные углеводороды в насыщенные, дает с серой, фосфором и мышьяком водородные соединения и вступает даже в темноте в реакцию с хлором, образуя хлористый водород. К СО или к О₂ водород присоединяется с двух сторон, образуя Н·СО·Н или Н·О — О·Н. Очень интересна его реакция с бромистым водородом, от которого он отнимает атом водорода, идущий на образование молекулы водорода:



Многие окислы металлов, даже WO₃, а также соли восстанавливаются при помощи водорода до металлов; получающийся металл действует затем каталитически, соединяя водородные атомы в молекулы. При этих реакциях каталитическое действие металлов оказалось вполне параллельным явлениям перенапряжения для водорода, в том смысле, что металлы, требующие более значительного перенапряжения (Au, Hg, Pb) проявляют каталитическое действие меньшее, чем металлы с более слабым перенапряжением (Pt, Pd, Ni) (Vonhoeffler, Z. physik. Chem. 113, 199, 492 [1924]; 119, 385, 474 [1926]). Характерна неспособность атомарного водорода превращать молекулы азота в аммиак, из чего можно заключить, что при синтезе аммиака не только водород, но и азот переходит в активное состояние.

При реакции соединения свободных атомов водорода в молекулы выделяется значительное количество тепла, которое можно использовать для более интенсивного действия при плавлении. Например, если продувать водород через вольтовую дугу, то образуются большие количества водорода в атомной форме. При столкновении со стенкой сосуда происходит

обратный переход в молекулярную форму, причем на 2 г водорода освобождается 98000 кал. В таком „пламени атомарного водорода“ легко плавятся вольфрам, тантал или двуокись тория, причем температура бывает выше, чем в паяльной лампе из ацетилена с кислородом (I. Langmuir, Gen. Electric Rev. 29, 153 [1926]).

Бонгеффер выяснил продолжительность существования свободных атомов водорода; он определял количество образующегося из серы сероводорода при различной скорости струи водорода, причем сероводород получался на некотором расстоянии от источника водородных атомов. Он нашел, что половина средней продолжительности жизни для атома водорода при 0,5 мм давления составляет 1/3 секунды.

Давно уже признано, что водород в момент выделения также состоит из атомов. Тейлор (J. Amer. Chem. Soc. 48, 2845 [1926]) доказал это так: водород, образующийся при электролизе на катоде, может быть в количестве 90% переведен в перекись водорода, если пропускать у катода пузырьки кислорода при давлении в 100 атм.

Воссоединение продуктов распада. Лабильные продукты распада, полученные при высокой температуре или под влиянием электрического разряда, при своем последующем исчезновении не всегда дают прямо первоначальные молекулы; скорее можно допустить, что в процессе, протекающем несколькими ступенями, сначала образуются тела, хотя и более стабильные, чем свободные атомы, но менее стабильные, чем первоначальные молекулы. Эти образования часто представляют собою высшие продукты полимеризации атомов, по сравнению с обыкновенной молекулой; им соответствует, например, формула трехатомной молекулы азота N_3 , трехатомной молекулы кислорода O_3 и т. д. Эти превращения лучше всего изучены у кислорода. В качестве наиболее стабильного промежуточного продукта образуется озон, O_3 , который мы представляем себе в виде кольцеобразной комбинации из трех атомов кислорода, но возможна и иная форма — открытой цепи. Возможно, что временно могут соединяться и более трех атомов кислорода, вероятно четыре, образуя лабильную молекулу (оксозон). Как показал Трауц (Z. Elektroch. 25, 297 [1919]) также и атомарный азот дает при своем превращении, особенно при низкой температуре, сначала трехатомную молекулу азота N_3 , причем в этом случае не три атома азота соединяются вместе, а отдельный атом соединяется с молекулой азота: $N_2 + N = N_3$. Доказательства этого вывода, которые мы не можем здесь излагать подробно, вытекают из наблюдений над скоростью течения реакции при этом превращении. Так как трехатомная молекула азота быстро распадается, то до настоящего времени еще не удалось изучить, чем отличаются его химические свойства от свойств атомарного азота.

Трехатомарную молекулу водорода H_3 прежде считали более постоянной, по крайней мере в форме положительного иона H_3^+ ; ее прежде всех наблюдал Дж. Дж. Томсон в канальных лучах (см. также Stark, Z. Elektroch. 19, 862 [1913]). Повидимому, трехатомарный водород образуется при пропускании тихого разряда через среду из влажного водорода, при катодном падении потенциалов 3000—8000 V. Но, как доказали Панет, Клевер и Петерс (Z. Elektrochem. 33, 102 [1927]), длительное существование вовсе не свойственно этому иону, в противоположность прежнему мнению. Эти исследователи кроме того настойчиво оспаривают образование трехатомарного водорода при каких бы то ни было обстоятельствах, за исключением воздействия канальных лучей. Во всяком случае до настоящего времени нет доказательств, чтобы неваряженный H_3 действительно существовал, хотя бы кратковременно.

В недавнее время выведено теоретическим путем и затем было

доказано на практике, что обыкновенный водород должен встречаться в двух модификациях, подобно уже доказанному наличию пара и ортогелия. Пара и ортоводород содержится в обычном водороде в смеси в отношении 1:3 (Bonhoeffer и Hartesk, также A. Eucken, Naturwiss. 17, 182 [1929]). Практически чистый параводород получается при адсорбции водорода углем при температуре жидкого водорода. У этих двух форм водорода теплоемкость неодинакова. Превращение чистого параводорода происходит длительно. Для изменения наполовину первоначального количества при пониженном давлении практически требуется более года, а теоретически — несколько дней или недель. Металлы катализируют превращение; в присутствии платинированного асбеста оно происходит мгновенно и совершается скоро при электрическом разряде.

Озон. Образование его (стр. 67). Из лабильных полимерных форм атомов элементов раньше всех был открыт и лучше всех изучен озон, O_3 , который всегда получали электрическим путем. При простом термическом расщеплении кислорода на атомы (стр. 66) получить озон трудно, ибо он представляет собою сильно эндотермическое соединение: для образования одной гр.-мол. из молекулярного кислорода требуется 29,6 кал., а по вычислению в равновесии $O_2 \rightleftharpoons O_3$ содержится O_3 при

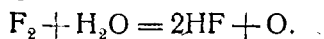
абс.	1569°	2321°	4773°
вес. % O_3	0,15	1,52	16,50
об. % O_3	0,1	1,0	10,0

Поэтому следует ожидать, что при охлаждении озона произойдет вновь почти полный распад. Однако скорость распада, как и скорость большинства реакции, уменьшается с понижением температуры, поэтому при комнатной температуре озон можно сохранить довольно долго, но уже при умеренном повышении температуры распад совершается очень быстро, и при 300° озон ускользает от нашего наблюдения. Катализаторы, например, губчатая платина или окислы металлов, а также металлические стенки сосудов уничтожают его довольно скоро даже при низкой температуре, и даже жидкий озон может распасться мгновенно со взрывом, который происходит самопроизвольно.

Для получения озона термическим путем нужно протягивать воздух или кислород над нагретыми до высокой температуры телами (раскаленный штифт Нернста), или же их направляют струей на пламя водорода. Но если скорость движения струи не достигает некоторой определенной величины, не получается и следов озона: образуется только окись азота, или, если воздух влажен, перекись водорода; граница, на которой реакция изменяется, довольно резка. Например, во время одного опыта при скорости струи в 5,2 м/сек. получалась преимущественно окись азота, а при 5,5 м/сек. преимущественно озон. Но описанный прием дает очень малые количества озона, так как при господствующей температуре, при установлении полного равновесия мы можем ожидать лишь немногим более 0,1% O_3 , а такое полное равновесие не может наступить, потому что лишь небольшая доля продуваемого воздуха приходит в соприкосновение с нагретым участком. Лучше пользоваться иным приемом, который кроме полного охлаждения допускает еще и обогащение образовавшегося озона. Метод состоит в накаливании платиновой проволоки или штифта Нернста в жидком воздухе или в жидком кислороде. Образовавшийся озон растворяется в жидкости и отходит на более холодные места, где он и сохраняется, в то время как вблизи раскаленного тела испаряется преимущественно воздух, кипящий легче озона. В этом случае концентрация озона зависит от продолжительности опыта; но конечно и при таком методе нельзя получить 100%-ного озона, потому что часть образовавше-

гося озона постоянно возвращается в раскаленную область и дает там вновь обыкновенный кислород (Franz Fischer, Braehmer и Marx, Ber. 39, 940, 2557 [1906]; 40, 443, 1111, 3631 [1907]). Описанный способ получения озона экономически невыгоден.

Чисто химическим путем озон получается во всех случаях, где может образоваться в атомарной форме кислород, при низкой температуре и при отсутствии легко окисляющихся веществ. Нельзя ожидать, чтобы при термическом разложении хлората калия мы могли наблюдать озон, потому что при той температуре, которой требует эта реакция, он тотчас распался бы. Но при термическом разложении одной кислоты, HJO_2 происходящем при 130° , получается кислород с большим содержанием озона. Условия для сохранения озона бывают всего благоприятнее, когда атомарный кислород образуется при комнатной температуре. Например, если разлагать воду фтором



каковой процесс протекает даже при низкой температуре, озон, получившийся из атомов кислорода, сохраняется. Атомарный кислород образуется также при комнатной температуре в случае самостоятельного распада перекиси водорода и многих перекисных кислот. Поэтому при действии крепкой серной кислоты на холоду на перекись бария или натрия, на перманганат калия, на бихромат, персульфат, перкарбонат калия и т. д. получается озон. Во всех этих случаях сначала образуется соответствующая перекисная кислота, которая в отсутствии воды легко распадается.

Озон можно также получить из свободных атомов кислорода, образующихся при электролизе. Но при этом методе, как и при чисто химическом образовании озона, нужно устранить возможность какой либо иной реакции свободных атомов или вторичного разложения озона. Озон конечно подвергнется изменению, если электролиз подкисленной воды будет производиться при посредстве электродов из угля или из благородных металлов, потому что они будут окисляться под действием свободных атомов кислорода и под действием озона. Но озон образуется, если пользоваться для электролиза электродами из благородных металлов (платина, золото), а также и из свинца; последние покрываются слоем двуокиси свинца, которая не поддается действию атомарного кислорода. В качестве электролита служит 20%-ная серная кислота, а еще лучше фтористоводородная кислота. Озон в количестве нескольких процентов особенно легко получить при большой силе тока и при тщательном охлаждении электролита и электродов.

Весьма интересно образование озона при контакте кислорода с фосфором (если оставить фосфор во влажном воздухе). Образование озона есть вторичное явление окисления фосфора; оно задерживается при таких сопровождающих условиях, которые катализируют в отрицательном смысле воздействие кислорода на фосфор, то есть, при низкой температуре, в присутствии некоторых посторонних веществ, например, ненасыщенных углеводородов и др. которые сами в присутствии воздуха присоединяют фосфор (Willstätter и Sonnenfeld, Ber. 47, 2801 [1914]).

Более выгодный способ получения озона, сравнительно с химическими методами — электрические разряды всех видов. Озон получается при пропускании электрических искр через воздух или кислород, также при электрической индукции или при тихих разрядах; известно, что запах озона появляется при разряде с острия, например, при действии всех индуктивных машин. Озон получается легче всего и в большом количестве, если пропускать кислород между двумя стеклянными трубками: более узкую обкладывают изнутри, а более широкую с внешней стороны стапио-

лем и сообщают этим обкладкам высокую разницу потенциалов. Тогда получается выход озона до 14%. При этом процесс достигает равновесия, потому что при увеличении количества доставляемого электричества выход озона уже не повышается.

Под влиянием лучистой энергии различного рода на кислород также образуется озон. Его наблюдали при действии лучей радия, а также при действии катодных лучей, и особенно при прохождении ультрафиолетовых лучей через воздух. Поэтому озон образуется в верхних слоях атмосферы и ясно заметен вблизи ртутных ламп.

Свойства озона. При обыкновенной температуре озон представляет собою голубоватый газ с характерным запахом; в сжатом состоянии он индиго-синего цвета, в жидком — черносинего, в твердом имеет вид темно-фиолетовой кристаллической массы. Он легко растворяется с голубым цветом в четыреххлористом углероде, в ледяной уксусной кислоте, а особенно в жидком азоте, в воде же он почти нерастворим. Замечательно, что жидкий кислород и жидкий озон смешиваются не во всех отношениях. — Точка плавления озона — 250°, точка кипения — 111,5. При окончании кипения наблюдались сильные взрывы; во всех трех агрегатных состояниях озон взрывается при резких изменениях давления (удар). Путем определения плотности газа был найден его молекулярный вес равным 48, что соответствует O_3 (Ladenburg, Ber. 43, 631 [1910]).

Химический характер озона определяется прежде всего его способностью давать при расщеплении свободные атомы кислорода, то есть, действовать в качестве весьма энергичного окислителя; во вторых, — его свойством вступать в связь и давать сложную молекулу со многими телами, например с органическими веществами. За немногими исключениями, окисление озоном происходит так: из молекулы озона один атом кислорода идет на окисление, и остается молекула кислорода. Окислительное действие очень сходно с действием других самых сильных окислителей, как хлор или высшие окислы азота, что часто приводило к ошибкам: предполагалось, что наблюдается озон, а на самом деле присутствовали иные окислители. По этой причине выделение иода из иодистого калия, выцветание индиго и тому подобные реакции не характерны для озона. Но он имеет особое свойство — окрашивать в черный цвет серебряную пластинку с образованием перекиси серебра Ag_2O_2 ; замечательно, что эта окраска появляется резче всего при повышенной температуре; легче всего она появляется при 240°, при красном калении вновь исчезает, а также и при продолжительном хранении, причем сначала она переходит в голубой налет. При комнатной температуре окраска появляется быстро только на специально подготовленном серебре: оно должно быть протравлено кислотами или к нему должно быть примешано небольшое количество постороннего металлического окисла; если протереть пластинку наждаком, содержащим железо, то этого бывает достаточно, чтобы внедрить нужные затравки железа. Но если серебро однажды почернеет при 240°, оно уже настолько изменяется, что после разрушения перекиси при красном калении дает реакцию на озон даже при комнатной температуре. Серебро чернеет также и под действием жидкого озона, но в этом случае темная окраска быстро исчезает (Manchot и Kampschulte, Ber. 40, 2891 [1907]). Очень характерно действие озона на ртуть: если направить на ртуть струю озона, она совершенно утрачивает подвижность, вследствие образования тончайшей пленки из окисла. Ртуть как бы застывает на поверхности и пристаёт к стенкам сосуда. Также и для этой реакции существует оптимальная температура 170°; при этом от действия озона образуются густые бурые пары; если оставить ртуть при температуре комнаты, ее первоначальные свойства восстанавливаются (Manchot и Kampschulte).

Недолговечность этих перекисей металлов имеет некоторое сходство со свойствами продуктов, получающихся при действии озона на гидраты щелочей. Бурые „озоновокислые соли“ (см. ниже), получающиеся при действии струи озона на твердую гидроокись калия или рубидия, также самостоятельно переходят при комнатной температуре в гидроокись щелочей. Если пропускать озон через жидкий аммиак, то вследствие образования озонида получается оранжевая окраска; но в скором времени происходит окисление с образованием нитрита и нитрата аммония.

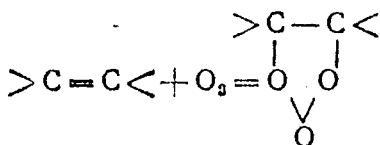
Некоторые сорта реактивной бумаги служат для обнаруживания озона (Arnold и Mentzel, Ber. 35, 1324 [1902]). Бумага, пропитанная иодистым калием и крахмальным клейстером сама по себе не пригодна, потому что она синее и от иных окислителей, но вместе с фенолфталеиновой бумагой она может служить для обнаруживания озона: она краснеет от озона, потому что озон не может связать калий, образующийся при разложении иодистого калия, тогда как другие окислители, например хлор, связывают калий. Эта реакция становится еще более отчетливой с бумагой, пропитанной гидроокисью таллия: озон окрашивает ее в бурый цвет образуя Tl_2O_3 , но такую же реакцию дают и многие другие окислители. То же самое можно сказать и относительно синей окраски настойки гваяковой смолы. Но у нас есть превосходное средство для распознавания различных окисляющих веществ—так называемая „тетраметилсолоновая бумага (Arnold и Mentzel) пропитанная спиртовым раствором тетраметилдиамидоцифенилметана:



Будучи влажной, особенно в присутствии небольшого количества свободной уксусной кислоты, она окрашивается

озон	NO_2	Cl или Br	H_2O_2
в цвет фиолетовый	соломенножелтый	темносиний	не окрашивается

Свойство озона присоединяться по месту двойной связи до настоящего времени известно лишь по отношению к органическим веществам; поэтому мы коснемся его лишь мимоходом. Реакция, которая происходит в таком виде (Harries)



приобретает важность особенно потому, что при разложении этих „озонидов“ происходит расщепление молекулы в том месте, где первоначально находилась двойная связь: это расщепление позволяет сделать важные выводы относительно строения органических соединений. Но исследования Гарриеса, казалось, давали еще и особый результат в изучении полимерных форм кислорода: представлялось возможным, что полимеризация не исчерпывается утратой атома, но может быть доведена до утраты. Гарриес назвал (Ber. 45, 936 [1912]) молекулу O_4 „оксозоном“. По его данным, оксозон находится в сильно озонированном кислороде, т. е. в таком, который содержит от 11 до 14% озона; оксозон может быть удален промыванием едкой щелочью и крепкой серной кислотой. Непромытый озон дает с ненасыщенными соединениями, наряду с озонидами, содержащими присоединенный O_3 , еще и оксозоныды, содержащие одним атомом кислорода больше; но если озон промыть, как описано, то образуются только озониды. По Гарриесу, количество оксозона в озоне составляет около одной трети; на основании этого следовало бы ожидать, что фракционированной перегонкой жидкого продукта возможно изолировать оксозон. Но так как это не достигнуто (Riesenfeld и Schwab, Ber. 55, 2088 [1922]) и так как изоляция оксозона не удалась также и иными путями, существование его становится весьма сомнительным.

Сера, селен и теллур. Ни одна группа элементов не дает столь большого числа модификаций, как сера, и, вероятно, как селен, но последний с этой стороны до настоящего времени еще недостаточно исследован. Молекулы серы отличаются одна от другой не только числом содержащихся в них атомов: они различаются и расположением этих атомов в молекуле. Размеры молекул определены точно и свойства точно установлены для следующих форм:

1. $S_8 = S_8$. Эта молекулярная модификация существует в двух эзотропных формах: в виде обыкновенной ромбической серы и в виде моноклинической серы.

2. $S_7 = S_7$. Сера под названием „Engel“ (S. E.); она образуется там, где при медленной реакции сера сначала выделяется из своих соединений в атомарной форме.

3. $S_7 = S_7$. „Рассыпчатая“ сера Магнус Атена. Образуется при термическом расщеплении S_8 , обильнее всего около 200° .

4. Целый ряд иных форм кристаллической серы, то имеющих перламутровый блеск и относящихся к моноклинической системе, то к триклинической; они еще недостаточно изучены и потому не могут быть с достоверностью систематизованы.

Наряду с этими кристаллическими формами, со строго определенными размерами молекул, существуют еще аморфные модификации неизвестного строения. Они распадаются не менее, чем на два типа:

5. S_m , нерастворимая в сероуглероде, в действительности может быть вовсе не аморфная сера, и

6. многочисленные формы аморфной серы, более или менее растворимые в сероуглероде, с самыми разнообразными свойствами; они представляют собою просто смеси или переохлажденные смешанные сплавы из нескольких вышеупомянутых форм серы.

Соотношения между обеими формами S_8 являются наиболее простыми. Если нагреть обыкновенную, встречающуюся в природе, или выкристаллизованную из сероуглерода ромбическую серу (α -серу) выше $95,6^\circ$, она превращается в моноклиническую β -форму, которая при последующем охлаждении претерпевает обратное изменение. β -сера более объемиста, чем α -сера; поэтому, если в точке перехода повысить давление, то β -сера, согласно принципу Ле-Шателье таким образом (закону наименьшего принуждения) переходит в α -серу; точка перехода изменяется в сторону повышения и таким образом оказывает противодействие проявляющемуся избыточному давлению, вызывающему уменьшения объема. При повышении давления на одну атмосферу точка перехода передвигается вверх на $0,05^\circ$. Оба превращения, как α -серы в β -серу, так и обратно, происходят в твердом состоянии довольно медленно; при температуре, далекой от точки перехода, для этого нужно несколько дней; но эти процессы значительно ускоряются после прививки при трении. Если же исходить из жидкой фазы, то превращение α -серы в β -серу протекает быстро. Серу нагревают несколько выше точки плавления, затем спокойно предоставляют ей частично выкристаллизовываться в тигле; прокалывают образовавшуюся на поверхности корку из застывшей серы и выливают содержимое тигля, поскольку это содержимое еще находится в жидком состоянии: внутри тигля оказываются прекрасные друзы моноклинической β -серы, приросшие к стенкам в виде длинных, гибких игл; иглообразно вытянутая форма кристаллов, их гибкость и бледножелтый цвет уже с первого взгляда отличают их от укороченных, ломких и „серножелтых“ кристаллов α -серы. Однако образование серы из расплавленного вещества происходит не прямо, а через кратковременную, монотропную промежуточную форму. α -сере как и β -Сере соответствуют формулы $S_8(S_8)$ со-

ответственно величине их молекулярного веса: эта величина определяется методом понижения точки замерзания при различных растворителях, а также методом определения повышения точки кипения при растворителях, кипящих выше или ниже точки перехода.

Для определения точки перехода и иных физических свойств не следует нагревать серу значительно выше ее точки плавления. Выше этой точки совершается переход в иные молекулярные формы; признаки их последовательного появления таковы: выше точки плавления образовавшаяся жидкая и светложелтая сера становится постепенно гуще, наконец принимает тягучую консистенцию и темнобурый цвет, а затем, при очень высокой температуре, опять становится жидкой. Максимальная вязкость бывает около 200° . Эти ненормальные явления происходят вследствие образования модификаций серы S_π (т. е. S_4) и нерастворимой аморфной серы. При последующем охлаждении их можно сохранить в течение некоторого времени; вследствие их присутствия, физические свойства остывшей серы, между прочим и точка перехода моноклинической серы в ромбическую, бывают неодинаковы в зависимости от предшествующей термической истории серы; длительность превращения также становится тем большею, чем выше и дольше было предварительное нагревание, потому что сначала должно произойти превращение вновь образовавшихся модификаций серы.

Для определения модификации S_π (S_4) Атен, (*Z. physikal. Chem.* 81, 257; 83, 442; 86, 1, 88, 371) пользуется прежде всего тем фактом, что раствор серы в S_2Cl_2 , насыщенный серой при определенной температуре, становится ненасыщенным после кратковременного нагревания до 170° ; после того в раствор можно ввести приблизительно еще такое же количество серы, какое содержалось в растворе первоначально. Что превращение совершается также и в отсутствие растворителей, мы узнаем по тому, что одна сера, нагретая до 170° , после охлаждения также оказывается более растворимой во всех растворителях (сероуглерод, толуол, хлористая сера). На основании этого факта производится и выделение серы. Сера S_λ (S_8) при -80° практически нерастворима в сероуглероде, тогда как S_π (S_4) растворяется легко; если выпаривать такой раствор при очень низкой температуре, то остается особенно желтая форма серы, растворы которой тоже окрашены в резко желтый цвет и понижение точки замерзания которой указывает на формулу S_4 . Эта форма устойчива в течение некоторого времени, но затем постепенно превращается в нерастворимую аморфную серу (S_μ), которая в свою очередь опять дает S_λ (S_8) в количестве, возрастающем с течением времени. Количество имеющихся налицо трех форм серы можно определить во всякий момент, потому что при -80° только S_π растворяется в сероуглероде, при комнатной же температуре растворяется и S_λ , так что наконец остается только S_μ . При помощи этого метода можно также показать, что в сере, нагретой выше точки плавления, одновременно присутствуют все три формы, и что их относительное количество зависит от степени нагревания. В сере находятся после предварительного нагревания до

температуры	S_μ (аморф.)	S_π (S_4)	S_λ (S_8)
120°	0,1	3,6	96,4
140°	1,3	5,0	93,7
170°	13,3	5,8	80,9
196°	28,6	6,3	65,1
220°	32,2	5,3	62,7
445°	36,9	4,0	59,1

Итак мы видим, что количество $S\lambda$ правильно убывает с повышением температуры, количество $S\mu$ правильно возрастает, а количество $S\pi$ достигает максимума около 200° . Именно эта форма увеличивает вязкость серного сплава, тогда как $S\mu$ ослабляет ее.

Таким образом сера представляет собою пример совершенно отчетливой динамической аллотропии. Вследствие этого в тех пределах, в которых проявляется аллотропия, все физические даты—изменчивы: это видно яснее всего по точке плавления. Хотя идеальная точка затвердевания для моноклинической серы равна $119,25^\circ$, она постоянно оказывается более низкой, потому что к расплавленной $S\lambda$ (S_8) вскоре примешивается $S\pi$ (S_4). Исходя из понижения точки плавления можно даже вычислить количество примешанной $S\pi$ (Вескманн, Z. anorg. Chem. 103, 189 [1918]). Так как равновесие между $S\lambda$ и $S\pi$ устанавливается не сразу, но требует некоторого времени, то и понижение точки плавления, находится также в зависимости от длительности предшествующего плавления, впрочем она опускается не ниже чем до температуры 112° , ниже которой точка плавления не опускается, как только установилось равновесие. Также и $S\mu$ претерпевает изменение при плавлении, но оно совершается сразу: тотчас же образуется такая смесь $S\lambda$ и $S\pi$, которая соответствует равновесию этих обоих модификаций.

Итак из $S\lambda$ (S_8) при нагревании образуются $S\mu$ и $S\pi$ (S_4), из $S\pi$ при стоянии—сначала $S\mu$, которая впоследствии переходит в $S\lambda$, а из $S\mu$ образуются $S\lambda$ и $S\pi$, но при низкой температуре в сущности только $S\lambda$, потому что образование $S\pi$ в этом случае равновесия модификаций серы оказывается совершенно подавленным.

Модификация S_8 (сера „Engel“, обозначаемая также S_p) не появляется в равновесии других видов серы, но получается химическим путем при таких разложениях серных соединений, при которых сера возникает медленно, например, когда кислые растворы диффундируют в растворы тиосульфатов. Получающуюся при этом серу можно выделить, встряхивая ее хлороформом; после его испарения получают листочки, которые держатся несколько часов, а потом переходят в $S\lambda$ (S_8) и $S\pi$ (S_4). В сероуглероде их молекулярный вес оказывается соответствующим S_8 , следовательно они не тождественны с $S\pi$ и приблизительно в четыре раза стабильнее этой формы. По оранжево-желтой окраске этой формы и по ее растворимости она занимает промежуточное положение между $S\pi$ и $S\lambda$.

Величина молекулы для серы $S\mu$, нерастворимой в сероуглероде, аморфной, неизвестна. Как мы видели, эта форма образуется в качестве продукта превращения $S\pi$ и S —„Engel“, а также из расплавленной $S\lambda$ (S_8) при нагревании. Но она образуется также и наоборот, на холоду, из $S\lambda$, если доставлять раствору этой формы энергию, освещая его солнечным светом; если энергии не доставлено, то $S\mu$ довольно скоро переходит обратно в $S\lambda$ (S_8); всякая нерастворенная сера становится с течением времени растворимой. Если принять во внимание, что жидкая сера, нагретая до высокой температуры, содержит тем больше $S\mu$, чем выше было нагревание (см. таблицу на стр. 90), то станет понятным, что при быстром охлаждении из паробразной серы выделяется главным образом $S\mu$. Охлаждение можно производить, пропуская пары серы через воду, но и охлаждение на воздухе бывает достаточным; поэтому так называемый „серный цвет“ богат формой $S\mu$. Эта форма образуется также при неполном сгорании соединений серы, как напр., сероводорода или сероуглерода; в этом случае несгоревшая сера, при высокой температуре реакции, неизбежно сначала переходит в паробразную форму, при охлаждении которой опять образуется $S\mu$. Но если превратившаяся в пары сера ранее

застывания примет жидкую форму, то S_{μ} , на основании вышеприведенной таблицы, придет в равновесие с прочими формами серы, и застывший продукт будет отчасти растворим в сероуглероде.

Существуют описания нескольких модификаций такой серы, частично растворимой в сероуглероде, но все они представляют собой только смесь разных модификации серы. Сказанное относится к так называемому серному молоку, которое получается при разложении раствора полисульфидов кислотами и содержит, наряду с преобладающим количеством растворимой серы, также и некоторое количество—нерастворимой; особенно же мы имеем в виду так называемую пластическую или мягкую серу, которая получается при выливании густой расплавленной серы в холодную воду; первое время она совершенно прозрачна и похожа на вязкую жидкость, потом затвердевает вследствие образования кристаллов, а через несколько дней становится ломкой и крошится. Нельзя принять, что сера, состоящая из однородной модификации, могла бы претерпевать такое переохлаждение при застывании, но известно, что примесь посторонних веществ уменьшает способность к кристаллизации. Смесь S_{λ} , S_{π} и S_{μ} , находящихся в пластической сере, может образовать кристаллы лишь после исчезновения S_{π} и отчасти также S_{μ} . Если признать, что аморфные виды серы, отчасти растворимые в сероуглероде, состоят из такой смеси, их свойства становятся понятными.

Резкие изменения окраски, происходящие при нагревании серы, вероятно также связаны с наличием форм, имеющих неодинаковую величину молекул. Когда температура лишь немного выше точки плавления, сера бывает светложелтого цвета, но при дальнейшем нагревании цвет значительно темнеет и при повышении температуры на 50° становится почти чернобурым. Впоследствии окраска расплавленного вещества изменяется мало, а пары серы—бурокрасного цвета. Посветление окраски у твердой серы при охлаждении бывает менее резко, однако около 50° S_{λ} бывает почти бесцветной.

Селен. Аллотропия у селена повидимому довольно сходна с аллотропией у серы, но она еще недостаточно исследована. Наряду с серым или металлическим селеном, который не имеет прямой аналогии ни с какой формой серы, существует несколько видов красного селена, который хотя и не вполне изоморфен желтой сере, однако имеет с нею сходство. Раствор селена в расплавленной сере дает при застывании постоянно моноклинические смешанные кристаллы. Характерны смеси различных видов селена, которые соответствуют смесям разных видов желтой серы и которые носят названия жидкого, стекловидного или аморфного селена. Жидкий или стекловидный селен получается при нагревании одной из прочих форм выше точки плавления селена. При охлаждении сплав остается долгое время жидким и вообще не имеет определенной точки застывания, но постепенно густеет, а при $40—50^{\circ}$ приобретает консистенцию стекла. При этой температуре селен становится хрупким и дает раковистый излом, который кажется темным, свинцово-серым и блестящим, тогда как в тонких осколках и в порошок он имеет краснобурый цвет. При обыкновенной температуре эта форма, в противоположность серным смесям, не подвергается постепенному превращению, но превращение происходит при повышении температуры; это превращение наступает быстро при 90° , сопровождается самонагреванием и ведет к образованию наиболее стабильной формы селена—металлической. Повидимому в стекловидной форме селена содержится лишь малое количество красного, потому что стекловидный селен очень мало растворим в сероуглероде.

Порошкообразная аморфная форма отличается от вышеописанной только размерами частиц; она всегда получается в тех случаях,

когда при обыкновенной температуре, например в растворе, вследствие восстановления быстро образуется твердый селен. Окраска этой формы колеблется между ярко-красной и чернокрасной; при нагревании вещество размягчается, как и стекловидная форма, и после расплавления становится вполне сходной с нею.

Кристаллический селен, в нескольких модификациях, окрашенных в тона от оранжевого до чернокрасного, вполне растворимый в сероуглероде, получается при продолжительной экстракции аморфной формы нагретым сероуглеродом и при последующем выпаривании его. Кристаллическая форма образуется также на поверхности стекловидного селена, при продолжительном хранении его в сероуглероде при комнатной температуре. Но еще не решен вопрос, существует ли эта форма в аморфном селене, или же она образуется из него при действии сероуглерода. Эти формы при нагревании также переходят в серый металлический селен; переход совершается явственно для более светлой формы при 110° , а для более темной при 125° . Таким образом при низкой температуре серый селен — самая стабильная из форм; он образуется также вместо стекловидной формы из расплавленного вещества, если охлаждать его настолько медленно, что для изменения остается время, пока вещество находится еще в совершенно жидкой стадии, он возникает также при медленной сублимации селена или при медленном осаждении. Эта форма — почти черного цвета, даже в порошке и в черте; она образует мелкие, но хорошо сформированные кристаллы, особенно при сублимировании, и имеет вид то листочков, то зернышек, смотря по способу получения. Эта форма совсем нерастворима в сероуглероде, но при высокой температуре растворяется во многих органических растворителях, как, напр. в нафталине, анилине, этилбензоате.

Мы можем упомянуть здесь только вскользь о том значении, которое приобрела эта форма селена благодаря своему свойству лучше проводить электрический ток на свету, чем в темноте, а затем вновь утрачивать эту повысившуюся электропроводность с прекращением освещения.

Молекулярный вес селена в растворе дает Se_8 , и только в сплаве с иодом и некоторыми солями ртути селен подвергается глубокому расщеплению; смотря по степени разведения, размеры молекул колеблются между Se_2 и Se_1 (Olivari, Att. dei Linc. 5, 17, 18, 21; Вескманн, Z. anorg. Chem. 102, 215). Но — неясно отчего зависит диссоциирующее свойство этих растворителей.

Теллур. Для теллура также установлено, что его свойства зависят от его предшествующей истории, от способа получения и от термической обработки. Подобно сере, теллуру свойственна динамическая аллотропия (Коген), но преобладает почти металлоподобная, оловянно-белая форма, которая при всех исследованных температурах имеет перевес над бурой формой, получаемой через охлаждение. Она имеет кристаллическое строение и очень хрупка; в вакууме она перегоняется значительно ниже точки плавления, образуя красивые кристаллы.

Фосфор, мышьяк и сурьма образуют по две модификации, которые обнаруживают монотропную зависимость. Но для всех трех элементов, кроме резко определенных модификаций, описаны еще промежуточные туени, которые по внешности очень сильно отличаются от копейных звеньев цепи и потому долго считались самостоятельными модификациями. Но в последнее время в них усматривают только различное распределение одной из двух твердо установленных форм, или же твердые (коллоидальные) растворы обеих форм одна в другой, причем состав этих растворов определяется тем, что обе формы связаны между собою динамической аллотропией. Возможно совместить оба эти

взгляда, особенно для фосфора: мы можем предположить, что имеем в различной концентрации твердые растворы белого фосфора в металлическом фосфоре, при неодинаковой величине частиц.

Мышьяк. Лучше всего выяснены взаимоотношения для различных форм мышьяка (Kohlschütter, Frank и Ehlers, Ann. 400, 268 [1913]). Две крайние формы представляют собой металлический мышьяк, гексагональный, с ярким серебристым блеском, хрупкий, с плотностью 5,73, и желтый мышьяк, образующий правильные кристаллы, тестообразный, с замечательно малой плотностью 1,97. Описаны еще серая форма и форма, окрашенная в цвета от бурого до бархатисто-черного; первая образуется всегда из выделившегося предварительно желтого мышьяка, под действием нагревания или света, тогда как бурая форма получается путем выделения мышьяка из соединений, содержащих мышьяк, в присутствии растворителей. Если среда, в которой распределен мышьяк,—газообразна, получается мышьяковый зеркальный налет. Серый и бурый мышьяк не образуют кристаллов, плотность их сильно изменчива в зависимости от способа получения, но она всегда лежит в пределах плотностей двух крайних форм, и каждая из этих модификаций может быть получена в формах, весьма различных по внешнему виду. Но по Кольшюттеру в этом случае нельзя считать внешний вид и плотность за постоянные признаки для определенной модификации: они характеризуют только данное распределение, которое должно было получиться в веществе под влиянием механических условий при его образовании. В связи с большой разницей плотностей желтого и металлического мышьяка заметим, что характер раздробления мышьяка, образующегося из желтой наиболее компактной, имеющей металлический вид формы, может быть совсем иным; когда застывший кристалл желтого мышьяка переходит в более стабильную форму, возникает простраивное расположение, иное, чем то расположение, которое образуется при соединении атомов мышьяка, освобождающихся из раствора и слагающихся в молекулу стабильного мышьяка.

Из двух предельных форм мышьяка, желтой и металлической, первая более объемиста и менее стабильна. Согласно мопотропическому характеру превращения, она получается только из паробразной формы мышьяка. Пары мышьяка пропускают, при быстром охлаждении, в сероуглерод, который растворяет их в значительном количестве; при сильном охлаждении (до -70°) или при выпаривании мышьяк кристаллизуется в виде ромбических додекаэдров серно-желтого цвета. При обратном переводе в стабильную форму получается серая модификация; процесс совершается особенно быстро при освещении, на солнечном свете уже через минуту, при этом почти независимо от температуры. Желтый мышьяк испаряется при температуре, которую еще терпит рука, и так же, как металлический, испаряется, не расплавляясь.

Сурьма. Свойства сурьмы очень похожи на свойства мышьяка, и замечания относительно свойств мышьяка, вероятно, можно целиком отнести и к сурьме. Также и у нее есть предельные формы: серебристо-белая, хрупкая, в кристаллических листочках, ромбоэдрическая модификация и светложелтая форма, которая впрочем почти нерастворима в сероуглероде и потому не может быть получена по способу, описанному для желтого мышьяка. Для ее получения выделяют сурьму посредством малого количества кислорода или хлора при очень низкой температуре из жидкого сурьмянистого водорода. Превращение в стабильную форму происходит еще быстрее, чем у мышьяка. Если мы будем окислять сурьмянистый водород при 0° или если мы предостанем это тело самостоятельному распаду, получится черная форма, тождественная с тою, кото-

рая образуется при освещении желтой формы; это вещество находится в таком мелком раздроблении, что от окисления при доступе воздуха может накалиться; при нагревании сурьма принимает металлический вид, причем конечно размеры частиц увеличиваются: образуется более дисперсная форма стабильной металлической модификации.

Очень интересна взрывчатая форма металлической сурьмы, которую открыл Горе, а Коген и Рингер подробно изучили (*Z. phys. Chem.* 47, 22 [1904]). Она образуется при электролизе солянокислых растворов треххлористой сурьмы в виде серебристо-блестящих пленок, которые могут достигать большой толщины и на изломах которых нельзя усмотреть кристаллического строения. При скоблении, ударах или нагревании эти пленки бурно разлетаются, выделяя тепло, и образуют матовые серые обломки; но под холодной водой можно измелчить взрывчатую форму в порошок без взрыва. Очень характерно, что вещество содержит большое количество треххлористой сурьмы (до 11%), которая выделяется при взрыве, образуя белые пары. Количество веществ изменяется в зависимости от состава электролита, но необходимо содержание SbCl_3 не ниже 3%, чтобы сурьма приобрела свойство взрываться. Однако это свойство зависит не только от присутствия треххлористой соли. Если вести превращение медленно, треххлористая соль сохраняется в стабильной форме. Ее нельзя извлечь растворителями даже из порошкообразного материала, поскольку она не включена механическим путем, но содержится в виде твердого раствора в метастабильной модификации металлической сурьмы, которая при взрыве переходит в стабильную. У фосфора мы вновь встретим эту способность образовывать с растворителем твердые растворы при выделении из раствора.

Фосфор. У фосфора также существуют две главные крайние, резко определенные формы, тогда как некоторые другие „модификации“ проявляют промежуточные свойства. Предельные формы — бесцветный фосфор и фиолетовый (металлический фосфор Гитторфа). Стабильная — фиолетовая форма, а бесцветная — метастабильна и образуется, подобно желтому мышьяку, только из паров красного фосфора. Так называемый „белый“ или даже „желтый“ фосфор — тот же бесцветный, но содержащий продукты превращения. При необычных условиях давления повидимому появляется еще третья модификация фосфора. При давлении 12 000 атм. и при 200° он переходит в черную массу, напоминающую графит; она уже не горит и плотность ее значительно больше, чем у обыкновенного фосфора (Bridgman, C. V. 1922, I, 1).

Белый фосфор. Так как добывание фосфора всегда происходит при высокой температуре и следовательно он первоначально получается в виде паров, сгущающихся в белую форму; то долгое время только эта форма и была известна. Она почти бесцветна, имеет слабый желтоватый оттенок, при медленном застывании совершенно прозрачна; посредством перекристаллизации из бензола и при очень осторожной перегонке можно получить ее прозрачной, как вода. Из растворителей она выпадает в виде красивых кристаллов. При медленной возгонке в вакууме получают отдельные кристаллы, особенно богатые гранями и блестящие, подобно алмазам; за исключением сорокаосьмигранника, в них представлены все формы правильной системы. Фосфор, застывший из расплавленного состояния при низкой температуре твердый и хрупкий, тоже имеет кристаллическое строение в изломе. Затверждение, которому впрочем может предшествовать продолжительное переохлаждение, наступает чрезвычайно быстро, потому что скрытая теплота плавления фосфора необычайно низка. Она составляет для грамма всего 0,16 калорий

Белый фосфор почти нерастворим в воде, но растворяется без изменений в жидком аммиаке, в двуокиси серы и в циане, а также в трехгалогидных соединениях фосфора; он в значительной степени растворяется в сероуглероде, который смешивается с фосфором, повидимому, во всякой пропорции, так как существуют описания жидких смесей, содержащих 20 частей фосфора на одну часть сероуглерода. В качестве органических растворителей служат углеводороды, спирт, эфир, жирные масла, и особенно иодистый метилен. После испарения раствора фосфора с пропускной бумаги, последняя произвольно воспламеняется на воздухе, потому что остающийся на ней фосфор находится в тонко измельченном виде и следовательно весьма легко вступает в реакцию. Но фосфор и в компактном виде легко воспламеняется, особенно если его крепко схватить щипцами, потому что точка его воспламенения 60° . Поэтому его можно резать только под водою и полезно хранить его также под водою, потому что теплота, развиваемая даже компактными кусками вследствие поверхностного окисления, может вызвать самовозгорание. При сгорании фосфор дает желтовато-белое яркое пламя. Его название¹⁾ происходит от способности фосфора светиться в темноте при соприкосновении с воздухом. Эту способностью обладают прежде всего его пары, которые он выделяет в заметном количестве даже при комнатной температуре, так что при 40° , т. е. ниже точки плавления, наблюдаются явления возгонки. Если кипятить фосфор с водою, его улетучивание бывает особенно заметно: отогнанные пары светятся в темноте, что позволяет открывать даже незначительные количества белого фосфора (фосфорная проба Митчерлиха). При атмосферном давлении точка кипения для белого фосфора 290° , его молекулярный вес во всех растворителях оказался соответствующим P_4 .

Белый фосфор имеет свойство ионизировать просасываемый над ним воздух. В пересыщенных водяных парах такой воздух вызывает образование облаков, кислород воздуха, при одновременном окислении фосфора, превращается в озон, причем каждый атом фосфора может перевести 0,6 атома кислорода в активное состояние. Явление ионизации сопровождается своеобразным голубоватым свечением, которое называется „фосфоресценцией“, потому что наблюдается особенно отчетливо у фосфора. Несомненно, что ионизация воздуха, свечение и окисление у фосфора внутренне связаны между собою, но эта связь до настоящего времени не выяснена. Далеко не все тела, энергично окисляющиеся, образуют при этом процессе ионы газа; точно также и реакции окисления вовсе не всегда сопровождаются фосфоресценцией. Выделение света рассматривают в этом случае, как результат превращения химической энергии. Подобно тому, как энергия может освобождаться при реакциях в форме теплоты, точно так же она может проявиться в той форме колебаний, которую мы воспринимаем, как свет. Это явление называют хемолуминисценцией. Оно свойственно не твердому фосфору, но его парам; в темноте они обволакивают кусок фосфора светящейся дымкой и также тянутся в окружающую среду туманными завитками. Так как при окислении фосфора получается озон, и следовательно образуются свободные атомы кислорода, позволительно предположить, что свечение есть явление, аналогичное желтому после-свечению азота (стр. 82); следовательно светится не самый фосфор, а изменившийся от действия фосфора кислород. По наблюдениям Вейзера и Гаррисона (Journ. Phys.-Chem. 25, 61, 369, 473 [1921]), явление свечения вообще вызывает не самый фосфор. Первая стадия его окисления приводит к P_2O_5 , без свечения и свечение появляется лишь при дальнейшем окислении P_2O_5 в P_4O_{10} .

¹⁾ По гречески фос — свет, форо́с — носитель: светоносец.

Свечение зависит от температуры; на холоду оно угасает. Но оно зависит также от количества присутствующего кислорода. Даже минимальное количество кислорода вызывает свечение, а при большем оно усиливается. Но весьма замечательно, что как бы вопреки закону действия масс свечение опять ослабевает, если мы переступим известный предел давления кислорода; при высоком же давлении кислорода оно совсем прекращается. Параллельно изменяется и скорость окисления, которая в чистом кислороде при давлении в 700 мм и более равна нулю, при уменьшении давления возрастает, достигает максимума приблизительно около 300 мм и при дальнейшем понижении давления вновь замедляется. Эти цифры, относящиеся к комнатной температуре, значительно изменяются вместе с температурой. При 0° максимальное свечение (и окисление) бывает при 320 мм давления, и на каждый градус температуры оно возрастает на 13,19 мм. Эти своеобразные соотношения объясняются тем, что только парам фосфора свойственно свечение. Продолжающееся окисление имеет место лишь тогда, когда скорость испарения фосфора больше, чем скорость реакции паров с кислородом. При противоположных условиях продукт окисления отлагается на фосфоре и затрудняет его дальнейшее испарение.

По этой причине свечение подавляется также и в том случае когда поверхность фосфора затягивается пленкой постороннего вещества¹⁾. Наличие или отсутствие воды очень сильно влияет на свечение; в совершенно сухом кислороде свечение и окисление происходят даже при давлении в несколько атмосфер. Подобно воде, многие другие тела, как иод, сероводород, скипидар и т. д. отрицательно катализируют реакцию, то есть уменьшают ее скорость, и при том настолько энергично, что окисление и свечение в сущности прекращаются в присутствии даже малых количеств этих веществ. Но существуют и примеси, ускоряющие окисление, например, нитробензол и дифениламин. Повидимому, каталитически ускоряющее действие оказывают те вещества, которые химически воздействуют на первый продукт окисления P_4O_6 ; напротив, замедляющее действие оказывают те вещества, которые к этому продукту индифферентны, и таким образом защитная пленка, образовавшаяся из P_4O_6 , не разрушается.

С другой стороны, и самый фосфор может действовать, как отрицательный катализатор; например, даже в самом сильном разведении он замедляет распад перекиси водорода на коллоидальной платине.

Замечательная способность фосфора выделять металлы из растворов их солей (стр. 163), то есть воспринимать положительные заряды, составляет отличительную черту фосфора по сравнению с другими неметаллами. Возможно, что эта выдающаяся тенденция к образованию ионов стоит в связи со способностью образовывать ионы газа.

Фиолетовый фосфор. Фиолетовая форма фосфора, называемая также металлической, получается надежнее всего, как нашел Гитторф, при кристаллизации фосфора из расплавленного свинца; получение его из расплавленного висмута менее удобно. Фосфор получается в виде мелких, изогнутых, как листья у тюльпана, моноклинических, прямоугольных, прозрачных листочков, отливающих сине-стальным металлическим блеском. Но так как фосфор слабо растворяется в свинце, то этим способом трудно

¹⁾ Этому взгляду может быть противоречат наблюдения Н. Семенова и Г. Рябинина (Z. physik. Chem. Ausg. B, 1 192, [1928]), по которым также и для серы существует нижняя и верхняя граница давления кислорода, в пределах которых только и совершается окисление. В этом случае отсутствие реакции не может быть приписано образованию твердой поверхностной пленки.

получить значительное количество фосфора, тем более, что его нужно выделять из свинца при помощи азотной кислоты, которая оказывает действие на самый фосфор. Результат бывает лучше, если удалить свинец, как предлагают Шток и Гомолка (Вег. 42, 4510 [1909]), путем электролиза. При систематическом промывании водою красного продажного фосфора получается в избытке продукт, вполне сходный с фосфором Гитторфа по цвету, плотности, оптическим и прочим свойствам. Самые тяжелые частицы состоят из темных сине-стальных листочков и чешуек и по внешнему виду очень напоминают йод.

Фиолетовый фосфор совершенно нерастворим в растворителях и не фосфоресцирует ни на воздухе, ни в струе водяных паров. По своим химическим свойствам он гораздо инертнее белого фосфора. Он воспламеняется при 265° , но все таки окисляется при продолжительном лежании на воздухе. Его точка плавления — приблизительно 600° . Плотность пара весьма отличается от плотности пара белого фосфора: при низкой температуре она ниже, чем у белого, и действительно, при 100° в вакууме можно возгонять фиолетовый фосфор, как таковой: вероятно также и в парообразной форме между обоими видами фосфора существует различие. Так как фосфор изменяется монотропически, то при высокой температуре плотность пара фиолетовой формы все более приближается к плотности паров белого фосфора, наконец сравнивается с нею и затем обгоняет ее. Будучи осажден из такого состояния, фосфор образуется не красный, а — белый. С другой стороны, если красный фосфор содержит некоторое количество белого, плотность пара его с течением времени уменьшается: белый фосфор испаряется первым, выделяется в виде красного и постепенно исчезает; падение давления не совершается внезапно, вместе с исчезновением последней частицы белого фосфора, но происходит постепенно, потому что белый фосфор образует в фиолетовом твердые растворы, плотность пара которых, по мере их обеднения белым фосфором, понижается пропорционально его содержанию.

Молекулярный вес фиолетового фосфора не может быть определен, потому что он не растворяется в достаточном количестве ни в одном растворителе, а при его энергичном испарении возникает желтый фосфор. Поэтому нельзя с уверенностью сказать, образуется ли он вследствие увеличения молекулы белого (полимерия), или его молекула состоит из такого же числа атомов и отличается только расположением молекул в кристалле (полиморфия). Первое предположение кажется более правдоподобным, потому что при прививке металлического фосфора к растворам белого фосфора, или к расплавленному белому фосфору, не получается дальнейшей кристаллизации металлического, более трудно растворимого фосфора, чего следовало бы ожидать при полиморфии.

Так называемый красный фосфор. „Красный“ фосфор наблюдал впервые Шреттер в 1845 г., нагревая белый фосфор до высокой температуры при отсутствии воздуха. Он получается также при действии света на белый фосфор, особенно в растворе. Красный фосфор не есть определенный продукт. Очень возможно, что он отличается от фосфора Гитторфа степенью измельчения и расположением мельчайших частиц, порядок которых может нарушаться до полной хаотичности. В такой форме фосфор представляется стекловидным и его даже обозначали, как красное фосфорное стекло, более или менее утратившее свойства стекла, то есть ставшее кристаллическим. Но степень беспорядочности в расположении его молекул бывает неодинакова, даже в отдельных частях одной и той же пробы, в зависимости от получения, а особенно от температуры, так что из одной пробы красного фосфора можно выделить такую долю, которая очень близка к фосфору Гитторфа, и такую, которая имеет с ним

меньше сходства. Это отсутствие способности кристаллизоваться стоит в связи со свойством фосфора давать твердый раствор с тем растворителем, из которого его получают, следовательно растворитель является примесью по отношению к фосфору и препятствует его кристаллизации. Фосфор увлекает за собой значительное количество сероуглерода, а из трехбромистого фосфора выпадает с содержанием 30% PBr_3 , который не удается удалить. Если растворителем был сам белый фосфор, т. е. если красный получился через превращение расплавленного белого фосфора, он остается включенным в него. При этом он уже не может проявлять своих первоначальных свойств, потому что в твердом растворе они перестают обнаруживаться. При продолжительном нагревании белый фосфор испытывает затем дальнейшее превращение: он переходит большей частью в фиолетовый, так что красный становится вследствие этого более похожим на фиолетовый. Но возможно и обратное: белый может образоваться из фиолетового, так что мы не можем получить чистой фиолетовой формы, но в зависимости от температуры достигаем как бы равновесия между обеими формами. Действительно, например плотность конечного продукта бывает различна, смотря по температуре при которой он был получен. На основании такого взгляда, которого держится особенно Коген (*Z. phys. Chem.* **71**, 1 [1910]), следовало бы считать аллотропию у фосфора не монокрипией, а динамической аллотропией.

Но даже и при одинаковом процентном содержании фиолетового фосфора в белом у различных продуктов свойства различны. Весьма бросается в глаза, например, непостоянство окраски, которая хотя и зависит отчасти от характера примесей, но главным образом связана со степенью измельчения фиолетового фосфора. Как известно, более крупные, темные кристаллы всех веществ становятся светлее при растирании, потому что мелкие осколки отражают главное количество падающего на них белого света, вместо того, чтобы поглощать лучи определенной длины волны. Таким образом фосфор, похожий на иод в крупных кристаллах, при измельчении получает очень разнообразную окраску, смотря по степени измельчения: от фиолетового или темнокрасного до яркого красного или оранжевого. Светлокрасный фосфор вполне изотропен, то есть не обнаруживает никакой внутренней ориентировки; чем он темнее, тем резче выражается его действие на поляризованный свет.

Самый светлый красный фосфор получается при действии светом на раствор белого фосфора в сероуглероде, но еще легче получить его в любом количестве, если несколько часов кипятить 10%-ый раствор белого фосфора в трехбромистом фосфоре (Schenk, *Ver.* **35**, 351 [1902]; **36**, 980 [1903]). При таком приготовлении фосфор всегда содержит очень большое количество растворителя в виде твердого раствора; фосфор можно почти совершенно освободить от растворителя, если восстановить трехбромистый фосфор металлической ртутью, сначала при 100° , а затем при 170° , и оставшиеся примеси (PBr_3 , $HgBr_2$) извлечь эфиром. В этом случае трехбромистый фосфор играет роль ускорителя. Кроме того, катализаторы оказывают сильное воздействие на превращение фосфора, когда оно производится нагреванием; это превращение при высокой температуре сопровождается взрывом, но при 310° протекает настолько медленно, что можно с удобством следить за быстротой превращения. Одни и те же катализаторы влияют, как на превращение фосфора под влиянием света, так и на превращение его от нагревания. Наряду с селеном и уже упомянутым трехбромистым фосфором особенно энергично действует иодистый фосфор, который вызывает уже при точке кипения (110°) мгновенную реакцию, протекающую при значительном развитии тепла. Но такое произвольное нагревание происходит и тогда, когда белый фосфор

претерпевает превращение при 300°. Это нагревание может повысить температуру не менее, чем на 100°.

Химическая активность фосфора тем больше, чем он светлее. Это свойство следует приписывать не столько содержащемуся в нем белому фосфору, который вообще трудно удалить растворителями, сколько мелкой раздробленности частиц, увеличенной поверхности вещества; хотя светло-красный фосфор совершенно неядовит и не светится на воздухе, все-таки он растворяется в щелочах, подобно белому. При переводе в более темную форму он выделяет тепло, что однако нельзя считать признаком протекающего химического процесса, потому что и при уменьшении поверхности выделяется тепло. Если при переходе светлого фосфора в темный, как мы предполагаем, большое число мелких частиц соединится в одну более крупную, то общая поверхность этих частиц значительно уменьшится.

Бор и кремний. Оба эти элемента описывают, с одной стороны, как аморфные порошки, а с другой — как кристаллические модификации. Но тождественность диаграмм Лауэ показывает, что эти формы не различаются своим молекулярным строением. Формы, кажущиеся аморфными, получаются в тех случаях, когда мелкие частицы не имеют возможности соединиться, тогда как кристаллические формы мы видим там, где образование их (стр. 143) проходит через стадию раствора или через перегонку. Если мы будем вести восстановление так, чтобы образующийся бор или кремний не могли растворяться в среде, которая может быть растворителем, мы всегда получим „аморфные“ элементы. При избытке же восстановителя, особенно такого, который подобно алюминию особенно энергично растворяет эти не-металлы, получаются кристаллические формы. Такие формы всегда получаются при перекристаллизации или при дистилляции аморфных видов; есть указания, что дело сводится к наличию условий, благоприятных для образования кристаллов. В отношении химических и физических свойств обе формы различаются между собою не более, чем то обуславливается большею поверхностью у аморфной модификации. Аморфный и кристаллический кремний различаются между собою не больше, чем красный и металлический фосфор, близкое родство которых мы уже установили. Например, различие плотностей ($D=2,35$ для аморфного, 2,48—для кристаллического кремния) того же порядка, что и для красного и металлического фосфора; смотря по предшествующей обработке, плотность аморфных видов может еще более приближаться к плотности кристаллической формы. Анализ посредством рентгеновских лучей показывает с несомненностью, что обе формы представляют собою лишь вторичные модификации. Не отличающиеся летучестью и не перешедшее в раствор тело, выделяясь из среды, в которой было распределено его материнское вещество, очевидно не может сложиться в кристаллы, потому что возникшие первичные частицы лишены возможности придти в соприкосновение при своем образовании: их удерживает и изолирует среда. Они находятся с самого начала в состоянии молекулярной раздробленности, свойственной газообразному состоянию, и впоследствии не получают определенной ориентации по отношению друг к другу, когда отлагаются на какой либо неподвижной поверхности в виде пыли. В этом случае они находятся в состоянии тождественном или подобном тому, в каком находятся рассеянные молекулы газообразного тела, с их молекулярным раздроблением, почему Кольшюттер весьма метко назвал такое „агрегатное состояние“ материи „псевдогазообразным“. Если такие псевдогазовые молекулы вновь получают полную подвижность при помещении в растворитель, они могут перейти в истинное твердое состояние — кристаллическое.

Аморфные виды плохо проводят электрический ток, а кристаллические проводят его, как графит; но доказано, что и металлы, конденсированные из псевдогазообразного состояния в виде налетов, не проводят тока.

Аморфный кремний—темнобурого цвета; при накаливании он становится светлее; аморфный бор окрашен в тона от серо-бурого до темного зеленовато-бурого. Кристаллический кремний в тонкой пластинке просвечивает бурым цветом; для кристаллического бора также существует описание красно-бурой стекловидной формы. Кристаллическая форма обоих элементов походит на октаэдры. Бор образует также таблички и призмы. Кристаллы кремния темного железно-черного цвета; кристаллы бора по описаниям бывают очень разнообразны: они представляют собою то металлически блестящие, черные пластинки, то бесцветные кристаллы, сверкающие, как алмазы. Но чистый кристаллический бор вообще до настоящего времени еще неизвестен; оба вещества несут в себе большое количество кристаллизационной среды (подобно фосфору!), так что даже в темной форме усматривали борид алюминия AlB_{12} , анализ же формы, похожей на алмаз, приводит к формуле $Al_3C_2B_{48}$. Обе эти формы очень близки друг к другу: это следует из того, что обе они отличаются чрезвычайной твердостью. Этим свойством они походят на алмаз или даже превосходят его.

Кремний легко плавится в электрической печи и испаряется, бор не плавится, но возгоняется. Замечательна его низкая атомная теплоемкость (3,4), которая сильно возрастает с повышением температуры и при 400° достигает 6,4. В этом отношении кремний сходен со своим соседом в периодической системе — с углеродом.

Углерод. Углерод встречается в нескольких модификациях, из которых три, повидимому, можно охарактеризовать, как отдельные индивидуумы.—Это алмаз, графит, к которому примыкает блестящий углерод, и „черный углерод“, наиболее характерная форма которого „активный уголь“. В совершенно чистом виде существуют вероятно только алмаз и графит; черный углерод большею частью содержит примесь графита, также и блестящий уголь имеет примесь графита, но он отчасти переходит в образования, очень близкие к алмазу. У графита—свойства также очень разнообразны; они зависят от различной рыхлости его кристаллического строения; поэтому прежде различали несколько подвидов его. Еще разнообразнее—черный, так называемый „аморфный“ уголь. Но рентгеновские спектры дают надежные указания на специфичность упомянутых видов этого угля. На стр. 29 изложено, чем в внутреннее строение алмаза отличается от строения графита. Ниже мы опишем строение двух остальных форм; из них блестящий уголь занимает место между алмазом и графитом, а активный уголь должен быть помещен по другую сторону от графита. В настоящее время еще нельзя сказать последнего слова об относительной стабильности различных форм и их переходов одна в другую; но при низком давлении алмаз вероятно находится в метастабильном состоянии при всякой температуре, тогда как черный углерод и соответственно графит представляют собою стабильную модификацию. Теплота сгорания, —лучшее мерило для относительного запаса энергии, представляет необычайное сходство у графита и алмаза: у алмаза на 1 г алмаза 7869 кал., а у некоторых графитов на 1 г 7856 кал. Таким образом графит беднее алмаза энергией лишь на самую ничтожную величину. Но и при высокой температуре это отношение отнюдь не изменяется, потому что начиная с 100° мы замечаем превращение алмаза в графит, сначала очень медленное, но ускоряющееся с повышением температуры. Из паров углерода, получаемых при нагревании электрическим путем, всегда выде-

ляется графит, часто в виде хорошо сформированных кристаллов формы „бензольного кольца“. Превращение графита в алмаз никогда не наблюдалось. Удельный вес графита—меньше, чем—алмаза, следовательно сжатие должно содействовать его превращению. Если бы можно было сжать графит настолько сильно, чтобы объем его сравнялся с объемом алмаза, возможность произвольного превращения была бы осуществлена. Но плотность алмаза приблизительно на 50% больше, чем у графита, так что для получения объема, соответствующего алмазу, понадобилось бы колоссальное давление. А так как сжимаемость алмаза—неизвестна, то точку превращения нельзя вычислить (Roth, Z. Elektroch., 21, 1 [1915]).

Алмаз. Тем не менее, попытки получить алмаз при очень большом давлении дали положительные результаты. Муассан получал такое давление, пользуясь тем фактом, что железо, насыщенное углеродом, расширяется при охлаждении, тогда как железо, более бедное углем (ковкое железо) при охлаждении сжимается. Он нагревал до плавления в ванне из расплавленного железа цилиндр из ковкого железа, плотно набитый изнутри углем, а затем охлаждал всю массу погружением в холодную воду. Таким образом более богатая углем масса железа оказывалась внутри, а более бедная—снаружи; более бедная углем часть сокращалась при охлаждении и давила на расширяющуюся более богатую углем часть. В результате действительно образовались очень мелкие, частью черные, частью прозрачно-белые кристаллики алмаза, которые получались после растворения железа в кислоте и после промывания остатка окислителями, растворяющими черный углерод (HNO_3 , KClO_3), а также плавиковой кислотой. Но выход был весьма мал, общее количество, полученное от 50 операций, составило 10 мг. Если лит в воду насыщенный углем, расплавленный чугун, получают лучшие результаты. При растворении же углерода в иных металлах, помимо железа, например, в серебре, выход бывает еще менее удовлетворительным. Так как алмаз в природе встречается в силикатных породах, пробовали применять их в качестве растворителей для углерода. Действительно, очень малые количества углерода растворяются в них и затем, без применения давления, при охлаждении выпадают алмазными кристаллами. А так как по оствальдовскому правилу ступенчатой реакции сначала образуется менее устойчивая модификация, то последний способ получения алмаза не вполне безнадежен, тем более, что мы видели, как мало отличаются друг от друга алмаз и графит в смысле устойчивости. Весьма возможно, что углерод появляется в этом случае сначала в метастабильной форме и что удастся сохранить ее, если при быстром понижении температуры уменьшится скорость превращения в стабильную форму. Но в виду крайне мелких размеров получающихся алмазов сомнительно, чтобы в природе они образовывались таким путем. Встречаются алмазы до 630 г весом. Их кристаллическая форма несомненно свидетельствует о том, что они образовались из расплавленного состояния, а не через превращение уже готового графита. Эта форма всегда бывает правильной системы, но в разных месторождениях она неодинакова. Бразильские алмазы большею частью кубической формы, южно-африканские же обыкновенно представляют собою октаэдры или гексакизооктаэдры; впрочем их голоэдричность—только кажущаяся. Интересны находящиеся в кристаллах включения, по которым, вероятно, можно судить о способе образования кристаллов. Например, в них нередко встречается черный углерод, а в иных мелкие кристаллы пирита. Карбонадо, т. е. черный алмаз, кусками до килограмма весом, содержащий очень малые примеси, но из-за своей окраски не имеющий значения для украшения, употребляется для шлифовки; он напоминает черные кристаллы бор

(стр. 100), в своих прочих свойствах он очень похож на бесцветный алмаз. Неизвестно также до настоящего времени, отчего зависит голубая, красная или зеленая окраска алмаза, за которую он ценится особенно высоко, как драгоценный камень. Но если алмаз имеет слабо желтоватый оттенок, то его ценность значительно уменьшается. Алмазы часто содержат вросшие более мелкие алмазы, которые, благодаря несколько иной силе преломления, кажутся пятнами; встречаются даже красные алмазы, включенные в бесцветные. Один из самых частых пороков в алмазах — пустоты, которые иногда бывают довольно велики.

Твердость и показатель преломления у алмаза больше, чем у большинства других тел; благодаря этим свойствам, к которым присоединяется еще его редкость, его способность противостоять химическому и атмосферному воздействию, любительская цена алмаза высока. Вследствие же резко выраженных свойств алмаза, он представляет собою и со стороны химической одно из самых интересных тел. При обыкновенной температуре алмаз имеет наименьшую из всех тел атомную теплоемкость, а именно 1,25, вместо 6,4 по Дюлонгу-Пти. Но с повышением температуры его атомная теплоемкость повышается значительно, чем у всех прочих тел, и при 985° достигает цифры 5,5, которая всетаки еще значительно ниже величины, нормальной для данной температуры. При —186° атомная теплоемкость равна всего 0,03, а при —227° она почти равна нулю, т. е. алмаз в среде, температура которой равна —273°, содержит такое же количество тепла, как и в среде при —227°. „Нагревание“ алмаза с —273° до —227° происходит без доставления измеримого количества энергии. Никакое другое вещество не подтверждает с такою полнотою правильность гипотезы Нернста, что теплоемкость тел по мере понижения температуры асимптотически приближается к нулю.

Блестящий углерод. Блестящий углерод есть форма графита, наиболее близкая к алмазу. (K. A. Hofmann, C. Röschling и Ulr. Hofmann, Ber. 56, 2071 [1923]; 59, 2433 [1926]). Он возникает на гладких поверхностях, при температуре выше 650°, от распада газов, содержащих углерод, если материал этих поверхностей не образует карбидов, т. е., если они состоят, например, из фарфора, кварца, плавикового шпата, карборунда, алмаза или золота. При этом должно быть устранено выделение угля в пространство, занятом газом, так как иначе образуется сажа. Образование блестящего угля происходит исключительно на реагирующей поверхности, это процесс—голохимический (см. ниже). Для получения угля можно, например, направить струю холодного газа на стенку раскаленного глазурованного фарфорового тигля. Блестящий уголь обращает на себя внимание уже с внешней стороны своим ярким, металлическим блеском, похожим на блеск платины. В противоположность графиту, он хрупок, как стекло, эластичен, как пружина, и почти полностью противостоит всякому химическому воздействию. Например, его можно долгое время кипятить в крепкой серной кислоте и в сульфате ртути, нагревать в смеси азотной и серной кислот или плавить с сульфатом натрия, причем нельзя обнаружить заметной потери веса, тогда как эти процессы оказывают сильное действие на графит. Твердость блестящего угля необычайна: блестящий уголь, полученный при 1300°, чертит даже корунд. Рентгенограмма, похожая на снимок графита, указывает на то, что ромбоэдр графита претерпевает деформацию, которая, сближает его с решеткой алмаза. Всетаки у четырехвалентного углерода не все четыре связи стали одинаковыми; одна из них несколько слабее остальных. Также и по электропроводности блестящий углерод приближается к алмазу: его электропроводность приблизительно в восемь раз слабее, чем у графита.

Однако свойства и у блестящего углерода бывают неодинаковы, в том случае, например, когда он получен при различной температуре. Чем выше температура, при которой он получен, тем крупнее образующиеся кристаллы. Таким образом блестящий углерод образуется при наиболее низкой температуре и кристаллиты его — мельче всего; ретортный графит, получающийся при более высокой температуре, кристаллизуется крупнее, а макроскопически-кристаллический графит получается при наивысших температурах. Вполне подтверждается взгляд Гофмана (Ver. 61, 1180 [1928]), что блестящий уголь, ретортный уголь и графит, собственно говоря, не являются принципиально различными модификациями углерода, но что их неодинаковые свойства (твердость, внешний вид, химическая устойчивость) обусловлены исключительно расположением отдельных первичных кристаллитов и размерами их, постепенно возрастающими с повышением температуры. В этом смысле блестящий углерод не представляет особой „модификации“. Но механические соотношения у этих модификаций графита настолько расчленены, что в смысле химических и физических свойств мы имеем налицо коренные различия. Может быть в основе этих видов углерода лежит одна и та же первичная форма, но неодинаковое соединение этих первичных форм во вторичные по своим проявлениям имеет не меньшее значение, чем во многих других случаях различие в самих первичных формах.

Графит и черный углерод. За последнее время было много споров о том, различаются ли обе эти формы углерода между собою по существу, или мы имеем постепенные переходы. Дебай и Шеррер, на основании своих исследований с помощью лучей Рентгена над пространственной структурой различных форм углерода, высказали взгляд, что аморфный уголь есть тот же графит в таком тонком измельчении, какое никогда не может быть достигнуто механическими средствами, и что вообще существуют только две модификации углерода: алмаз и графит. Кольшюттер (Z. anorg. Chem. 105, 35 [1918]) был того же мнения, на том основании, что мы находим все переходы в физических и химических свойствах между типическим аморфным углеродом, например сажей, и графитом. Лишь за последнее время О. Руф (Z. Kolll, 38, 174 [1926]; Z. anorg. Chem. 148, 313 [1926]) показал, что между обеими формами углерода существует всетаки основное различие. Но каждая из двух форм может в свою очередь варьировать, смотря по расположению своих мельчайших частиц, и кроме того часто встречаются смеси обеих форм, чем объясняется действительно полная непрерывность промежуточных признаков свойств разных форм. В прежнее время разделяли аморфный уголь, сажу, древесный уголь, ретортный уголь и др., считая их весьма несходными веществами, но точное определение и характеристика их конечно не удавались; графиты классифицировали отчасти по неодинаковому внешнему виду, отчасти по неодинаковому отношению их к химическим реактивам, не давая себе отчета в том, что отдельные формы переходят одна в другую ступенями и что разграничение их почти невозможно. Внешний облик настойчиво побуждает нас усматривать в графите и в саже, или в древесном угле совершенно различные „химические“ индивидуумы. И в самом деле, между графитами мы встречаем тела, характеризующиеся почти металлическим блеском, тогда как древесный уголь вполне черного цвета, матовый, лишенный блеска. Графит на ощупь мягок, холоден и скользок. Уголь тверд и хрупок, он ломается неправильными кусками, тогда как графит слышится гибкими пластинками. Уголь очень плохо проводит электрический ток, а графит — отличный проводник. Судя по всему сказанному,

мы имеем дело с двумя веществами, свойства которых коренным образом различны. Но не следует забывать, что перечисленные обиходные признаки обеих форм свойственны лишь определенным крайним видам. Уже в пределах каждой из двух форм, в свою очередь, существуют весьма явственные ступени и значительный простор в проявлении свойств. Например, плотность аморфного угля бывает весьма неодинакова, смотря по способу его получения и в зависимости от температуры, при которой он образовался. Древесный уголь—легче всего, его плотность колеблется от 1,45 до 1,55, плотность ламповой сажи и угля из сахара—от 1,72 до 1,79, плотность ацетиленовой сажи и газового угля, по виду очень похожего на графит, достигает 1,9—2,0. Но нам не удалось бы установить точные цифры хотя бы для отдельного вида угля, потому что в зависимости от способа получения и от дальнейшей обработки эти цифры подвержены сильным колебаниям. То же самое можно сказать и о прочих свойствах: температура воспламенения для древесного угля, нагретого не особенно сильно, будет 300°, для ламповой сажи 371°, но если сажу нагревать в течение пяти минут при 910°, то ее температура воспламенения поднимается до 440°, а после трехчасового нагревания при 910° до 476°. Также и электропроводность бывает совершенно различна, смотря по предшествующей термической обработке, и т. д.

Подобные соотношения мы встречаем и у форм, называемых графитами. Твердость их колеблется от 0,5 до 2,0¹⁾, их плотность от 1,8 до 2,34, коэффициент растяжения от $0,55 \cdot 10^{-7}$ до $24,4 \cdot 10^{-7}$, электропроводность от 0,054 до 0,247. После нагревания эти свойства изменяются, а после охлаждения в течение довольно долгого времени возвращаются к первоначальной стадии, но не достигают ее вполне. Также и реактивы неодинаково действуют на разные виды графита: некоторые из последних, смоченные азотной кислотой и затем нагретые, очень сильно вспучиваются и дают весьма объемистые, червеподобные образования, у других форм это явление выражено менее резко, у третьих же его нет. Отношение к азотной кислоте настолько различно, что на основании его долгое время разделяли графиты на две подгруппы, настоящие графиты и графититы; к последним относили те, которые не обнаруживали вспучивания. Дальнейшее различие состоит в том, что с сильными окислителями, например со смесью бертолетовой соли и азотной кислоты, некоторые графиты дают светло-окрашенный, содержащий кислород и водород продукт, причем одни графиты дают его легко, другие менее легко, а третьи вовсе не дают; продукт обозначают, как графитовую кислоту.

Такому разнообразию свойств соответствует и различие внешнего вида. Наряду с жирно-металлически-блестящими, крупно-пластинчатыми формами, существуют черные и матовые, которые дают лишь металлическую черту; рядом с мягкими мы видим жесткие и твердые, в виду похожие на кокс и даже антрацит, наряду с крупными „кристаллами“ находят комочки и крупинки, включенные в каменные породы в виде мельчайшего порошка и совершенно аморфные. Но характернее всего, что графит Ачесона (стр. 143) обнаруживает все эти формы одновременно.

¹⁾ Необычайно малая твердость графита зависит конечно только от того, что под царяющим давлением частицы графита всегда располагаются в направлении плоскости спая этих кристаллов, в каком направлении действует четвертая, слабая связь углерода. Если бы удалось исследовать кристаллы графита не параллельно, а перпендикулярно к их плоскости спая, мы нашли бы твердость, более близкую к твердости алмаза (Гофман и Рехлинг).

Следовательно то, что мы называем графитом, ни в каком случае не представляет собою однородного определенного вещества.

Но как же объяснить это широкое разнообразие видов графита и черного углерода? Кольшюттер полагает, что разнообразие свойств обусловлено только неодинаковым раздроблением: он принимает, что во всех видах черного углерода частицы располагаются дисперсно: у графита они распределены преимущественно с образованием граней, у „аморфного“ же угля скорее в виде кучек, без проявления граней. При изучении рентгенограмм его выводы подтвердились в том смысле, что действительно можно было видеть непрерывный ряд постепенных изменений форм у графита: расстояние слоев друг от друга было различно, а расстояния между атомами в пределах слоев были одинаковыми. Точно так же в аморфном углероде взаимное расположение атомов может быть различным, и в крайней своей форме сближение атомов может быть таким же, как и у графита.

Заключения Кольшюттера подтверждаются тем, что графит образуется только на плоскостях, что форма тем более походит на графит, чем глаже та поверхность, на которой она получилась; если поверхность сделать шероховатой, то вместо графита возникает уже не графитная форма. Место образования определяет форму образования (топохимическое образование). Если выделение углерода происходит внутри материальной среды, имеющей три измерения, так что среда находится между отдельными первоначально выделившимися частицами угля, то эти частицы впоследствии не будут иметь возможности расположиться очень близко одна к другой; они соединятся лишь вследствие взаимодействия, подобного адсорбции. Например, при образовании сажи такой материальной средой служит воздух. Кроме того, воздух еще адсорбируется первичными частицами угля и может быть, при своем последующем выделении, еще сильнее измельчает вторичные частицы, получившиеся при последующем сближении. Условия для тесного расположения частиц еще менее благоприятны при обугливания углеводо-в как от высокой температуры, так и от крепкой серной кислоты. В этом случае форма исходного материала уже предписывает образующемуся углероду его расположение, а так как он при образовании не плавится и не испаряется, он не может избежать этой формы. Существует препятствие, мешающее ему занять наименьший объем, который он мог бы иметь при более благоприятных условиях, и вообще вследствие различного раздробления объем не будет каким либо определенным.

Иными будут условия, когда углерод выделяется не внутри какой либо среды, а только на ее ограничивающей плоскости (поверхности). Тогда ничто, не может отложиться между частицами угля, и вновь выделяющиеся частицы встречают, в качестве реагирующей поверхности, ранее выделившиеся частицы. При таких условиях расположение бывает тесным и плоскостным, образуется графит, который тем сильнее отличается от сажеподобной формы, чем исключительнее его выделение происходило только на поверхности. Если разлагать, например, при температуре каления светильный газ через соприкосновение с глазурированной фарфоровой поверхностью, то на этой поверхности отлагается углерод в виде очень твердой формы, похожей на ретортный уголь, тогда как на неглазурированном фарфоре то же самое отложение получается в форме порошка, который все-таки похож на графит. Если пропускать ацетилен, который самостоятельно разлагается с выделением угля лишь при 800° , над медью, то он разлагается уже при 400° , но только на самой медной поверхности, а не в пространстве, занятом газом; углерод

выделяется в форме графита. Железо ускоряет выделение угля, протекающее по равновесию $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$, так, что процесс совершается уже при 300° ; при этом углерод выделяется в формах, похожих то на графит, то на сажу, смотря по величине частиц железа. Как известно, расплавленное железо растворяет углерод, а при охлаждении отчасти выделяет его вновь в виде графита. Течение этого процесса вероятно таково: из железа (при содержании менее $4,47\%$ С) сначала выделяются кристаллы карбида железа Fe_3C (цементит), которые при последующем распаде разлагаются на элементы. Распад же происходит так: кристаллы цементита превращаются слоями, один слой за другим; таким образом выделение углерода и в этом случае связано с поверхностью (кристаллов); но при этом получается графит, псевдоморфный с цементитом. Совершенно так же следует истолковывать образование графита Ачесона при нагревании карборунда: его кристаллы также распадаются слой за слоем, углерод образуется плоскостями.

Итак для углерода форма выделения типичным образом определяется местом выделения. При плоскостном образовании атомы располагаются преимущественно рядом, а не один над другим. Согласно сказанному, у графита (стр. 29) атомы расположены слоями, так что расстояние от одного слоя до другого больше, чем расстояние между атомами в одном и том же слое (Дебай и Шеррер); при спрессовывании различные слои могут быть сближены, тогда как незаметно, чтобы прессование влияло на расположение атомов в одном и том же слое. Слоистость проявляется уже чисто внешним образом в листообразном строении; благодаря промежуткам между слоями, графит особенно хорошо пропускает газы и обнаруживает адсорбирующее действие. Слоистое строение помогает нам также понять реакцию вспучивания при нагревании с азотной кислотой: кислота проникает в слои, а продукты реакции при нагревании настолько раздвигают слои, что вся масса очень сильно набухает; смотря по характеру слоистости, это явление бывает выражено то резко, то слабее. Даже в продуктах реакции графита слоистость может вполне сохраниться: получающаяся при окислении хлоратом с азотной кислотой графитовая кислота (продукт, отличающийся совершенно иными свойствами: светло-зеленоватый или желтоватый, прозрачный, при нагревании дающий вспышку при обильном образовании сажи) все еще сохраняет внешнюю форму исходного материала; мало того, при осторожном разложении опять получается явственно слоистый, листообразный графит.

Неодинаковая способность отдельных форм вступать в реакции просто объясняется неодинаковой разрыхленностью углеродного материала. Чем рыхлее структура, тем больше поверхность, на которую могут действовать реактивы, и следовательно, тем больше скорость к реакции; тем больше и способность к адсорбции газов, а следовательно и воспламеняемость в кислороде, подобно тому, как металлы в тончайшем измельчении могут накаляться даже на воздухе, переходя в окислы. Графит, у которого листочки сложены плотно, как страницы книги, загорается с таким же трудом, как закрытая книга, тогда как более рыхлые формы, которые можно сравнить с отдельными листами бумаги, воспламеняются легко. Теперь нам легко объяснить большую теплоту горения тонко измельченных форм. При уменьшении поверхности всегда выделяется теплота, что лучше всего наблюдается при коагуляции коллоидальных частиц. При сгорании эту поверхностную энергию нужно еще прибавить к истинной теплоте горения; величина ее колеблется в зависимости от характера поверхности. С другой стороны понятно, что удельная теплота всех графитоподобных модификаций углерода, а также раз-

ных сортов кокса, одинакова, даже при неодинаковых химических свойствах.

Идеальная форма графита представлена вероятно блестящим углем, который во всяком случае является крайней формой в сторону алмаза. Крайний продукт в противоположную сторону есть форма, в которой взаимная связь атомов наиболее разрушена. Это условно осуществлено в „активном угле“ (Р у ф). Активный уголь образуется при нагревании инертного угля в атмосфере водяных паров и двуокиси углерода, а также и в других газах, например в аммиаке, сернистом ангидриде и в воздухе. Активный уголь отличается от инертного чрезвычайно большой способностью поглощать растворенные вещества, например, фенол; это свойство превышает способность угля поглощать газы. Для изучения разных видов угля очень важно, что обыкновенный черный уголь, как показал Р у ф, состоит из аморфного вещества, частицы которого включены в оболочку из графита. Активизация и состоит в удалении этих оболочек. Таким образом различие в плотностях черных углей объясняется просто, особенно если принять во внимание наличие примесей графита: графитовая оболочка препятствует проникновению жидкости в ядро, и в зависимости от величины зерна это препятствие бывает то больше, то меньше. Это видно всего нагляднее при изучении рентгенограмм. Правда, на рентгенограммах черных углей мы видим еще более или менее слабые интерференции графита, но их можно совершенно удалить посредством активирования. Затем при нагревании картина графита появляется вновь, и тем сильнее, чем выше была температура нагревания. Таким образом можно превращать аморфный уголь в графит. Весьма интересно, что между первоначальной формой и получаемым графитом можно установить промежуточную форму, которую нельзя активировать, но в которой графитные интерференции все-таки настолько слабы, что ее нельзя признать за графит. Р у ф принимает, что в этой форме уже достигнуто энергетическое равновесие отдельно лежащих атомов углерода, но атомы еще не переместились в графитовую решетку. Такого строения многих древесных углей. Можно показать, что атомы расположены в них пластинками, толщиною в три атома. Рентгенограмма же не получается при этом потому, что эти пластинки изогнуты. Уголь следует сравнивать с пеной. Р у ф называет такое расположение атомов „паракристаллическим“. Вследствие такого тонко-пластинчатого строения, аморфный углерод химически более активен, чем графит, но и электрическое сопротивление его больше, чем у графита. Превращение в графит совершается тем легче, чем толще оболочки: это проявляется не столько в плотности угля, сколько в его твердости.

Металлы. У многих металлов, может быть даже у всех, бывает по несколько модификаций, энантиотропных по отношению друг к другу. Этот факт был обнаружен Когеном лишь за последнее время (*Z. physik. Chem.* 30 [1899] и след.); прежде на него обращали мало внимания, потому что превращения происходят медленно и легко могут оставаться незамеченными. Коге ну удалось показать, что почти все наши металлы, включая и сплавы, находятся при температуре употребления в метастабильном состоянии, и нужно только сообщить толчек процессу превращения, чтобы дать ход полному изменению металлических предметов. Его исследования были вызваны наблюдениями над так называемой оловянной чумой. Иногда на оловянных предметах появляются пузырьчатые вздутия, поверхности которых постепенно увеличиваются, и наконец весь предмет разрушается и распадается от прикосновения или сам собою в зернистый порошок, похожий на песок. Это явление замечали и прежде на оловянных органических тру-

бах, находившихся в неотплавленных церквях, на оловянных художественных предметах, хранимых в музеях (музейная болезнь олова); целые склады оловянных чушек заболели этой болезнью; однажды большая партия оловянных форменных пуговиц распалась в бесформенную массу. Такое измененное олово бывает серого цвета, который совсем не похож на обычный блеск этого металла.

Доказательством, что мы здесь имеем дело с энантиотропными формами, может служить следующее: серое олово при нагревании с горячей водою снова приобретает прежний блеск, а объем его, который значительно больше объема обыкновенного олова, возвращается при этом к первоначальному. С другой стороны, заражая обыкновенное олово серым оловом при низкой температуре, можно первое превратить во второе. Точка перехода $18-20^{\circ}$, что можно установить дилатометрически, потому что смесь серого и белого олова при этой температуре не сокращается и не расширяется; при более же высокой температуре смесь сжимается, а при более низкой расширяется, потому что в первом случае исчезает серое олово, а во втором — белое. Мы отметим ту же точку перехода, если погрузим два электрода, один из серого, а другой из белого олова, в раствор соли олова и будем наблюдать их электродвижущее действие: при 20° его не будет, потому что электродвижущая сила обоих электродов будет равна; выше этой температуры серое олово будет иметь большую упругость растворения, а ниже этой температуры большую упругость будет иметь — белое олово. А так как температура в наших странах обыкновенно бывает ниже 20° , то все употребляемые нами оловянные предметы почти всегда находятся в метастабильном состоянии и только в немногие теплые дни они бывают действительно стабильными. Если же они несмотря на это изменяются не особенно часто, то причиной этому только инертность реакции. Псевдостабильность исчезает, если поместить оловянный предмет в раствор соли олова. Тогда становится возможным хотя бы местное выделение элементарного олова из раствора, благодаря гальваническим токам, которые образуются в разных участках раствора, вследствие случайных различий в концентрации. А так как выделяться должна именно та форма, которая при данной температуре стабильна, то при температуре ниже 18° будет выделяться серая форма, и возможно заражение всего количества олова серым оловом. Поэтому и скорость перехода, однажды начавшегося, заметно увеличивается в присутствии раствора соли. Тогда как для сухого олова явственная максимальная скорость превращения бывает при -48° , при погружении в раствор соли олова максимум находится при 0° . Однако на превратимость металла влияет не только окружающая его среда, но также его предшествующая история. Олово, подвергавшееся в течение долгого времени переохлаждению, изменяется потом в серую форму, после того, как превращение началось, гораздо быстрее, чем олово, находящееся при той же температуре, но лишь недавно. Если же затем превратить серое олово опять в белое и повторить превращение в серое, последнее произойдет гораздо скорее, чем первый раз, и чем чаще его повторять, тем легче и быстрее оно будет совершаться. Если повторять этот опыт или если прибегнуть к промежуточным термическим воздействиям, можно изменить также и температуру перехода; у кадмия, например, ее можно понизить с 70° до 62° .

Подобные соотношения существуют у многих металлов, может быть даже у всех. Иногда можно значительно передвинуть точку перехода не только переохлаждением, но также и перегреванием; этим затрудняется и определение этой точки. Например висмут, точка перехода которого 75° , можно перегреть более, чем на 70° , прежде чем его превращение

заметно ускорится. Но оно совершается и без перегрева хотя и очень медленно. Так как металлы большею частью получают из расплавленного состояния, форма же, получающаяся при застывании при комнатной температуре метастабильна и подвержена крайне медленному превращению, то свойства металла существенным образом зависят от его возраста, и точно так же от его предшествующей термической истории и, кроме того, как мы скоро увидим, даже от его предшествующей механической обработки. Так как следовательно металлы большею частью попадают к нам в руки в формах, отчасти уже превращенных, то этим объясняются сильно расходящиеся сведения относительно их физических свойств, приводимые даже внимательными наблюдателями. Плотность, твердость, вообще все физические константы, за исключением атомного веса, лишены достоверности, если при получении металла не было обращено внимания на его форму—а это бывает в самых редких случаях. Например, Коген доказал для теплоемкости металлов существование уклонений, связанных с их предшествующей термической историей. Он показал, что подобные явления превращения наблюдаются для меди, кадмия, цинка, алюминия, свинца, сурьмы и даже натрия; только для ртути этого нельзя было обнаружить. Также и для сплавов мы видим метастабильность тех форм, в которых мы их употребляем: нейзильберная проволока, при продолжительном лежании на воздухе, стабилизируется и поэтому становится ломкой; в некоторых местах латунных предметов, повседневно употребляемых нами, часто можно заметить начало чрезвычайно медленного распада.

Было известно уже давно, по неодинаковой хрупкости металлов при различной температуре, что многие металлы встречаются в различных формах. Например, при обыкновенной температуре трудно пилить цинк, при 100—150° он плющится и тянется лучше всего, а при 205° становится таким хрупким, что его можно растереть в ступке в порошок. Эту форму можно сохранить и при обыкновенной температуре, если растереть расплавленный цинк до его застывания железным пестом, или если охладить расплавленный металл как можно быстрее. Точно так же ковкое олово становится хрупким и ломким при высокой температуре, при чем обычная тетрагональная форма белого олова переходит в ромбическую, тоже белую. Можно определить точку этого перехода: она равна 195°. Удельный вес этих трех форм олова показывает, насколько различны их свойства. Удельный вес их таков:

серая	тетрагональное (обыкн.)	ромбическое олово
5,80	6,55	7,20

Также и для алюминия уже давно определена подобная точка перехода: она равна 533°. Висмут в свежеслитых пластинках отличается некоторой гибкостью, старые же пластинки очень хрупки, и т. д. Как видно из этих примеров, число которых мы могли бы значительно умножить, здесь речь идет о весьма распространенном явлении.

Дальнейшие явления превратимости металлов могут быть вызваны предшествующей механической обработкой. Коген, который подробно изучал эти превращения у олова, называет вызываемые ими явления распада „форсированною болезнью“. Если кристаллическая структура металла нарушена прокаткою или если образованию кристаллов препятствует энергичное развитие поверхности, как мы видим, например, у станиоля или на тонких оловянных пленках белой жести (луженое листовое железо), тогда может произойти рекристаллизация (стр. 31). Это явление уже давно наблюдали при нагревании металлов. Можно

показать, что энантиотропное превращение здесь не имеет места, так как вообще нельзя установить точки перехода. Нагревание ускоряет только начало процесса, который затем продолжается и при более низкой температуре, и очень легко может быть вызван посредством „прививки“ рекристаллизованным оловом. Это превращение распространяется гораздо быстрее, чем „чума олова“, если нанести крупинку рекристаллизованного олова на жель или станиоль: уже через несколько дней происходит полный распад при комнатной температуре. В качестве зародыша в этом случае служит уже разведенное кислотами олово, например известный „оловянный муар“, который получается при обработке блестящего олова смесью соляной кислоты и хлористого калия и в котором кристаллическое строение металла видно невооруженным глазом. Итак станиоль и белая жель содержат такую форму олова, которая отличается от ромбической, тетрагональной и от серого олова; при температуре выше 19° она метастабильна в сторону белого олова, а ниже 19° — в сторону серого.

Явления, которые мы наблюдаем у свинца, показывают, что вообще следует соблюдать большую осторожность, когда мы приписываем аллотропии все явления превращения. Если поместить палочку свинца в раствор азотнокислого свинца, она вскоре распадается в грубо-кристаллический порошок. Но при этом изменении мы не наблюдаем равновесия при определенной температуре, и реакция прекращается, если мы удалим свинец из раствора; следовательно, данная реакция не выражает собою завершения процесса, протекающего самостоятельно, но представляет химическое действие раствора. Конечный эффект реакции состоит в дисгломерации (расклеивании) кристаллитов, из которых слгаается компактный кусок свинца (Thiel, Ber. 53, 1052 [1920]; 54, 2755 [1921]). Между ними лежат очень малые количества эвтектикума, образованного незначительными примесями к свинцу, которые растворяются быстрее, чем чистые свинцовые кристаллиты. Благодаря присутствию их в таких растворах образуются „свинцовые деревья“, то есть, часть свинца переходит в раствор, а другая часть зато выделяется из раствора, вследствие гальванических токов, вызванных одновременным присутствием более чистого и менее чистого свинца в растворе электролита. Но присутствие примесей не есть необходимое условие для образования свинцового дерева, оно образуется также и при однородных, нераспадающихся кристаллах. Такие кристаллы покрываются в растворе пленкой из основных солей, под которой раствор бывает беден ионами свинца; вследствие неравномерной толщины пленки, образуются концентрационные цепи, вызывающие образование свинцового дерева.

Также и при высокой температуре у некоторых металлов наблюдаются явления превращения. У магния и ванадия металлов превращение легко заметить по изменению их магнитных свойств, объема, теплоемкости, иногда же только по одному из этих свойств. Для железа найдено три точки перехода, для кобальта и никкеля по одной:

Fe	Co	Ni
770°, 890°, 1410°	1150°	350°

Физические свойства изменяются внезапно, скачками, у цинка при 304° , у таллия при 226° .

ОТДЕЛ ВТОРОИ

Получение элементов

Те химические элементы, которые не встречаются в природе в свободном виде, или хотя и встречаются, но в недостаточном количестве, или такие, которые нелегко освободить от примесей, должны быть получены из их соединений. Для получения элементов из соединений существует только два метода:

1. *Метод разложения.* Он состоит в произвольном или термическом разложении соединений, при котором получается в качестве частей целого один или несколько элементов.

2. *Метод вытеснения.* Он состоит в том, что находящийся в соединении элемент заменяется иною составною частью и при этом освобождается.

Иных методов получения элементов не существует и не может существовать; под эти два метода удается подвести все специальные реакции для получения элементов.

Получение водорода

1. Метод вытеснения

Водород получается преимущественно по методу вытеснения. Элементарный водород получается при вытеснении:

- a) из водородных ионов,
- b) из других водородных соединений.

Если мы будем считать ион водорода за соединение атома водорода с электрическим зарядом (что в сущности неправильно, стр. 16), тогда оба способа получения сводятся к одному.

a) *Вытеснение водорода из водородных ионов*

Последовательность в электрическом напряжении элементов служит мерилом для определения сродства элементов к электрическому заряду.

Следующая таблица показывает то напряжение в вольтах, сравнительно с нормальным водородным электродом при комнатной температуре, которое обнаруживуют электроды, состоящие из разных элементов. Электролит, омывающий элементарный электрод, обыкновенно содержит получающийся из электрода ион, в концентрации одного грамма или одного грамма на литр. Потенциалы элементов, обозначенных *, выведены из сплавленных галоидных солей и экстраполяцией переведены к температуре в 18° (Neumann и Richter, Z. Elektrochem. 31, 287 [1925]).

Cs* — 2.91	Be* — 0.81	As + 0.3
Rb* — 2.74	Zn — 0.76	Cu + 0.34 ²)
K* — 2.61	Ga < — 0.76	Ag + 0.80
Na* — 2.45	Cr — 0.6 ²)	Hg + 0.80 ²)
Ba* — 2.15	Fe — 0.43 ²)	Pd — 0.82
Ce* — 2.10	In > — 0.40	Pt > + 0.86
Li* — 2.09	Cd — 0.40	Au + 1.5 ¹)
Str* — 2.07	Tl — 0.33 ²)	
Ca* — 1.90	Co — 0.29 ²)	
La* — 1.75	Ni — 0.22	Te — 0.84
Th* — 1.75	Pb — 0.12	S — 0.55
Nd* — 1.65	Sn — 0.10	O + 0.39
Mg — 1.55	H — 0.00	J + 0.54
Pr* — 1.44	Sb + 0.1	Br + 1.08
Al — 1.28	Bi + 0.2	Cl + 1.36
Mn — 1.0	Ce + 0.24 ³)	F + 1.92

Согласно общепринятому способу обозначения, сродство к отрицательному заряду увеличивается в той последовательности, в какой элементы

¹) В растворе одновалентного иона.
 ²) В растворе двухвалентного иона.
 ³) В растворе четырехвалентного иона.

расположены в столбце сверху вниз. Наоборот, склонность к переходу в положительное ионное состояние увеличивается снизу вверх по столбцу. Таким образом, каждый элемент, стоящий ниже, может оторвать отрицательный заряд от отрицательного иона элемента, стоящего выше, и наоборот, положительный заряд иона, стоящего ниже, может перейти на атом, находящийся выше. Поэтому водородные атомы отдают свой положительный заряд всем элементам, стоящим впереди водорода, согласно таблице напряжения, и притом тем легче, чем отдаленнее эти элементы от водорода, легче же всего цезию.

В „нормальных потенциалах“ элементов резко выражена периодичность в смысле периодической системы; эта периодичность простая в первых трех периодах и двойная в дальнейших больших периодах. Высшие точки кривой находятся у щелочных металлов, а низшие — у галоидов. У благородных газов кривая прерывается.

Итак, способ получения водорода вытеснением из водородных ионов состоит в том, чтобы доставить этим ионам элемент, стоящий в ряду электрических напряжений выше водорода. Но по внешним причинам этот метод иногда бывает непригоден. Действительно, элемент, стоящий выше, не должен давать при реакции таких соединений, которые нерастворимы и отлагаются на его поверхности, предохраняя внутренние части его от дальнейшего воздействия водородных ионов. Если бы это произошло, то выделение водорода происходило бы лишь до тех пор, пока поверхность не покрылась бы защищающим слоем, а затем выделение прекратилось бы.

Чистая вода содержит ионы водорода, — хотя и в небольшом количестве. Но она содержит также и соответствующее количество гидроксильных ионов. Поэтому при взаимодействии элемента, стоящего выше водорода, с водой, водородные ионы отдадут свой заряд образующимся металлическим ионам, и последние, встретив гидроксильные ионы отчасти образуют с ними гидроокись металла. Если эта гидроокись металла легко растворима в воде, то ее образование не наносит ущерба дальнейшему ходу реакции, если же она трудно растворима, то она образует на металле осадок, который, как защитная оболочка, воспрепятствует дальнейшему действию ионов водорода на металл. Тогда реакция остановится, и тем скорее, чем меньше — растворимость оболочки из гидроокиси.

Если уменьшить количество гидроксильных ионов в воде, то реакция возобновится по прежнему. Например, если прибавить в воду кислоты, ее водородные ионы будут задерживать образование гидроксильных ионов воды, так как по закону действующих масс¹⁾ (см. стр. 67) отношение

$$\frac{H \cdot \times OH'}{H_2O}$$

должно быть постоянным.

¹⁾ Та форма закона действующих масс, с которой мы здесь имеем дело, гласит: в реакции, находящейся в равновесии, по схеме $AB \rightleftharpoons A + B$, произведение числа распавшихся частей молекул А и В, деленное на число нераспавшихся молекул, является при данной температуре величиной постоянной;

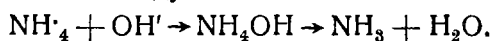
$\frac{A \times B}{AB} = K$. Если мы прибавим к системе, находящейся в равновесии, новое количество А или В, то для того чтобы постоянство сохранилось, АВ также должно увеличиться и притом тем более, чем больше было прибавлено А или В. Между тем, количество АВ в растворе нельзя увеличивать произвольно потому что растворимость его ограничена. Если вследствие прибавления достаточного количества А или В образовалось столько АВ, что раствор насыщен этим АВ, тогда каждое добавление отдельной составной части, вызывающее новое образование АВ, заставит АВ выпадать из раствора. Следовательно, должна существовать максимальная величина для произведения $A \times B$, которую нельзя переступить без того, чтобы не началось выпадение АВ, которое будет продолжаться до восстановления предельного значения $A \times B$. Эту максимальную величину произведения $A \times B$ обозначают, как свойственное данному телу „произведение растворимости“.

При увеличении количества водородных ионов в числителе постоянство может сохраниться только при соответствующем уменьшении количества ионов OH' . Вследствие этого их количество может понизиться настолько, что произведение растворимости образующейся гидроокиси металла уже не будет достигнуто, следовательно эта гидроокись не будет выделяться, и выделение водорода будет продолжаться до тех пор, пока в растворе будет находиться достаточное количество водородных ионов.

Щелочные металлы легко вступают во взаимодействие с холодной водой: их гидроокиси настолько растворимы в воде, что находящиеся в воде гидроксильных ионов недостаточно для того, чтобы превысить произведение растворимости гидроокисей щелочных металлов. Поэтому реакция в воде со щелочами никогда не прекращается. Даже тогда, когда в ходе реакции образуется много щелочной гидроокиси, и вследствие этого очень увеличится количество гидроксильных ионов, реакция всетаки не остановится, потому что в наиболее концентрированном растворе гидроксильных ионов этих ионов еще не достаточно, чтобы превысить произведение растворимости щелочных гидроокисей. Присутствие этих ионов скажется только в замедлении реакции, но не в полной ее остановке. Из этого вытекает, что метод для получения водорода состоит в том, что в воду вносятся металлы, гидроокиси которых очень легко растворимы (щелочные, а также щелочно-земельные металлы).

Для металлов, стоящих ниже в ряду электрических напряжений, например для магния, условия будут иными. Произведение растворимости его гидроокиси мало. Металл покрывается слоем гидроокиси и выделение водорода вскоре приостанавливается. Лучше, чем при комнатной температуре, реакция протекает при температуре кипения, при которой гидроокись магния более растворима. Но при помощи таких металлов (Mg , Al , Zn , Fe и т. д.), водород получается удобнее всего, если эти металлы погружены в раствор кислот (HCl , H_2SO_4), содержащий водородные ионы: тогда слой гидроокиси все время растворяется.

Нет надобности ослаблять образование гидроксильных ионов именно посредством прибавления водородных ионов; есть и иные средства, ведущие к той же цели. Например, цинк в растворе хлористого аммония непрерывно образует водород. В этом случае гидроксильные ионы вступают в связь с ионом аммония, а большая часть гидроокиси аммония расщепляется на аммиак и воду:



Этим путем гидроксильные ионы выводятся из раствора, или же остаются в нем в таком незначительном количестве, что уже не осаждают ионов цинка. Следовательно, соли аммония, подобно кислотам, растворяют те металлы, которые стоят в ряду электрических напряжений выше водорода, но впрочем не все; например, они не растворяют алюминия, гидроокись которого настолько мало растворима, что гидроксильных ионов, находящихся в гидроокиси аммония, достаточно для ее осаждения.

Но и при этом случае существует способ довести реакцию до конца. Если связать алюминий с более благородным металлом, например со ртутью, то образуется гальваническая цепь, которая будет разряжать гидроксильные ионы у алюминия, более положительного элемента, а у ртути, — элемента более отрицательного, будет выделять водород. Гидроокись, отлагающаяся при этом на алюминии, будет очевидно более

рыхлой консистенции, чем образующаяся на чистом алюминии, и не будет препятствовать дальнейшему доступу раствора к металлу, поверхность которого будет покрываться все время остающеюся ртутью. Таким образом очень малое количество ртути может вызвать растворение большого количества алюминия, с выделением водорода.

Эту реакцию можно также весьма наглядно провести с водяными парами из воздуха. Амальгамированная пластинка из алюминия при лежании на воздухе покрывается наростами гидроокиси алюминия, которая выростает вверх на сантиметр, на подобие полипа. Так как гидроокись постоянно вновь образуется на алюминии, она поднимает вверх ту гидроокись, которая образовалась ранее, и получаютя своеобразные формы, растущие снизу.

Для получения водорода амальгамированный алюминий имеет особенное значение, потому что в этом случае выделение водорода происходит во вполне нейтральном растворе и при реакции не переходит в раствор никакая составная часть, ни основного, ни кислого характера. Образующаяся гидроокись алюминия практически нерастворима.

Подобные комбинации металлов часто употребляют для получения водорода. Пара „медь-цинк“, которая состоит из цинка покрытого медью, и которая реагирует аналогично вышеописанному, часто применяется для реакций восстановления. Вследствие медленного выделения водорода, при котором обеспечена достаточная диффузия восстанавливаемого вещества в восстановитель, эта реакция пригодна также для получения водорода в момент выделения.

Некоторое несоответствие металлов при выделении водорода с тем местом, которое эти металлы занимают в ряду электрических напряжений, зависит от того, что последовательность ряда электрических напряжений связана с концентрацией раствора. Вышеприведенная таблица электрических напряжений относится к нормальным растворам, но она не вполне точна для иных концентраций. Примеси, находящиеся в металлах, могут оказывать очень сильное влияние, так как в металлах образуются маленькие гальванические элементы, в которых главный металл является одним электродом, а примесь — вторым. Если же металл-примесь вступает в соединение с главным металлом, тогда мы вообще не можем предвидеть, какое положение они займут в ряду электрических напряжений.

Если металлы — вполне чисты, выделение водорода происходит гораздо медленнее, чем при нечистом металле, так как в первых не бывает маленьких гальванических цепей, которые, состоя из металла и его примеси, весьма благоприятствуют выделению водорода. Например, вполне чистый цинк почти не вступает в реакцию с серной кислотой. Но если к нему прикоснуться платиновой проволокой, получается цепь: цинк — раствор — платина, и выделение газа значительно ускоряется. Это должно происходить уже потому, что один цинк в водном растворе вследствие своей электролитической упругости растворения выделяет положительные ионы, которые затрудняют приближение водородных ионов, тоже положительных, и препятствуют их рязряду на куске цинка, который становится отрицательным после отдачи положительных ионов. Но если цинк соединить с платиной, отрицательное электричество будет оттекать к платине и соединяться там с положительным электричеством водородных ионов.

В крепких кислотах выделение водорода значительно замедляется и иногда совсем прекращается. Железо, например, не растворяется сколько нибудь заметно в крепкой серной кислоте: оно покрывается слоем черного вещества, которое препятствует действию кислоты на металл. Другие металлы, хотя и растворяются, но — медленно. Иногда это за-

медление происходит вследствие образования газообразных или твердых слоев, которые препятствуют доступу кислоты к металлу. С другой стороны, замедление связано также и с меньшим содержанием водородных ионов в крепкой кислоте. Но ионные реакции происходят чрезвычайно быстро; ионы, находящиеся в крепкой кислоте, хотя бы и в малом количестве, могут быстро израсходоваться и затем должны быть вновь быстро пополнены из не-диссоциированной кислоты, на основании учения о равновесии. Поэтому мы должны искать еще и иной причины замедления реакции в крепкой кислоте: эта причина кроется в большой вязкости крепкой кислоты. Выделение газа может происходить лишь постольку, поскольку водородные ионы прикасаются к металлической поверхности; но при соприкосновении выделение происходит тотчас же, если металл доставляет нужные ионы. Если бы было возможно в минимальный срок омыть металл количеством ионов, достаточным для превращения, металл также растворился бы за этот минимальный срок, именно потому, что ионные реакции протекают мгновенно. Но так как ионы находятся в жидкой среде, они должны сначала продиффундировать через нее к поверхности металла, что займет тем большее время, чем сильнее вязкость среды. Поэтому совершенно понятно, что металлы в порошкообразной форме, имеющие большую поверхность, растворяются скорее, чем металлы в крупных кусках; понятно также, что при движении жидкости ионы скорее приносятся к металлической поверхности и следовательно растворение ускоряется, и наконец, что нагревание содействует растворению, потому что теплые жидкости менее вязки, чем холодные. При этом увеличение количества ионов кислоты не играет большой роли, потому что и в холодной кислоте содержатся ионы, которые мгновенно разряжаются при соприкосновении с металлом и тотчас же вновь пополняются за счет не-диссоциированной части.

Последнюю и часто решающую причину ненаступления выделения водорода в крепких кислотах следует искать в их свойстве приводить металлы в „пассивное“ состояние. Об этом см. ниже.

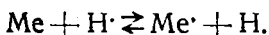
В „пассивном“ состоянии способность металлов образовывать положительные ионы замедляется. Поэтому пассивность также имеет значение, препятствия выделению водорода крепкими кислотами. Железо, например, оказывается пассивным, если его погрузить в крепкую азотную кислоту. Такое железо не может отнимать заряды от ионов меди. Если его погрузить в раствор медного купороса, оно несколько не утрачивает блеска; но пассивность можно прекратить посредством удара, и тогда железо мгновенно покрывается слоем красной меди. Такая пассивизация часто бывает связана с образованием оболочки из газа вокруг металла.

У некоторых металлов, при растворении их в кислотах с выделением водорода, скорость растворения изменяется периодически. После того, как скорость растворения внезапно увеличилась, некоторое время энергично выделяется газ, затем выделение ослабевает почти до полной остановки, потом вдруг опять происходит скачек к стремительному выделению и т. д. Мы наблюдаем это явление, например, у железа в азотной кислоте, после предшествующей обработки его раствором серебра, а особенно у хрома, приготовленного по методу Гольдшмидта (Оствальд, *Z. phys. Chem.* **35**, 33, 204 [1900]. Хеджс и Майерс (J. Chem. Soc. **125**, 604 [1924]) в последнее время нашли, что это явление не ограничивается немногими примерами, но наблюдается всюду, где металлы растворяются с выделением водорода; оно становится явным только в присутствии третьих тел, служащих катализаторами. Таким катализатором может быть или посторонний металл, или коллоид, образующий пленку, которая через некоторое время изменяет свою форму. Количество катализаторов, нужное для процесса, настолько мало, что источником его может служить материал сосуда, в котором протекает реакция. Частота периода пропорциональна количеству катализа-

тора, возрастает вместе с температурой и сильно понижается от прибавления небольшого количества анти-катализаторов. Названным авторам удалось установить эти выводы при растворении Zn, Fe, Al, Mg, Mn и Cd в соляной кислоте, Zn и Al в других кислотах, в основаниях и в растворах солей, амальгамы натрия в воде, натрия в различных спиртах, а также при выделении водорода из раствора CrCl_2 в присутствии платины и т. д.

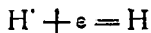
Слабые кислоты, как напр., угольная или многие органические кислоты, при действии на металлы не обуславливают заметного выделения водорода. Причина этого состоит не в недостатке водородных ионов, но она тождественна с тою, которая препятствует действию воды на металлы. Образуется поверхностный слой основной соли. Подобно тому, как вода покрывает металл пленкой из гидроокиси и таким образом защищает металл от действия водородных ионов, так и образующийся карбонат металла переходит в труднорастворимый основной карбонат, оказывающий такое же действие. Чем слабее кислота, тем легче происходит гидролиз солей и следовательно, тем легче образуется пленка на поверхности.

Но, конечно, при крайне слабой концентрации водородных ионов выделение водорода может и совсем прекратиться. Реакция между металлом и водородным ионом обратима, подобно всякой ионной реакции:



Если же количество образующегося свободного водорода настолько мало, что не превышает произведения его растворимости в жидкости, и следовательно водород остается вполне растворенным, равновесие будет все время сохраняться; оно не будет нарушаться улетучиванием газа в атмосферу, которое вызвало бы образование новых водородных ионов. Но вследствие слабой растворимости водорода в жидкостях, эти условия имеются налицо лишь в очень ограниченной области. Все же при уменьшенном давлении выделение водорода усиливается, так как концентрация H_2 в воде при этих условиях становится меньше. Наоборот, большее давление благоприятствует реакции: $\text{H}_2 + \text{Me}^+ \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{Me}$, так что под давлением можно при помощи водорода осаждать благородные металлы из растворов их солей (Ипатьев, Вег. 42 — 45; [1909 — 1912]).

Электрическим путем, без ввода посторонних тел, но посредством доставления отрицательных зарядов положительным ионам удается разрядить водородные ионы, то есть получить газообразный водород:



Водород, вследствие своей малой растворимости, „выпадает“, то есть выделяется при введении даже очень малого количества отрицательного электричества. Но различные условия могут замедлить выделение газа, или воспрепятствовать этому выделению в большей мере, чем мы ожидали бы. В этих случаях вступают в силу явления поляризации и перенапряжения, о действиях которых следует прочесть в учебниках электрохимии. Материал электродов не только с химической стороны, но и по своей внешней форме — гладкие или шероховатые электроды — имеет решающее значение для скорости выделения.

Было бы ошибочно думать, что только свободное отрицательное электричество или элементарные атомы, отличающиеся сильной тенденцией переходить в положительные ионы, могут переводить водородный ион в водородный атом. Это свойственно также и положительными ионами в тех случаях, когда их склонность воспринимать еще большие положительные заряды превышает склонность водорода удерживать свой заряд. Однако таких случаев немного. Соединения двухвалентных хрома и вана-

дия в водном растворе выделяют газообразный водород, переходя в соединения трехвалентных хрома и ванадия $\text{Cr}^{II} \rightarrow \text{Cr}^{III}$; $\text{V}^{II} \rightarrow \text{V}^{III}$. В такую же реакцию вступают и двухвалентный самарий и вольфрам. $\text{K}_2\text{Co}(\text{CN})_6$ образует в растворе с выделением водорода $\text{K}_2\text{Co}(\text{CN})_6$. Таким образом катионы этих тел стоят в ряду электрических напряжений выше, чем атом водорода. В этом случае замечательно, что выделение водорода происходит чрезвычайно медленно, тогда как оно должно было бы протекать быстро, если бы дело было только об обмене зарядами. Это указывает на более медленную промежуточную реакцию. Можно принять, например, что соединения двухвалентного хрома, подобно соединениям одновалентной ртути, склонны распадаться на металл и более высоко окисленную ступень:

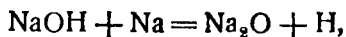


и что тогда металл, сообразно с его положением в ряду электрических напряжений, вступает в реакцию с водой. В этом случае такой способ выделения водорода совпадал бы с его получением при посредстве металлов и водородных ионов.

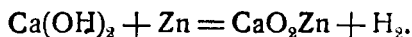
С вытеснением водорода из $\text{H}\cdot\text{OH}$ можно сравнить вытеснение водорода из аммиака $\text{H}\cdot\text{NH}_2$. Щелочные и щелочноземельные металлы дают с аммиаком амиды и водород: $\text{K} + \text{NH}_3 = \text{KNH}_2 + \text{H}$. Но различие состоит в том, что при низкой температуре аммиак может реагировать со щелочными металлами, присоединяясь к ним; при этом образуются водные растворы или даже аммиакаты $\text{Me}(\text{NH}_3)_x$, которые, в свою очередь, отдают водород лишь при более высокой температуре с образованием амида.

б) *Вытеснение водорода из других его соединений*

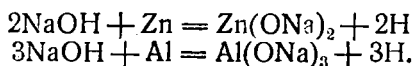
Из щелочных гидроксидов можно вытеснить водород металлами. Расплавленная гидроокись натрия, например, выделяет водород при обработке щелочным металлом:



а цинк, взятый в виде пыли, при накаливании с гидроксидом кальция, также замещает ее водород:



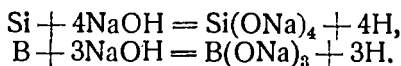
Также и в растворах происходит вытеснение водорода из гидроксидов наименее благородных металлов некоторыми более благородными металлами, если они могут образовывать кислород-содержащие (ан)ионы; лучше всего известно действие цинка и алюминия:



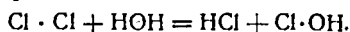
Может быть и эти реакции можно рассматривать, как отнятие от ионов водорода их заряда, так как водородные ионы в очень незначительном количестве должны присутствовать также и в растворе едкого натра и даже в расплавленном едком натре; эта „щелочь“, может быть, функционировать здесь в качестве „кислоты“. Однако в получившихся „цинкате натрия“ и „алюминате натрия“ натрий опять образует положительный остаток, так как при ионизации этих соединений получают ионы Na^+ и ZnO_2^- и, соответственно, Na^+ и AlO_3^- .

Некоторые неметаллы могут иногда также вытеснять водород из гидратов оксидов щелочных металлов, в особенности те из них, которые

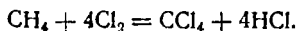
образуют „металлические“ модификации. Так, кремний и бор реагируют как с растворенным, так и с расплавленным едким натром по схеме:



Но если водород легко вступает в соединение с неметаллом, то он тогда не выделяется в свободном состоянии. Так, при действии на едкий натр хлора, освобождающийся водород тотчас же вступает в соединение с избытком хлора, так что в этом случае реакция представляет из себя по существу гидролиз:



Равным образом при взаимодействии метана с хлором не получаются четыреххлористый углерод и свободный водород, но последний образует с присутствующим хлором хлористый водород:



Способность соединяться с водородом в сильной степени обнаруживают в особенности неметаллы шестой и седьмой групп периодической системы; поэтому они — непригодны для получения водорода. — Другая группа неметаллов отличается в этом отношении промежуточными свойствами; так, например, фосфор, хотя и выделяет, как и кремний, некоторое количество свободного водорода, но образует кроме того некоторое количество фосфористого водорода, аналогично образованию хлористого водорода при действии хлора.

К категории реакций вытеснения водорода из его соединений другими элементами следует также отнести гидролиз гидридов металлов, который ведет к выделению свободного водорода. Гидриды металлов разлагаются при действии воды на гидраты окисей и водород.

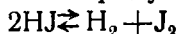


Действие воды на гидрид также является, таким образом, реакцией обменного разложения, как и реакция между хлором и метаном. Разница заключается лишь в том, что в последнем случае оба реагирующих тела случайно дают один и тот же продукт реакции — атомы водорода, — так что при соединении этих последних получается аналитически однородное вещество.

Следует, кроме того, упомянуть об образовании водорода при действии водных щелочей на силоксаны и бораны (см. эти последние) и, наконец, на образование водорода при процессе брожения.

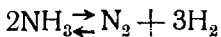
2. Метод получения водорода путем разложения

Этот метод получения водорода по своему практическому значению уступает предыдущему благодаря тому, что подходящие для него соединения являются или сравнительно малодоступными, или же их разложение происходит при неблагоприятных для практических целей температурах. Тем не менее этим методом можно пользоваться, применяя для получения водорода его соединения со многими неметаллами или металлами, как H_2O , H_2S , NH_3 ¹⁾, HBr , HJ , AsH_3 , NaN , CaH_2 и другими. Если эти соединения водорода — эндотермичны, то их разложение может происходить уже при комнатной температуре (например у иодистого или мышьяковистого водорода), иногда же для этого требуется внешнее воздействие (например в случае ацетилена C_2H_2). Для экзотермичных соединений такое разложение становится заметным чаще всего только при повышенной температуре. Оно протекает лишь до достижения некоторого состояния равновесия; согласно закону обратимых реакций (сравн. стр. 61 и 67), например, получающееся, количество продуктов разложения при реакции



¹⁾ Получение водорода из NH_3 путем каталитического разложения приобретает в последнее время весьма важное значение в технике (*Прим. ред.*).

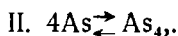
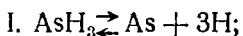
зависит от температуры этой реакции, а при реакции



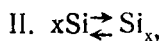
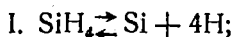
оно обусловлено еще кроме того и давлением. В последней из этих реакций количество получающихся молекул (4) больше, чем число молекул подвергающихся разложению (2). Здесь, следовательно, образование соединений сопровождается уменьшением объема, и оно должно поэтому, согласно закону наименьшего принуждения, усиливаться с повышением давления. Наоборот, у иодистого водорода число молекул при окончании реакции не изменяется, оставаясь равным 2; поэтому давление при этой реакции остается без изменения и, обратно, изменение давления не должно, следовательно, влиять на состояние равновесия. Так как эти реакции, как обратимые, подчиняются закону действующих масс, например,

$$\frac{\text{H} \times \text{J}}{\text{HJ}} = K,$$

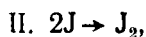
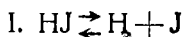
то можно усилить реакцию удалением из системы находящейся в состоянии равновесия одного из продуктов разложения (иода). Таким путем уменьшится числитель дроби и, следовательно, для сохранения постоянства величины K должен уменьшиться и знаменатель. Если таким образом удалять соответствующий продукт разложения непрерывно, то распад произойдет до конца. Такое удаление можно осуществить химическим путем, но часто оно происходит уже благодаря тому, что соответствующий продукт разложения подвергается какому-нибудь вторичному процессу, например, под влиянием полимеризации переходит из газообразного состояния в твердое (из которого он уже не может обратиться снова в газ). Так именно и протекает процесс, например, при разложении мышьяковистого водорода, которое наступает уже без приложения извне энергии:



или при разложении кремнистого водорода, протекающем при нагревании:



Такое вторичное изменение одного из продуктов распада происходит очень часто; если оно практически протекает до конца, то получение водорода приобретает характер также необратимой и протекающей до конца реакции, если же вторичное изменение является само по себе равновесной реакцией, то оно не влияет на состояние равновесия реакции образования водорода. Распад иодистого водорода хотя и сопровождается вторичной перегруппировкой получающихся атомов иода между собой:



однако, если иод получается при этом в виде паров, то присутствия в нем хотя бы в незначительном количестве атомов иода достаточно, для обратного образования иодистого водорода. Если, наоборот (при низкой температуре), предоставить иоду возможность сконденсироваться в твердое состояние, то присутствие в его парах свободных атомов иода окажется настолько ничтожным, что основная реакция разложения иодистого водорода практически протекает до конца.

Вторичные изменения, препятствующие обратному образованию исходных водородных соединений, могут и не иметь характера полимериза-

нии. При нагревании органических веществ, сопровождающемся нередко выделением водорода, большею частью не наступает никакого состояния равновесия, но получается полное разложение, благодаря тому, что в веществе, остающемся после разложения наступает перегруппировка связей, вызывающая в нем дальнейшие изменения; образовавшееся таким путем измененное соединение уже не подвергается воздействию водорода. Равным образом и сам водород, выделившийся в виде атомов, соединяется в молекулы, которые, разумеется, отличаются иной реакционной способностью, по сравнению с свободными атомами. Дело здесь заключается в том, что состояние равновесия обуславливается только первичными продуктами распада и нарушается, если эти последние претерпевают изменения.

Можно также вызвать полное выделение всего водорода и химическим путем. Если, например, к находящейся в равновесии смеси $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ прибавить углерода, то имеющийся в равновесном состоянии кислород будет потреблен на образование окиси углерода и углекислоты, и для поддержания равновесия новая часть его должна будет выделиться из воды, которая вновь пойдет на образование окислов углерода и т. д., таким образом можно получить количественное выделение водорода. Этот процесс (получение водяного газа) в технике иногда видоизменяют таким образом, что накаливают уголь с веществом, могущим отдавать воду, как, например, с гашеной известью, или же пропускают над нагретой гашеной известью ток окиси углерода, при чем тогда последняя отнимает кислород; или, наконец, пропускают водяной пар над карбидом кальция, в котором как содержащийся в нем кальций, так и углерод способны отнимать от водяного пара кислород.

Получение галоидов

1. Получение по методу разложения

Образование свободных галоидов путем распада их соединений происходит с возрастающей легкостью в ряду: фтор→хлор→бром→иод. Иод по сравнению со всеми остальными галоидами является наименее прочно связанным в образуемых им соединениях, независимо от того, будем ли мы иметь дело с соединениями его с металлами или с неметаллами. Теплота образования иодидов почти всегда ниже соответствующих теплот образования соединений других галоидов, сообразно чему и разложение их происходит уже при меньшей затрате энергии извне. В следующей таблице приведены теплоты образования некоторых соединений галоидов; из их сравнения можно убедиться в постоянном их уменьшении от фтора к иоду:

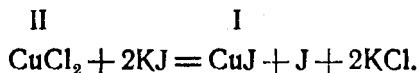
Теплоты образования:

HF (газообр.) 35,8 кал.	HCl (газообр.) 22,0	HBr (газообр.) 8,5	HI (газообр.) — 6,2 кал.
	PCl ₃ (жидк.) 76	PBr ₃ (жидк.) 45	PI ₃ (тверд.) 11 кал.
SiF ₄ (газообр.) 240	SiCl ₄ (жидк.) 128	SiBr ₄ (жидк.) 71	SiI ₄ (тверд.) 6,7 кал.
SbF ₃ (тверд.) 141	SbCl ₃ (тверд.) 91	SbBr ₃ (тверд.) 61	SbI ₃ (тверд.) 29 кал.
PbF ₂ 108	PbCl ₂ 83	PbBr ₂ 64	PbI ₂ 40 кал.
KF 118	KCl 106	KBr 95	KI 80 кал.

Так как выделение галоидов из их соединений является обратимым процессом, то положение равновесия этого процесса дает меру для способности выделения галоидов из этих соединений; галоидоводородные кислоты разлагаются при абсолютной температуре в 600°:

	HCl	HBr	HI
на	0,0000015	0,0035	18,9%.

Если какой-нибудь элемент обладает несколькими степенями валентности, то тенденция к выделению галоида из его галоидного соединения возрастает с увеличением валентности этого элемента. Так как иод всего легче выделяется из его соединений, то при попытке получить путем обменного разложения из хлорида высшей валентности — иодид, например, при действии на хлорид иодистым калием, — соответствующий иодид не образуется вовсе, но выделяется свободный иод; одновременно получается иодид более низкой валентности. Так, например, при реакции FeCl_3 с KJ не образуется FeJ_3 , ибо последний тотчас разлагается на Fe_2J_6 и на свободный иод. Аналогично протекает реакция между CuCl_2 и KJ , причем получается иодид низшей степени окисления меди:



Соединения фтора, в противоположность иодистым соединениям, являются наиболее постоянными в ряду галоидных соединений. К ним примыкают соединения хлора. Соединения брома являются промежуточными в этом отношении между хлористыми и иодистыми. Устойчивость галоидных соединений уменьшается с возрастанием их атомного веса, точнее, с возрастанием их атомного объема, и соответственно с этим уменьшается и валентность элементов по отношению к галоидам в том же порядке. Мы уже раньше видели, что железо по отношению к иоду не может быть трехвалентным; равным образом существуют элементы, которые проявляют также в их бромидах меньшую валентность, чем в хлоридах, а в хлоридах — меньшую, чем в их фторидах.

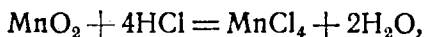
С ванадием, например, соединяются четыре атома хлора, — но лишь три атома брома. Высшими галоидными соединениями молибдена являются; гексафторид, пентахлорид, тетрабромид и диодид. Вольфрам с фтором, хлором и бромом образует соединения, в которых он является шестивалентным, а в соединения с иодом он только четырехвалентен. Аналогична и устойчивость галоидных соединений неметаллов. У серы в качестве соединения высшей валентности известны шестифтористая сера, четыреххлористая, бромид серы соответствующий формуле S_2Br_2 , но совершенно неизвестно ни одного соединения серы с иодом. Для фосфора известен чрезвычайно теплоустойчивый пятифтористый фосфор, разлагающийся лишь при нагревании до нескольких сот градусов пятихлористый фосфор, легко диссоциирующий пятибромистый фосфор, но неизвестно пятииодистого фосфора. У мышьяка и сурьмы наблюдаются аналогичные соотношения.

Сообразно сказанному выше, — по методу разложения труднее всего получить фтор. Он выделяется только при нагревании MnF_3 , причем это соединение переходит в MnF_2 ; кроме того, в очень незначительном количестве можно, повидимому, получить фтор при прокаливании двойных фторидов в четырехфтористого свинца PbF_4 (Ruff, Z. anorg. Chem. 98 27 [1916]). Наоборот, иод по методу разложения получается легче всего часто даже без всякого притока энергии извне. Так, эндотермичный иодистый водород разлагается уже при комнатной температуре самопроизвольно, хотя, правда, в темноте этот процесс происходит крайне медленно. На свету это разложение протекает гораздо скорее. Так как при комнатной температуре J_2 и H_2 не соединяются вновь в HJ , то реакция

их образования является необратимой и ведет к количественному выделению иода (Bodenstein, Z. phys. Chem. 22, 23 [1897]).

Упомянутые выше непостоянные высшие степени соединения элементов с иодом, — если они вообще могут образовываться, — мгновенно распадаются.

Для получения хлора и брома по методу разложения чаще всего пользуются их неустойчивыми соединениями с четырехвалентным марганцем. Если двуокись марганца MnO_2 подвергнуть на холоду действию соляной кислоты, то получается темнубуря жидкость, содержащая соотв. H_2MnCl_6 :



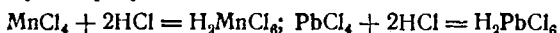
которая медленно при стоянии и быстрее — при нагревании, выделяет хлор, причем происходит разложение:



Совершенно аналогичным образом получается бром, если двуокись марганца подвергнуть действию бромистого водорода; здесь, однако, выделение галоида происходит еще легче, как это и понятно из сказанного выше. Еще легче получается иод из двуокиси марганца и иодистого водорода. При этих реакциях нет необходимости обязательно пользоваться чистыми галоидоводородными кислотами; часто вместо соляной кислоты применяют смесь поваренной соли и серной кислоты, сберегая расход на изготовление соляной кислоты.

Вместо двуокиси марганца можно применять также и другие высшие металлические окислы, например двуокись свинца PbO_2 . Реакции протекают совершенно аналогично. Первоначально получающийся $PbCl_4$ разлагается на $PbCl_2$ и Cl_2 ; и здесь также реакции с кислотами более тяжелых галоидов протекают легче и быстрее.

При взаимодействии двуокисей марганца или свинца с хлористоводородной кислотой $MnCl_4$, соотв. $PbCl_4$, получаются впрочем лишь в сравнительно незначительном количестве. Главным продуктом реакции являются здесь продукты присоединения этих тетрагалондных соединений к хлористому водороду:



которые, однако, в свою очередь, отщепляют лишь небольшое количество соляной кислоты. Выделение хлора вероятно происходит лишь в таком количестве, в котором присутствует свободный тетрахлорид, так как эти продукты присоединения, так называемые галоидокислоты, являются значительно более устойчивыми, чем те отдельные соединения, из которых они составлены. То же самое можно сказать и относительно их солей. Так, свободный $MnCl_4$ вообще невозможно изолировать, однако K_2MnCl_6 сохраняется довольно долгое время. $PbCl_4$ медленно разлагается уже при комнатной температуре, а K_2PbCl_6 выдерживает нагревание до 100° . Разложение $AuCl_3$ при температуре в 290° на $AuCl$ и Cl_2 обуславливает при этой температуре образование давления в одну атмосферу, а давление газообразных продуктов разложения $KAuCl_4$ при температуре около 440° достигает только половины атмосферы.

Галоидокислоты и их соли так же, как и свободные галоидные соединения, тем более устойчивы, чем ниже атомный вес участвующего в их образовании галоида. Поэтому двойные фториды являются наиболее устойчивыми из них, и нам известны фторокислоты многих элементов, которые не образуют других галоидокислот. Крайне устойчивой является кремнефтористоводородная кислота и ее соли, между тем как соответствующая кислота хлора H_2SiCl_6 неизвестна. У титана соли кислоты H_2TiF_6 хорошо известны, в то время как соответственные соединения с другими галоидными солями, хотя и могут образовываться, но являются очень неустойчивыми. Борофтористоводородная кислота HBF_4 дает характерные соединения, а кислоты $HBCl_4$ и ее солей — не существует. Такую же картину мы наблюдаем у галоидокислот металлов: соли $HSbCl_6$ — многочисленны и устойчивы, соли $HSbBr_6$ — легко отдают бром, и наконец, соли $HSbJ_6$ — неизвестны совсем. K_2PtCl_6 выдерживает нагревание до 400° , K_2PtJ_6 разлагается уже при 100° . Можно еще значительно продолжить перечисление этих примеров. Таким образом, получение свободных галоидов по методу разложения осуществляется также из галоидокислот тем легче, чем выше атомный вес, соотв. атомный объем галоида.

2. Образование галоидов по методу вытеснения

Общее.—Образование неметалла в свободном виде по методу вытеснения происходит всегда путем действия какого-нибудь окисляющего средства. В прежнее время под окислением подразумевали присоединение кислорода или отнятие водорода; однако оба этих процесса являются лишь частными случаями более обширной группы реакций, которые в широком смысле слова следует обозначить термином окисление. Окисление происходит при:

1. Повышении валентности по отношению к отрицательным элементам. Если, например, обработать FeCl_2 хлором так, чтобы оно перешло в FeCl_3 , то этот процесс также придется обозначить как окисление; при этом двухвалентное железо перешло в трехвалентное. Равным образом мы имеем дело с процессом окисления и в том случае, когда напр. As_2S_3 путем присоединения серы переходит в As_2S_5 , или когда металлический кальций, который в таком состоянии не обнаруживает никакой валентности, вследствие действия на него азота переходит в нитрид, Ca_3N_2 , и таким образом становится двухвалентным. Неметаллы также могут увеличивать свою валентность по отношению к отрицательным элементам, следовательно, они также могут подвергнуться окислению. Такой случай мы наблюдаем, например, когда еще не обнаруживающая, в состоянии простого вещества, никакой валентности сера, превращается в SO_2 , или когда четырехвалентная в этом соединении сера становится при переходе в SO_3 шестивалентной.

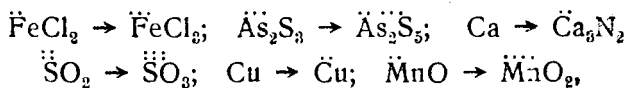
Окислением можно также назвать:

2. Уменьшение валентности по отношению к положительным элементам. Когда от сероводорода отнимают водород, так что в остатке получается сера, то этот процесс является окислением. Аналогичным процессом является процесс выделения хлора при нагревании хлорного золота: при этом хлор теряет свою валентность по отношению к золоту, — он поэтому окисляется.

Уменьшение валентности по отношению к положительным элементам и увеличение ее по отношению к отрицательным происходит при электролизе на аноде. Металлы, растворяясь у анода в виде ионов, увеличивают свой положительный заряд и вместе с тем свою валентность. То, что на аноде может иногда выделяться и кислород, не имеет непосредственного отношения к окислительным процессам при анодном растворении.

Мы выше установили, что валентность обусловлена внешними электронами атомов. Валентность по отношению к положительным элементам возникает путем присоединения к нейтральному телу отрицательных электрических зарядов (добавка электронов), валентность по отношению к отрицательным элементам — возникает путем отнятия отрицательного электричества от нейтрального тела (отдача электронов). Таким образом при процессе окисления от окисляемого тела отнимаются отрицательные электрические заряды. Это может происходить как непосредственно на электроде, так и благодаря тому, что данное дело приводится в соприкосновение с другим телом, которое обладает большим сродством к отрицательному заряду, сравнительно с тем веществом, которое должно быть окислено. По традиции, однако, окисление характеризуют не в качестве отнятия отрицательного заряда, а в качестве сообщения телу положительного заряда, кладя, таким образом, в основу определения процесса окисления не унитарное воззрение на природу электричества, а дуалистическое.

Во всех приведенных выше примерах окисляющийся элемент увеличивает свой положительный заряд:



или же он уменьшает свой отрицательный заряд:



Таким образом мы определяем окисление как сообщение атому положительного или отнятие от него отрицательного заряда.

Из этого непосредственно вытекает и определение восстановления как сообщения атому отрицательного или отнятие от него положительного заряда.

Примеры восстановления можно получить путем обращения в противоположном направлении всех приведенных выше реакций окисления: перевод четырехвалентного марганца в двухвалентный, трехвалентного железа — в двухвалентное, отнятие заряда от ионов меди, в результате чего образуется металлическая медь, присоединение к сере водорода и т. д. Приводимый часто в качестве примера самого обычного восстановителя водород, является таковым только потому, что он обладает тенденцией к переходу путем принятия положительного заряда в состояние водородного иона и таким образом он характеризуется способностью отнимать положительный заряд.

Ясно, таким образом, что восстановление не может никогда иметь места без одновременного окисления; ведь тот положительный заряд, который отдается восстановленным телом, должен перейти к другому телу, которое поэтому окажется окисленным. Окисление и восстановление находятся, таким образом, в соотношении причины и следствия, и одно из них не может иметь места при отсутствии другого. Подобно тому как если одно тело „оказывает давление“, то какое-нибудь другое тело обязательно должно „испытывать давление“, так ни одно тело не может „быть окисленным“ без того, чтобы другое одновременно не оказалось „восстановленным“. Называть процесс, выражаемый формулой $2\text{FeCl}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{FeCl}_3$ реакцией окисления железа неправильно; это выражение относится здесь только к хлористому железу, но в отношении молекулы хлора тот же процесс будет представлять собой реакцию восстановления. Тем не менее по традиции обозначают многие процессы в качестве процессов окисления, и именно в тех случаях, когда происходящий наряду с окислением процесс восстановления имеет лишь второстепенное значение. В приведенном только что случае, например, принятие электрического заряда хлором является в химическом отношении на практике менее важным процессом, сравнительно с процессом получения хлорного железа, хотя оба процесса, будучи противоположными друг от друга неотделимы.

Таким образом, свойство веществ подвергаться окислению или восстановлению обусловлено их способностью принимать или отдавать электрические заряды. Мы уже ранее (стр. 112), при рассмотрении ряда напряжений элементов, ознакомились с масштабом, определяющим меру этой способности. Ряд напряжений является, таким образом, одновременно в некотором роде и окислительным и соответственно восстановительным рядом. Элемент, стоящий в этом ряду выше, обладая большой склонностью к принятию положительного заряда, всегда является вос-

становителем в отношении ионов элемента, занимающего более низкое положение в том же ряду. В случае, если присутствие воды не вызывает вторичных реакций, то это восстановление становится заметным благодаря тому, что стоящий ниже элемент выделяется из раствора его ионов под действием более высоко стоящего элемента; так, цинк может выделять медь в металлическом виде, отнимая заряды от ее ионов. Подобно тому, как это сделано для ряда напряжений элементов, можно и соединения и соответственно ионизированные радикалы в отношении их способности окисляться и восстанавливаться расположить в ряд.

Каждая реакция, сопровождающаяся перенесением заряда, при которой, следовательно, одновременно происходят окислительный и восстановительный процессы, состоит поэтому из двух отдельных процессов, каждому из которых соответствует собственный электрический потенциал. Поэтому результаты измерений электродвижущих сил, возникающих при таких процессах, поскольку они слагаются из двух составляющих, на первый взгляд представляются неудобными для сравнения. Если однако, производить окисление всегда одного и того же восстанавливающего средства, например, заряженного водородом платинового электрода (для этого пользуются платиновым электродом, погруженным в нормальный раствор ионов водорода), то составляющая восстановительного процесса остается все время одной и той же, и разницу в измерениях приходится приписывать только той составляющей электродвижущей силы, которая действует окисляющим образом. Измерение полной электродвижущей силы цепи:

H-электрод/раствор электролита/окислитель

покажет в этом случае тем более высокий потенциал, чем большее значение будет иметь сила окислительного агента¹⁾.

Может, однако, случиться, что водородный электрод в отношении какого-нибудь сравниваемого с ним окислителя станет отрицательным полюсом. Тогда платиновый электрод окажется в некотором роде окислителем, т. е. находящийся на нем водород не будет больше превращаться в положительно заряженные ионы, но, наоборот, находящиеся на электроде ионы водорода будут на нем разряжаться, т. е. восстанавливаться. Таким образом и в ряду окислителей и восстановителей водород так же, как и в ряду напряжений, занимает некоторое среднее положение. Если расположить восстановители и окислители в ряд по величине их частных потенциалов, то этот ряд дает возможность определить, какой член его может являться в отношении данного члена окислителем и какой — восстановителем, так как понятие окисляющего и, соответственно, восстанавливающего средства, является, как и в ряду напряжений элементов, лишь относительным. При обычном способе составления такого ряда, т. е. начиная с наиболее слабого отрицательного потенциала, всякий выше стоящий член его будет всегда по отношению к ниже стоящему восстановителем.

Такой ряд окисляющих и восстанавливающих средств, сохраняющий значение однако лишь при определенных внешних условиях, имеет следующий вид:

¹⁾ Относительно вычисления этих потенциалов см. в учебниках физической химии или электрохимии. См. также М и с л о в и ц е р. Измерение концентрации водородных ионов в жидкостях. НХТИ Л. 1930 г., Л е м а н. Концентрация водородных ионов. ГИЗ М. 1929. Б р и т - т о н. Концентрация водородных ионов (печатается).

Частные потенциалы на платиновых электродах ¹⁾ по сравнению с водородным электродом:

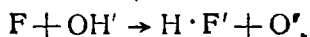
SnCl ₂ в KOH	-0,861 V	K ₂ Cr ₂ O ₇	+0,502 V
Na ₂ S	-0,651 "	KNO ₃	+0,577 "
Гидроксиламин в KOH	-0,616 "	Cl ₂ в KOH	+0,626 "
J ₂ в KJ	-0,378 "	FeCl ₃	+0,678 "
Водород в HCl	-0,311 "	HNO ₃	+0,697 "
J ₂ в KOH	-0,070 "	HClO ₄	+0,707 "
SnCl ₂ в HCl	-0,064 "	H ₂ Cr ₂ O ₇	+0,837 "
NaN ₂ PO ₂	-0,044 "	HClO ₃	+0,856 "
CuCl ₂	+0,007 "	Br ₂ в KBr	+0,865 "
FeSO ₄ нейтр.	+0,073 "	KJО ₃	+0,929 "
Гидроксиламин	+0,076 "	MnO ₃ в KCl	+1,068 "
H ₂ SO ₃	+0,158 "	Cl ₂ в KCl	+1,106 "
FeSO ₄ в H ₂ SO ₄	+0,234 "	KMnO ₄	+1,203 "

Из приведенных данных видно, что способность различных веществ служить „окисляющим веществом“ является лишь относительной. Данное вещество является окислителем в отношении таких веществ, которые стоят в ряду окислителей выше его, но оно может в то же время, при известных обстоятельствах, действовать и в качестве восстановителя на те вещества, которые в ряду находятся ниже его. Из таблицы видно также, что одни и те же вещества обладают очень различной окислительной способностью в зависимости от той среды, в которой они находятся; так, например, хлор в растворе хлористого калия действует как окислитель значительно сильнее, чем в щелочном растворе, а солянокислый раствор хлористого олова восстанавливает значительно слабее, чем щелочной раствор той же соли.

После всего сказанного процесс получения галоидов по методу вытеснения становится вполне ясным. Начнем с обсуждения вытеснения галоидов из галоидных ионов.

Вытеснение из ионов совершается тем легче, чем менее прочно данный ион удерживает свой электрический заряд; оно легче всего у ионов иода, и труднее всего у ионов фтора. Такое вытеснение можно осуществить при помощи всех тех веществ, которые обладают большей тенденцией присоединять к себе электрический заряд, чем данный галоид.

Получение фтора. Так как нам не известно ни одного вещества, которое бы удерживало отрицательный заряд с большей силой, чем фтор, то этот последний не может быть выделен из его ионов путем реакции обменного разложения никаким другим веществом. Но мы можем выделить фтор из его ионов, сообщая последним положительный заряд несвязанного электричества (снимая с него электрон), т. е. путем электролиза. Электролиз следует, конечно, производить в такой среде, которая не вступает в реакцию с освобождающимся фтором. Поэтому электролиз нельзя производить в присутствии воды, так как отрицательные ионы последней тотчас же отдадут свой отрицательный заряд фтору и вместо фтора выделится кислород:



Получение фтора осуществляется лучше всего путем электролиза безводной плавиковой кислоты или расплавленных фтористых солей. В такой жидкой среде часть электролита распадается на ионы, а сама жид-

¹⁾ Растворы в большинстве случаев содержали ок. 0,2 моля в литре.

кость служит для них растворяющей средой. Это распадение на ионы подчиняется закону действия масс и может быть схематически изображено формулой

$$\frac{H \cdot \times HF_2'}{H_2F_2} = K.$$

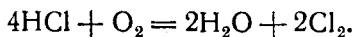
По мере того, как вследствие отнятия зарядов от ионов фтора их число будет непрерывно уменьшаться, они, для поддержания постоянства приведенного равновесия, должны будут образовываться вновь из еще не диссоциированных молекул, и таким образом можно довести электролиз до конца, несмотря на незначительное количество имевшихся вначале диссоциированных молекул. Химически чистая плавиковая кислота, однако, мало пригодна для электролиза, так как в ней диссоциация молекул плавиковой кислоты на ионы столь ничтожна, что она едва проводит ток. Если же в ней растворить фтористый калий или аммоний, то получается жидкость, значительно лучше проводящая ток подобно тому, как получать кислород и водород электролизом чистой воды также весьма трудно, но этот процесс облегчается, если растворить в воде какую-нибудь соль.

Рабочий сосуд также не должен подвергаться действию фтора. Подходящим для его изготовления материалом является кроме платины также и медь. Отвод газообразного фтора производится через трубы из плавикового шпата или фтористого натрия, так как фтористые соединения не поддаются действию фтора. Сосуд для электролиза, в виду низкой точки кипения плавиковой кислоты, охлаждают смесью спирта и углекислоты или кипящим хлористым метилом (т. кип.—23°).

Получение хлора. Отнятие зарядов от ионов хлора, брома и в особенности иода чисто химическим путем осуществляется легче, чем отнятие зарядов от ионов фтора, так как они удерживают эти заряды менее сильно. Ионы какого-нибудь из этих галоидов можно лишить их зарядов путем приведения их во взаимодействие с молекулами другого галоида с более низким атомным весом; таким образом получается свободный галоид из его ионов. Таким путем лишаются заряда:

ионы иода путем взаимодействия с атомами брома, хлора или фтора,
ионы брома " " " " хлора или фтора,
ионы хлора " " " " фтора.

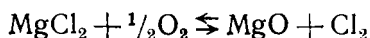
При высоких температурах можно пользоваться в качестве агента, вытесняющего галоиды также и кислородом. Вытеснение из соляной кислоты хлора кислородом лежит в основании процесса Дикона. Этот процесс основывается на реакции:



Изучение равновесия этой реакции показало, что при 600° хлор и кислород обладают почти одинаковой тенденцией к соединению с водородом. Поэтому при этой температуре выход хлора должен достигать 50%. При понижении температуры тенденция к соединению кислорода с водородом увеличивается быстрее, чем тенденция к соединению хлора с водородом, и поэтому выход свободного хлора возрастает; однако, несмотря на это сама реакция все же протекает при низких температурах медленнее, так что на практике нельзя проводить эту реакцию при температурах ниже 400°. При этой температуре устанавливается такое состояние равновесия, при котором выход хлора равняется приблизительно 80%. Для достижения равновесия в достаточно короткое для практических целей время, необходимо введение катализатора в качестве

которого Диконом была предложена CuCl_2 . Другие медные соли (сульфат) являются также катализаторами для этой реакции, но они действуют хуже; слабее также — каталитическое действие никкелевых солей и закисных солей марганца. Действие CuCl_2 , по Дикону заключается в том, что сначала происходит ее распад на CuCl и хлор: $\text{CuCl}_2 \rightarrow \text{CuCl} + \text{Cl}$; затем закисная соль меди под влиянием кислорода переходит в основную хлористоводородную соль, например в $\text{CuO} \cdot \text{CuCl}_2$, которая реагируя с соляной кислотой, снова переходит в CuCl_2 . Эта схема реакции, являясь в общем правильной, не дает, однако, исчерпывающего объяснения происходящему при ней каталитическому процессу.

Вместо соляной кислоты можно подвергать окислению кислородом и другие соединения хлора. Так, например, большое промышленное значение приобрела обработка кислородом получающегося в больших количествах в виде побочного продукта при разработке калиевых удобрений хлористого магнезия. Эта обратимая реакция

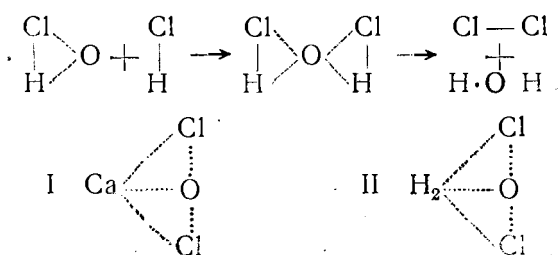


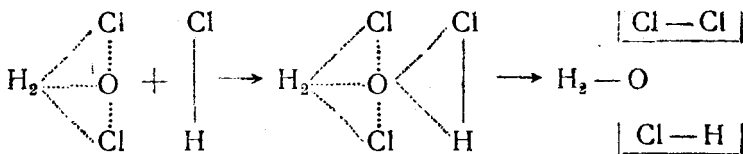
при 750° дает выход хлора в 50% . Промежуточное образование оксихлорида магнезия, который с соляной кислотой обратно переходит в хлорид позволяет пользоваться хлористым магнезием, как катализатором, аналогично роли CuCl_2 в процессе Дикона.

Только немногие окисляющие средства являются достаточно сильными, чтобы произвести отнятие зарядов от ионов хлора мокрым путем. К таким окислителям прежде всего принадлежит марганцовая кислота, HMnO_4 , хромовая кислота H_2CrO_4 , и кислородосодержащие кислоты хлора, как HClO и HClO_3 . В этих случаях окисление протекает только в кислой среде и совершенно не происходит в щелочном растворе. Как мы уже видели раньше (см. стр. 127), потенциал окисляющего вещества, в сильной степени зависит от среды; это явление, может быть объясняется тем, что строение кислот является иным, чем строение их солей. На этом вопросе мы еще остановимся ниже.

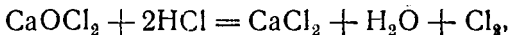
Процесс выделения хлора из хлорноватистой кислоты, и из соляной кислоты можно, однако, рассматривать также и в качестве реакции разложения. При этом выделении хлора, происходящем очень легко при действии соляной кислоты на гипохлориты или при обработке в Кипповском аппарате соляной кислотой, спрессованной в кубики хлорной извести, очень близкой по составу к гипохлоритам, вероятно, в качестве промежуточной стадии, протекает процесс присоединения хлористого водорода к атому кислорода; при этом образуется HOCl ; это присоединение становится особенно понятным, если принять для этой кислоты строение опирающееся на формулу с побочными валентностями, предложенную Шефером (*Z. phys. Chem.* **93**, 318 [1919]),

С кислотой (II), соответствующей хлорной извести (I), реакцию (схематически) можно было бы изобразить следующим образом:





Таким образом в итоге реакции между хлорной известью и соляной кислотой изображается следующим уравнением:



т. е. на одну молекулу хлорной извести выделяется одна молекула хлора.

Кислоты с большим содержанием хлора оказывают, как это на первый взгляд ни странно, меньшее окисляющее действие на соляную кислоту, чем HClO . Однако, это явление может быть объяснено, если мы примем, что образуются подобные же промежуточные продукты присоединения; действительно, в продукте присоединения HClO , HCl каждый атом кислорода удерживает два атома хлора, в продукте же присоединения HClO_3 , 3HCl на один кислородный атом приходится только 1,33 атома хлора; поэтому связь хлора может быть, следовательно, в этом случае, прочнее.

По сравнению с чисто химическими процессами получения хлора путем отнятия заряда от его ионов гораздо большее значение в технике имеет процесс отнятия зарядов от ионов хлора электрохимическим путем, и по этому способу в настоящее время добывается почти весь хлор для химической промышленности. Хлор получается при этом в качестве более или менее ценного побочного продукта при электролизе хлористых щелочных солей. Получение хлора в качестве главного продукта электролиза производится лишь в редких случаях; этот процесс мы подробнее обсудим, когда будем говорить о главных продуктах электролиза (см. стр. 363).

Получение брома. Получение брома не отличается по сравнению с получением хлора почти никакими особенностями. Оно происходит значительно легче, чем получение хлора, с одной стороны, вследствие уже отмеченного более слабого сродства брома ко всем элементам, а с другой — в связи с этим — благодаря более слабой склонности брома удерживать отрицательный заряд. Число окислителей, которые могут применяться для выделения свободного брома, значительно больше, чем для выделения хлора. Кроме таких окислителей, которые были указаны для хлора, на первом месте можно в данном случае указать на самый хлор, который почти исключительно и применяется для выделения брома; затем для той же цели применяются также и многие другие вещества, которые обычно не считаются „окислителями“, например концентрированная серная кислота.

В то время, когда электролитическое получение хлора было менее распространено и в то время, когда еще не ощущалось его переизводства, бром частично получали также путем электролиза. Для этого электролизу подвергали маточные растворы карналита, причем примесь в них хлористых солей не препятствовала этому процессу, так как для отнятия заряда от иона хлора требуется большее напряжение, чем для электролиза солей брома:

Напряжение разложения хлоридов, бромидов, иодидов:

	Cl	Br	I	вольт
Na	1,97	1,74	1,51	.
K	2,10	1,71	1,19	.

Частные потенциалы галоидов при 25° в растворе, насыщенном галоидом, равны

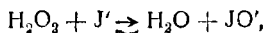
J_2 /норм. раств. KJ	0,566 вольт	Cl_2 /норм. раств. HCl	1,366 вольт
Br_2 „ „ KBr	1,121 „	F_2 „ „ HF	ок. 1,85 „

Поэтому, применяя некоторое промежуточное напряжение, можно выделять бром, без одновременного выделения хлора. Материалом для анода служит пиролюзит или уголь, а катод применяется не поляризующийся, причем электролиз производится без диафрагмы, так как незначительное количество гипобромитов, которые при этом образуются на катоде, восстанавливаются опять в бромиды.

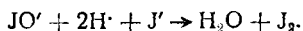
Получение иода. Легче всего, иногда даже без всякого внешнего вмешательства, выделяется из своих соединений иод. Это окисление происходит в кислой среде несравненно легче, чем в нейтральной, так как H^+ -ион каталитически облегчает отнятие заряда от J^- -иона. Также и присутствие большого количества недиссоциированного иодистого водорода в концентрированном растворе благоприятствует этому процессу, так как иодистый водород, как эндотермическое соединение противодействует действию окисляющего вещества слабее, чем ионы иода или же чем экзотермические иодистые металлы. Таким образом здесь параллельно происходит как разложение, так и вытеснение, однако главным образом протекает последняя из этих реакций (вытеснение).

Кислород легко вытесняет иод из иодистого водорода. При комнатной температуре эта реакция очень замедлена, а при высокой — она протекает гладко. Смесь обоих газов при воспламенении горит красным пламенем. Энергичнее, чем молекулярный кислород действуют вещества, которые могут выделять его в виде отдельных атомов. Таково например, действие H_2O_2 ; однако и перекись водорода действует далеко не мгновенно, благодаря чему нельзя рассматривать этот процесс как чисто ионную реакцию обменного разложения.

В зависимости от того, присутствует ли в реакционной смеси кислота или мы имеем дело с нейтральным раствором, реакция протекает различно. В кислом растворе она протекает в две ступени (Noyes и Scott, Z. phys. chem. 18, 118 [1895]; 19, 692 [1896]). Сначала происходит медленная реакция, продолжительность которой поддается измерению:



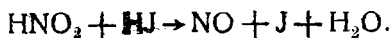
и затем — мгновенная:



В нейтральном растворе разложение происходит совсем иначе: выделение иода в этом случае совершенно незначительно, но зато H_2O_2 под влиянием каталитического действия ионов иода выделяет кислород.

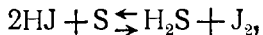
Если к смеси H_2O_2 и HJ прибавить немного молибденовой кислоты, то течение реакции очень сильно ускоряется. Вероятно в этом случае образуется в промежуточной стадии реакции какая-то полимолибденовая кислота, которая гораздо легче отдает свой кислород, чем перекись водорода. И в самом деле, действуя на соединения молибдена, можно получить пермолибдаты, которые непосредственно реагируют с HJ . Соответственно этому и другие кислоты перекисного типа, как, например, кислота Каро, H_2SO_5 , отличаются способностью очень энергично выделять иод, в то время как надсерная кислота, $H_2S_2O_8$, способствует этому выделению лишь весьма медленно и только в той степени, в которой из нее путем гидролиза образуется кислота Каро.

Все окислы азота являются эндотермическими соединениями и склонны отдавать кислород. Поэтому все они в состоянии окислять иодистый водород до иода (иногда даже дальше). Закись и окись азота сами при этом восстанавливаются до аммиака, причем эта реакция протекает медленно. Быстрее реагирует азотистая кислота, которая главным образом дает окись азота:



Азотная кислота реагирует весьма энергично и, в некоторых случаях, с появлением красивого красного пламени.

Также окислы серы и концентрированная серная кислота отдают свой кислород, вытесняя иод, причем в качестве остатка получаются, в зависимости от обстоятельств, различные продукты восстановления: двуокись серы, свободная сера и даже сероводород. Даже сера в элементарном виде может отнимать водород от иодистого водорода, при чем образуется сероводород, а иод выделяется в свободном состоянии; этот процесс может происходить как в присутствии, так и в отсутствии воды, и в водном растворе он протекает с большой скоростью. Указанная реакция приводит к состоянию равновесия, так как, с другой стороны, и свободный иод разлагает сероводород:

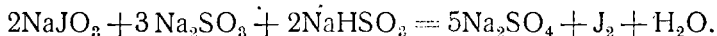


но при обычных условиях положение равновесия находится на стороне выделения свободного иода. — Фосфор удерживает кислород прочнее, чем сера, благодаря чему P_2O_5 не изменяется от действия HI; тем не менее POCl_3 при высокой температуре отдает свой кислород, выделяет иод и переходит в PCl_3 .

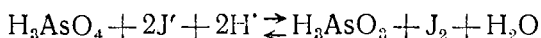
Сильнее всего вытесняют иод из иодистого водорода галогиды. При этом нет необходимости, чтобы они находились обязательно в свободном состоянии, но они могут оказывать действие и в соединениях, которые, не будучи электролитически диссоциированными, содержат однако галогид в подвижной форме. Хлористая сера, S_2Cl_2 , энергично реагирует с иодистым водородом, причем водород последнего вступает в реакцию как с хлором (образование HCl), так и с серою (образование H_2S). Хлористый сульфурил, SO_2Cl_2 , также выделяет свободный иод из иодистого водорода.

В тех случаях, когда иод может соединиться с вытесняющим его элементом, он не выделяется в свободном виде. Хотя, например, можно разложить HI фосфором, однако при этом получается не свободный иод, а PJ_3 . Иногда случается, что часть иода выделяется в свободном виде, а другая его часть вступает в соединение с вытесняющим его элементом. Так, при действии нейтрального гипохлорита или хлорита на ион иода, выделяется в свободном виде лишь часть иода, а частью образуется иодат.

Едва ли нужно упоминать, что и хлорноватая, хромовая и марганцовая кислоты выделяют иод из иодидов, так как они ведь разлагают даже гораздо труднее поддающийся окислению хлористый водород. Эти реакции протекают настолько полно, что ими можно пользоваться для выделения в вполне определенных количествах иода в целях установки титра тиосульфатных растворов. Также полностью происходит и восстановление иодистым водородом иодноватой кислоты. Эта кислота является, между прочим, важным исходным материалом для технического получения иода. Натриевая соль ее, содержащаяся в чилийской селитре, переводится в иод при действии смеси кислого и среднего сульфита.



Восстановление мышьяковой кислоты ионами иода известно из аналитической химии. Оно происходит в кислом растворе только до определенного состояния равновесия



(Роебиск, Journ. of Phys. Chem. 6, 365 [1902]); однако можно путем уменьшения концентрации водородных ионов, например, путем добавле-

ния бикарбоната, настолько сдвинуть равновесие этой реакции в сторону образования мышьяковой кислоты, что эта реакция может быть применена для титрования иода.

Получение кислорода.

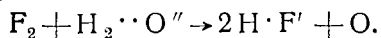
Для получения кислорода в больших количествах используют его присутствие в атмосфере. Для этого воздух подвергают сложному механическому процессу, причем его сначала охлаждают расширением, а затем используя получившийся холод, сжимают до меньшего объема. Затем сжатый и одновременно охлажденный воздух путем вторичного расширения охлаждают до еще более низкой температуры, вновь сжимают и повторяют этот процесс до тех пор, пока температура не опустится настолько, что воздух перейдет в жидкое состояние (Линде). Жидкий воздух при нагревании испаряет свои составные части в порядке возрастания их точек кипения; азот (точка кипения — 195,7°) улетучивается раньше кислорода (точка кипения — 183°), а после кислорода испаряются еще менее летучие составные части воздуха — углекислота и вода. При многократной конденсации и дистилляции кислорода описанным путем можно получить его во вполне чистом виде.

Из своих соединений кислород может быть также получен по способу вытеснения и разложения.

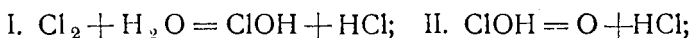
Получение по методу вытеснения

В элементарном виде из его ионов, как и из OH' -ионов, кислород может быть получен путем сообщения им положительного электрического заряда (электролиз). Исходным веществом служит вода, электропроводность которой повышают прибавлением к ней электролитов, большей частью серной кислоты. Кислород выделяется в газообразном виде на неполяризующихся анодах при напряжении тока, которое должно превышать предельное напряжение, при котором разлагается вода.

Из всех элементов только фтор обладает столь значительным электроотрицательным характером, что он мгновенно отнимает у иона кислорода его заряд. При пропускании фтора через воду происходит следующее разложение:



Правда, и хлор медленно выделяет из воды кислород, особенно на солнечном свете, однако эта реакция осуществляется благодаря образованию промежуточного продукта — хлорноватистой кислоты (см. последнюю):



таким образом здесь главную роль играет реакция разложения, а не вытеснения.

Равным образом и при получении кислорода электролизом важную роль играет реакция разложения: газообразный кислород образуется здесь не только путем отнятия зарядов от ионов O'' , но также, и притом главным образом, — вследствие разложения получающегося из ионов — OH' радикала OH .

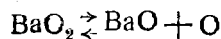
Остальные элементы этой группы не могут вытеснить кислород из его соединений уже благодаря тому, что их сродство к нему настолько велико, что они тотчас вступают с ним в соединение. Так, окислы металлов образуют с серой не сернистые металлы и кислород, но сернистые металлы и двуокись серы: $2\text{MO} + 3\text{S} = 2\text{MS} + \text{SO}_2$, или с хлором — закись хлора: $\text{HgO} + 2\text{Cl}_2 = \text{HgCl}_2 + \text{Cl}_2\text{O}$. Один только фтор, который не соединяется совсем с кислородом, вытесняет его также из окислов металлов ¹⁾.

¹⁾ В 1927 г. Лebo и Дамьен получили соединение F_2O , которое однако представляет собой не окисел фтора, а соединение электроположительных ионов кислорода с электроотрицательными ионами фтора, в противоположность аналогичному соединению хлора — закиси хлора Cl_2O (Прим. ред.).

Получение по методу разложения

Сродство элементов к кислороду изменяется, по крайней мере приблизительно (подробнее см. стр. 373 и дальше), параллельно их сродству к положительному электрическому заряду. Поэтому окислы металлов, стоящих ниже всего в ряду напряжений, как и окислы не-металлов, легче всего отдают свой кислород. Окислы хлора распадаются даже со взрывом. Окислы благородных металлов уже при весьма умеренном нагревании выделяют кислород и восстанавливаются непосредственно до металлического состояния. В тех случаях, когда такой металл удается вновь перевести в окисел при низкой температуре, этим свойством можно пользоваться для очищения атмосферного кислорода. В этом отношении очень известен классический опыт Лавуазье, который нагреванием переводил ртуть в красную окись ртути, которая при дальнейшем нагревании вновь отдавала весь свой кислород, причем в остатке получалось все примененное в опыте количество ртути.

Из низших окислов неблагородных элементов кислород не может быть удален нагреванием. Если же такой элемент образует окислы нескольких ступеней валентности данного металла, то нагреванием его высших окислов можно удалить из них кислород, причем элементы при этом не восстанавливаются до элементарного состояния, а переходят в соединения низших ступеней валентности. Способность элементов связываться с другими элементами является ведь ограниченной, и она — тем меньше, чем больше атомов другого элемента уже сгруппировано вокруг атома данного элемента. Поэтому различные окислы одного и того же элемента разлагаются тем легче, чем больше они содержат кислорода. У марганца, например, первый атом кислорода (в соединении MnO) настолько прочно соединен с металлом, что его нельзя удалить, пользуясь обычными средствами нагревания; второй атом кислорода (в MnO_2) уже без особого труда удаляется нагреванием, а для высших соединений кислорода (Mn_2O_7) уже не требуется для отдачи ими кислорода подведения энергии извне и достаточно лишь легкого толчка, чтобы началась реакция их разложения. Поэтому сравнительно дешевая двуокись марганца (пиролюзит) является удобным веществом для получения кислорода в небольших количествах. Температура, при которой из нее выделяется кислород, однако, все еще довольно высока. Она лежит ниже для несколько более дорогой двуокиси свинца, PbO_2 , которая при температуре в несколько сот градусов при нагревании бунзеновской горелкой переходит в PbO . Несколько труднее разлагается соединение двуокиси свинца с окисью кальция, плюмбат кальция, $PbO_2 \cdot 2CaO$, в котором PbO_2 также выделяет при высокой температуре кислород. Образовавшаяся при более низкой температуре и при повышении давления окись свинца однако опять окисляется при доступе воздуха до PbO_2 . Таким образом, попеременно повышая и понижая давление над смесью PbO и CaO , можно поглощать кислород из воздуха и (после удаления азота) опять его выделять в чистом виде. Каснер пытался разработать этот процесс для получения чистого кислорода в больших количествах. Окись железа, которая также переходит при высокой температуре в низшую ступень окисления — FeO , является однако слишком жароустойчивым веществом для практического использования этого свойства. Напротив, двуокись бария (перекись), BaO_2 , которая может переходить в BaO , особенно пригодна для получения кислорода. Реакция



обратима и, подобно описанной выше реакции с плюмбатом кальция, она может служить для непрерывного получения чистого кислорода из воздуха.

Замечательным является и то, что „перекиси“ щелочных металлов (Na_2O_2 , K_2O), хотя в них обычная валентность этих металлов превзойдена, все же не переходят в „нормальные“ окислы (Na_2O , K_2O).

Если металл образует окислы больше двух разных степеней валентности, то иногда даже при осторожной работе случается, что при выделении кислорода из его высшего окисла образуется не средний, а непосредственно низший окисел; или иногда низший окисел распадается на высший окисел и совсем неокисленный элемент:



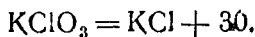
В этих случаях на практике высший окисел оказывается более устойчивым, чем низший, и разложение окисла происходит без выделения свободного кислорода. Такое поведение во многих случаях установлено Велером (напр., в Z. Electroch. 15, 129 [1909]) для окислов платиновой группы. Если нагревать IrO_2 в атмосфере кислорода, то, когда давление диссоциации кислорода начнет превосходить атмосферное давление, получится не непосредственно ближайший продукт распада Ir_2O_3 , гидратная форма которого хорошо известна, а распад происходит прямо до металла. При попытке, с другой стороны, из гидрата Ir_2O_3 получить самый ангидрид, этот последний разлагается на металлический иридий и IrO_2 . Здесь, следовательно, средний окисел менее устойчив по отношению к нагреванию, чем высший; в выделении кислорода однако здесь не происходит. С подобными случаями разложения средних степеней при „сопряженных реакциях“ мы часто еще будем встречаться в дальнейшем изложении не только для окислов.

Если высшие окислы металлов являются не в свободном состоянии, — как это часто происходит именно при большом содержании кислорода, напр. у ангидридов кислот, — т. е. если они образуют с окислами других металлов всевозможные соединения, то кислород в них в сильной степени утрачивает свою способность к отщеплению. Мы уже раньше видели, что соединение PbO_2 с CaO является более устойчивым к действию тепла, чем свободная PbO_2 . Высшие окислы марганца в свободном виде либо совсем не образуются, либо очень легко разлагаются, но, в соединении с основаниями, в виде манганатов и перманганатов, они являются очень теплоустойчивыми соединениями. Трехокись железа FeO_3 , не существует в свободном виде, но ее можно получить в виде соединения с окислами положительных металлов, например, в виде калийной соли железной кислоты $\text{K}_2\text{O}_3\text{FeO}_3$, т. е. K_2FeO_4 . Трехокись хрома, CrO_3 , довольно легко разлагается при нагревании, выделяя кислород; в форме же хромата она очень теплоустойчива. У высших окислов неметаллов их способность легко выделять кислород также уменьшается при образовании ими солей: очень легко разлагающаяся N_2O_5 дает вполне устойчивые соли. Cl_2O_6 вообще неизвестна, так как она при своем образовании тотчас же отщепляет кислород, между тем как ее соли — вполне устойчивы. Число этих примеров можно было бы значительно увеличить. Вообще же, если какой-нибудь окисел, имеющий тенденцию выделять кислород, образует соединение, то способность к разложению в этом соединении сильно понижается. Такое ослабление способности разлагаться мы обнаружим впоследствии и в отношении других (кроме окислов) классов соединений; в особенности она обнаруживается у галоидных соединений.

По методу разложения можно получить кислород не только из окислов, но также и из других видов кислородных соединений. Особенно часто для этого применяются щелочные соли азотной кислоты, которые при нагревании до температуры в несколько сот градусов переходят в нитриты:



равным образом кислород может быть выделен из хлорноватокислого калия (бертолетовой соли), из которого (в противоположность нитрату) может выделиться весь кислород:

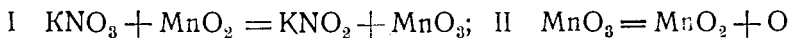


При последней реакции, как мы подробно укажем в главе „Хлораты“, образуется, в результате промежуточной реакции, наряду с свободным кислородом хлорнокислый калий, перхлорат, KClO_4 ; однако при немного более высокой температуре и этот последний полностью разлагается на хлористый калий и кислород. Эти реакции, при которых освобо-

ждается энергия, должны бы собственно протекать самопроизвольно. Однако на самом деле они протекают с сильным замедлением, и поэтому для них имеет большое значение применение катализаторов. В качестве такового здесь пользуются двуокисью марганца:

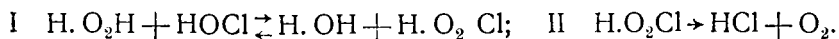
Катализаторами называются такие вещества, которые изменяют скорость реакции. Существуют положительные катализаторы, которые повышают скорость реакции, и отрицательные, которые ее понижают. Катализаторы не выделяют энергии и поэтому не могут вызвать течение такой реакции, которая протекает с поглощением энергии; положительный катализатор направляет только течение реакции по другому пути, на котором меньше препятствий, — он проводит ее через (химические) промежуточные стадии или вызывает иное местное распределение энергии (поверхностные катализаторы), местную концентрацию энергии (например, путем адсорбции), и благодаря этому ее освобождение в необходимом месте. Оствальд метко сравнивает положительный катализатор со смазывающим веществом, которое делает возможным пуск в ход заржавленной машины. Об отрицательных катализаторах см. ниже.

Каталитическое действие двуокиси марганца на реакцию выделения кислорода следует понимать как действие преимущественно химическое, причем допускают образование более высокого окисла марганца, который немедленно же разлагается. В щелочной среде можно даже изолировать такой высший окисел (MnO_3) в виде манганата, который при подкислении тотчас опять разлагается; в нейтральной среде образование его и распад весьма быстро следуют друг за другом. Поэтому течение реакции — которое впрочем не было доказано — можно себе представить в таком виде:



MnO_2 , таким образом, к концу процесса полностью регенерируется.

Подобным же образом, можно разложить каталитически с выделением кислорода и перекись водорода, озон и хлорноватистую кислоту, при чем это разложение происходит уже при обыкновенной температуре. Этот катализ осуществляется не только двуокисью марганца, но также окисью серебра и окисью ртути, а для хлорноватистой кислоты в особенности хорошо — окисью кобальта, которая несомненно переходит при этом в щелочной среде в промежуточной реакции в перекисное соединение. Добавляя очень незначительное количество соли кобальта к раствору хлорной извести, можно поддерживать постоянный ток кислорода: $HOCl = HCl + O$. Разложение перекиси водорода содержащими кислород кислотами ($HOCl$, $HMnO_4$, H_2CrO_4) можно объяснить промежуточным образованием перекисных кислот. Так как перекись водорода образуется путем гидролиза перекисных кислот, то она должна также, вследствие обратимости этих реакций, при взаимодействии с кислотами образовать перекисного типа кислоты, хотя бы и в незначительном количестве; если эти последние оказываются очень непостоянными, то они разлагаются с выделением кислорода. Таким образом, может быть, объясняется образование кислорода из перекиси водорода и хлорноватистой кислоты:

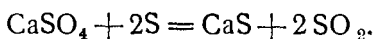


У хромовой кислоты ее некоторое время неразлагающийся синий продукт окисления, который можно получить из нее действием перекиси водорода в кислом растворе, имеет, как известно, применение в аналитической химии; при его разложении не только выделяется избыточный кислород из перекиси водорода, но и хром переходит при этом из шестивалентного обратно в трехвалентный и способствует также выделению

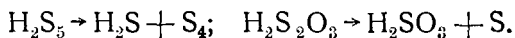
кислорода. Подобным же образом смесь перманганата и перекиси водорода выделяет не только избыточный кислород из перекиси, но также (конечно, после предварительного образования нестойкой марганцевой кислоты) и часть кислорода из перманганата, который, как известно, восстанавливается действием H_2O_2 до трехвалентного марганца.

Получение серы, селена и теллура

Широкое распространение в природе серы в свободном виде делает излишним техническое ее добывание из ее соединений ¹⁾; низкая точка плавления серы, кроме того, облегчает выделение ее из сопровождающих ее пород, которые, при богатом содержании серы, просто приходится только выгребать из жидкой серы, расплавленной действием перегретого пара. Породы, содержащие меньшее количество серы, складываются в кучи, как для обжига угля, при этом устраивают наклонное дно; при зажигании такой кучи, теплота горения части серы оказывается достаточной для того, чтобы выплавить всю серу, и она стекает вниз по пологому дну. Так как сера сама служит топливом при своем добывании, то получение ее поэтому несовершенному методу является крайне убыточным, особенно если учесть еще значительную потерю серы, затрачиваемой при этом на восстановление примешанного к породе гипса:

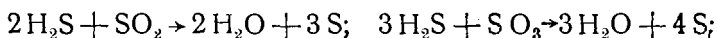


Меньшие количества серы добываются в технике также и по методам разложения и вытеснения. Метод разложения позволяет особенно легко получать серу из полисульфидов, а также из сероводорода. Полисульфиды, как напр. пирит, FeS_2 , и полисульфид кальция CaS_x , который прежде получался в качестве побочного продукта при добывании соды по способу Леланга, достаточно подвергнуть нагреванию в сухом виде, чтобы из них выделилась вся та сера, которая является в этих соединениях избыточной против удерживаемой нормальной валентностью содержащихся в этих соединениях металлов. Таким образом при нагревании FeS_2 переходит в FeS , а CaS_x — в CaS . В кислой среде это разложение происходит уже при обыкновенной температуре. Выделение серы из полисульфидов и тиосульфатов, происходящее при подкислении их растворов, является совершенно аналогичным процессом и приводит к тем же ступеням валентности, как и нагревание; для разложения получающихся при этом в первую стадию свободных кислот не требуется добавочного тепла:



Относительно слабое сродство серы к водороду обнаруживается уже по легкости разложения самого сероводорода: равновесие $H_2S \rightleftharpoons H_2 + S$ устанавливается при температуре красного каления при содержании около 7% продуктов распада, а выше 1600° сероводород практически распадается нацело.

По методу вытеснения сера также особенно легко получается из сероводорода. Уж крайне умеренные окислители, как сернистая или концентрированная серная кислота, вытесняют из сероводорода серу, замещая ее содержащимся в этих соединениях кислородом:



¹⁾ В СССР, наоборот, проблема получения свободной серы разрешается, главным образом, путем ее выделения из сернистого газа, путем восстановления последнего по методу проф. Н. Ф. Юшкевича (Прим. ред.).

более сильные окисляющие средства, как, например, галоиды, азотная кислота и др., действуют на сероводород еще энергичнее. Некоторый технический интерес представляет вытеснение серы при помощи кислорода (воздух), которое, по Чансу (Chance) и Клаусу допускает в присутствии контактных веществ (Fe_2O_3) столь точное регулирование, что — можно почти избежать одновременного сгорания получающейся серы.

Получение селена и теллура не представляет в теоретическом отношении большой разницы по сравнению с получением серы. Главным источником этих элементов является анодный шлак, образующийся при электролитическом рафинировании меди (см. стр. 164), из которого селен извлекается в виде селената сплавлением шлама с селитрой и песком. Затем из него получают путем восстановления металлический селен. Важным исходным материалом для добывания селена является также цоргит, минерал содержащий селен, медь и свинец, и кроме того шлак из свинцовых камер, котсрый главным образом состоит из сернокислого свинца и содержит селен в элементарном состоянии. Этот элементарный селен, можно извлечь из шлама цианистым калием, причем получается соединение селена, аналогичное роданистому калию:



Однако, в то время, как выделяющаяся при подкислении роданида свободная роданистоводородная кислота, HCNS , не разлагается в растворе, HCNSe тотчас же распадается с отщеплением селена. Вообще все соединения селена легче отдают селен, чем соответствующие соединения серы — выделяют последнюю. Равным образом и соединения селена с щелочными металлами в сильной степени отличаются этой способностью и очень легко подвергаются окислению. Чтобы получить из них свободный селен, извлекают селенистый шлак медкой щелочью и раствор содержащий Na_2Se , оставляют стоять на воздухе, причем вскоре селен выпадает в виде осадка. Соединения селена подвергаются чрезвычайно легко не только окислению, но и восстановлению, и вообще способность легко выделяться из разнообразных соединений в свободном виде является для селена характерной. Если поэтому селенистую пыль или цоргит, путем обработки царской водкой, перевести в раствор в виде SeO_2 , то достаточно пропустить через него струю сернистого газа, чтобы селен опять выпал в свободном состоянии; или же можно сильно нагреть сухой остаток после выпаривания его раствора с нашатырем и тогда из остатка выделяется селен.

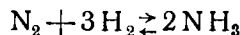
Методы получения теллура совершенно аналогичны; для этого или переводят теллуристое соединение в K_2Te и окисляют последний воздухом, или же, если приходится выделять теллур из руды, то последнюю растворяют в царской водке или концентрированной серной кислоте, действующей также окисляющим образом, и осаждают теллур из полученного таким образом раствора теллуристой кислоты сернистым газом или неблагородными металлами.

Получение азота

Для получения азота в крупном масштабе обычно пользуются главным источником его нахождения в природе — атмосферным воздухом. Для этого из воздуха удаляют путем поглощающих веществ сначала кислород, что производится как мокрым путем (пирогаллол, соли закиси железа и т. д.), так и сухим путем на холоду (фосфор), или при нагревании (медь). Отделение азота от остальных составных частей воздуха (водяные пары, углекислота) происходит легко, и только удаление благородных газов не может быть произведено химическим путем. — Второй

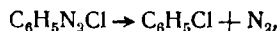
путь получения чистого азота из воздуха состоит в фракционированной дистилляции жидкого воздуха (см. стр. 133). Этот способ позволяет также полностью удалить благородные газы, из которых одни более, а другие — менее летучи, чем азот.

Из своих соединений азот может быть получен как по методу разложения, так и по методу вытеснения. Азотистые соединения многих неметаллов, и прежде всего галоидов и серы, являются эндотермическими и склонны отщеплять от себя азот. Последний путем разложения выделяется также из экзотермического аммиака при нагревании; равновесие этой обратимой реакции

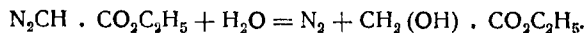


при высоких температурах сдвигается в сторону выделения азота, в то время, как низкая температура благоприятствует образованию аммиака. Еще легче, чем аммиак, и притом — по необратимому процессу, распадается гидразин, N_2H_4 . Уже при комнатной температуре, в присутствии катализаторов, он выделяет азот (см. сказанное при описании гидразина). Азот выделяется также при самопроизвольном разложении гидроксиламинна, однако здесь, наряду с ним, образуется аммиак и окислы азота, так что может быть азот образуется здесь только в результате вторичной реакции, путем взаимодействия этих соединений друг с другом. Энергичнее всего выделяет азот азотистоводородная кислота, а именно, — подобно хлористому азоту или иодистому азоту путем само-разложения, сопровождающегося взрывом. „Триазоид“, N_3J , медленно разлагается на N и J также и без взрыва, как в твердом состоянии, так и в неводных растворителях; в присутствии H_2O в значительной степени происходит гидролиз, с переходом в JON (Hantzsch, Ber. 33, 526 [1900]). Соли азотистоводородной кислоты при осторожном нагревании медленно выделяют азот, при чем в остатке выделяется металл; медленное разложение этих солей позволяет получить азот очень высокой степени чистоты, так как в них кроме азота не содержится никакого другого вещества, которое могло бы улетучиваться в виде газа. — Равным образом азот получается и при разложении сернистых соединений азота N_4S_4 и соответственно N_2S_5 , сопровождающемся взрывом, однако эти соединения не могут служить источником получения азота.

Аналогичным процессом является также образование азота при разложении органических диазосоединений, в особенности в тех случаях, когда это разложение происходит со взрывом. Если же оно протекает медленно, как, например, при реакциях Зандмейера, то в этом случае вероятно происходит образование промежуточного продукта. Так, напр., в реакции, при которой из хлористого фенилдиазония и из хлористой закиси меди образуется хлорбензол, и которая сопровождается выделением азота:

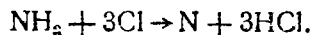


явственно обнаруживается предварительное образование продукта присоединения хлорида к хлористой закиси меди; этот продукт затем уже вторично разлагается с выделением азота. — Некоторые алифатические диазосоединения выделяют азот благодаря процессу, который, по крайней мере с точки зрения образования конечных продуктов этой реакции, является своего рода реакцией гидролиза

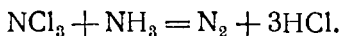


Наконец, сама закись азота разлагается с выделением азота при высокой температуре или при действии электрического разряда. Хотя вышесказанные окислы азота также выделяют азот, при аналогичном процессе, однако в этом случае азот получается с примесью окислов азота.

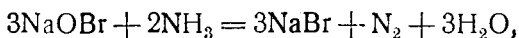
По методу вытеснения азот получается из аммиака и галоидов:



Эта реакция проходит через промежуточные ступени: сначала образуются галоидозамещенные производные аммиака, которые в свою очередь вступают с избыточным аммиаком в обменное разложение; при этом выделяется азот, например:



Для этой реакции вместо свободных галоидов с успехом применяют соли хлорноватистой и бромноватистой кислот. Если спрессовать кубики из хлорной извести и действовать на них в киповском аппарате крепким аммиаком, то получается равномерный ток азота. Обменное разложение между гипобромитом и аммиаком протекает настолько гладко, что им пользуются для количественного определения азота в аммонийных соединениях. Уравнение окончательной реакции будет тогда иметь следующий вид:



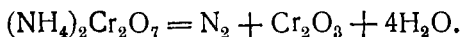
при чем в качестве промежуточных ее стадий следует допустить образование галоидозамещенных производных аммиака, которые вновь разлагаются при взаимодействии с избыточным аммиаком.

Похожей на реакцию вытеснения азота из хлористого азота путем отнятия хлора водородом аммиака, является реакция между газообразными N_2O и NH_3 . Хотя при комнатной температуре она происходит с совершенно незаметной скоростью, однако ее можно возбудить нагреванием, и тогда она протекает со взрывом, подобно взрыву гремучего газа, причем кислород закиси азота соединяется с водородом аммиака. Окись азота реагирует несколько менее энергично, чем закись азота; реакция, сопровождающаяся выделением азота, происходит лишь при высокой температуре. Особенный интерес представляет реакция между аммиаком и азотистой кислотой. Азотистокислый аммоний легко разлагается в водном растворе по уравнению: $\text{NH}_4\text{NO}_2 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Эту реакцию можно рассматривать также как образование азота по методу разложения, если принять, что уже в молекуле NH_4NO_2 происходит взаимодействие между водородом и кислородом; однако по традиции ее рассматривают как обменное разложение, которое от обычных реакций этого рода отличается только тем, что оно происходит не между двумя различными молекулами, а между двумя радикалами одной и той же молекулы. Эта реакция представляется, таким образом, интрамолекулярной, причем одна часть молекулы подвергается окислению, а другая часть — восстановлению. То обстоятельство, что как в качестве продукта окисления, так и в качестве продукта восстановления здесь фигурирует азот, сообщает этой реакции характер кажущейся реакции распада¹⁾.

При этом вовсе нет необходимости употреблять для разложения азотистокислый аммоний, как таковой, а достаточно смешать раствор какой-нибудь аммонийной соли с солью азотистой кислоты, например хлористый аммоний с азотистокислым натрием; энергичное выделение азота наступает тогда уже при умеренном нагревании.

¹⁾ Если обрабатывать азотистой кислотой замещенные производные аммиака, то окислительно-восстановительный характер этой реакции в первой ее стадии выступает еще отчетливее. В этом случае можно установить реакцию в той стадии, когда уже совершилось окисление-восстановление, но не произошло еще отщепление азота. Здесь реакция приводит к образованию диазосоединений, которые затем с своей стороны, более или менее легко в результате разложения выделяют азот; иногда, особенно в алифатическом ряду, это происходит настолько легко, что стадия образования диазосоединения совсем незаметна.

Вытеснение азота из аммиака является процессом окисления. Поэтому окисляющие вещества часто выделяют из аммиака азот. Даже свободный кислород способен производить это вытеснение. Если зажечь смесь этих газов, то происходит воспламенение их и выделяется азот. Еще энергичнее протекает этот процесс, если применять более сильные окисляющие средства. При этом часто можно, как например, в азотистокислом аммонии, в одном и том же соединении иметь и восстанавливающий аммиак и окисляющий агент; такие соединения при реакции энергично распадаются или взрывают; к ним принадлежит и двуххромовокислый аммоний, в котором радикал хромата отдает кислород для окисления радикала аммония:

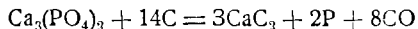


Написанная реакция, после возбуждения её в каком-нибудь месте путем прикосновения раскаленной проволокой, медленно протекает во всей реагирующей массе, причем Cr_2O_3 выделяется в виде объемистого остатка. Взрыва при этом не происходит. Наоборот, азотнокислый аммоний разлагается при этом со взрывом и еще легче разлагается хлорноватокислый аммоний, причем остаток хлорноватой кислоты окисляет остаток аммония. Очень энергично взрываются от удара аммиакаты солей тяжелых металлов хлорноватой кислоты, например $\text{Ni}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3$, в которых также происходит интрамолекулярная реакция окисления и восстановления с выделением азота. Наконец, выделение свободного азота из его соединений происходит также при действии некоторых бактерий или ферментов. Механизм этих реакций еще очень мало выяснен.

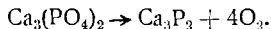
Получение фосфора

Единственным источником получения фосфора являются фосфаты. Они содержат окислы металлов и окислы фосфора; из последних путем их восстановления и получается фосфор, в то время как первые являются здесь только балластом.

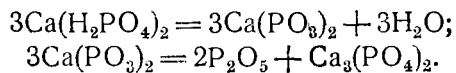
Средняя кальциевая соль фосфорной кислоты, при прямом восстановлении (углем), лишь с большим трудом выделяет свободный фосфор, причем одновременно образуется карбид:



(Hilbert и Frank, DRP. 92 838 [1895]). При этом главным образом получается фосфид:



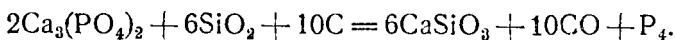
Гораздо легче происходит восстановление до фосфора свободного его окисла. Последний получается при сильном прокаливании солей метафосфорной кислоты, которые в свою очередь образуются при удалении воды из однозамещенных кислых солей ортофосфорной кислоты:



Поэтому первой задачей при получении фосфора является переведение трехзамещенного фосфата действием концентрированной серной кислоты в однозамещенный, а затем прокаливание этого последнего для перевода его в соль метафосфорной кислоты. Однако метафосфат при прокаливании с углем выделяет в виде P_2O_5 только две трети содержащегося в нем фосфора, который восстанавливается при этом до свободного фосфора. Оставшаяся треть фосфора, как видно из приведенной схемы реакции,

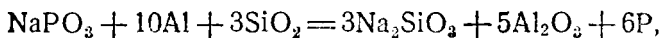
переходит обратно в нейтральную кальциевую соль фосфорной кислоты, которую вторично подвергают тому же процессу, получая таким образом опять две трети содержащегося в ней фосфора.

Поэтому более выгодно выделить сразу весь P_2O_5 , что достигают добавкой к трехзамещенному фосфату такого кислотного ангидрида, который — менее летуч, чем пятиокись фосфора и который поэтому, по мере того как P_2O_5 начнет от нагревания выделяться вследствие диссоциации, будет вытеснять его из фосфорнокислой соли. Таким кислотным ангидридом служит кремнезем. Если в присутствии песка нагреть фосфат до такой температуры, при которой равновесие $Ca_3(PO_4)_2 \rightleftharpoons 3CaO + P_2O_5$ уже заметно передвигается в правую сторону, то CaO будет, соединяясь с SiO_2 , удаляться из сферы реакции, следовательно будут образовываться новые количества CaO и P_2O_5 , которые опять будут связываться кремнеземом и т. д., пока наконец весь фосфат не перейдет в силикат, а весь P_2O_5 не выделится в свободном виде. При температуре этого разложения весь выделяющийся фосфорный ангидрид уже легко восстанавливается углем до свободного фосфора, так что описываемый процесс состоит в том, что 1) кремнекислотой вытесняют фосфорную кислоту из ее солей и 2) восстанавливают образовавшуюся фосфорную кислоту при ее выделении или после выделения каким-нибудь восстановителем. Весь процесс протекает по уравнению:



Здесь, следовательно, выделяется из фосфата весь фосфор; однако вследствие тугоплавкости $Ca_3(PO_4)_2$, необходимая для этой реакции температура должна быть довольно высокой: она достигается лучше всего при действии электрической дуги. Процесс можно вести непрерывно, если устроить сток для образующегося силиката и если загрузку печи свежим материалом производить сверху.

Фосфаты тяжелых металлов диссоциируют легче, чем фосфат кальция. Поэтому было предложено переводить сначала фосфат кальция в фосфат свинца, который может выделять фосфор уже при более низкой температуре. Пробовали также заменять уголь, необходимый для восстановления фосфора — металлами:



однако эти методы не получили применения в технике.

Исходным материалом для получения фосфора по этому методу раньше служила лишь костяная зола, затем стали применять также природные фосфаты в виде фосфоритов или „редонда-фосфата“, являющегося алюминиевым фосфатом. Томасшлаком для этой реакции нельзя пользоваться вследствие присутствия в нем железа, способствующего образованию фосфида железа, Fe_3P_2 . Однако можно, хотя и с ущербом для выхода, применять немного томасшлака к фосфатам для достижения более легкой их плавкости.

Получение бора, кремния, титана

Большое сходство способов получения кремния и бора зависит не только от сходного их химического характера, но и от почти одинаковой тенденции обоих этих элементов соединяться с тем элементом, соединения которых, главным образом, применяются для их добывания. В следующей

табличке приведены теплоты образования соединения кремния и бора с эквивалентными количествами некоторых неметаллов:

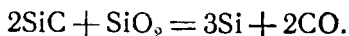
	O	C	B _r
Si	47,8	30,5	17,8 калорий.
B	45,5	31,1	14,4

Главнейшие способы получения бора и кремния, именно из их окислов и из других соединений, обуславливаются тем обстоятельством, что из неметаллов оба эти элемента обладают наибольшей способностью к соединению с кислородом, которая настолько велика, что даже среди металлов кремний и бор уступают в этом отношении лишь алюминию, щелочным и щелочноземельным металлам.

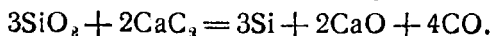
Сильная тенденция к соединению бора и кремния с другими элементами имеет своим следствием то, что их получение по методу разложения не находит широкого применения. Для бора только в самое последнее время был предложен способ его добывания по методу разложения, который позволяет получать очень чистый продукт; этот метод состоит в накаливании бромид бора в электрической дуге высокого напряжения (Meuer и Zаррнер, Ber. 54, 550 [1921]). Кремний может также быть получен путем термического разложения, а именно в качестве побочного продукта при добывании графита Ачесона. Этот графит представляет собой продукт термического распада карборунда, SiC, который при очень высокой температуре (2200—2240°) диссоциирует с образованием угля и кремния. При этом уголь сохраняет кристаллическую форму карборунда; кремний улетучивается и затем осаждается на внутренних частях печи; при соприкосновении с воздухом пары кремния, разумеется, сгорают до SiO₂. — По методу разложения кремний образуется также при нагревании его водородных соединений и кроме того (в особенно активной форме) при действии на них искровых индукционных разрядов. — Получение бора осуществить труднее, и для его получения можно пользоваться теми же методами. Карбид бора (B₂C) еще более теплоустойчив, чем SiC, и выдерживает нагревание без разложения до 2800°.

Оба эти элемента получают главным образом по методу вытеснения. Уже высокие теплоты образования их соединений указывают на то, что они могут вытесняться только теми элементами, которые также обладают сильным сродством к другим элементам. На первом месте здесь стоят самые положительные металлы — алюминий и кроме того углерод (для бора также еще и фосфор), хотя обменное разложение между окислами бора и кремния и углеродом происходит с поглощением тепла и становится возможным поэтому только при высокой температуре.

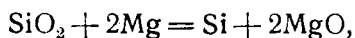
Из менее экзотермических соединений кремний получается легче. Слабо эндотермический кремнистый водород легко сгорает при зажигании на воздухе, причем освобождается кремний, который можно путем охлаждения пламени действием холодного тела предохранить от дальнейшего сгорания и выделить в аморфном состоянии. В производстве в качестве вещества, восстанавливающего SiO₂, применяют уголь. При этом следует вести процесс при избытке SiO₂, так как иначе образуется SiC, который со своей стороны сплавлением с SiO₂ может быть также переведен в кремний:



Вместо карбида кремния можно в качестве вещества, дающего углерод для восстановления, пользоваться также и карбидом кальция:



Лучше угля восстанавливают щелочные и щелочноземельные металлы, а также алюминий, так как теплоты образования их окислов выше, чем теплота образования SiO_2 . Эти реакции, по их возбуждению протекают сами собой до конца с выделением тепла. Так, реакцию



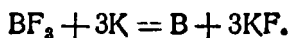
можно вызвать, насыпав смесь порошкообразного магния и песка в пробирку и подогревши ее в каком-нибудь месте острым пламенем; тогда реакция распространяется сама собой на всю массу, которая при этом сильно раскаляется. При применении в качестве восстанавливающего средства натрия с успехом исходят для получения кремния не из свободной кремнекислоты, а из щелочного силиката. При этом можно восстанавливающий металл получать и электролизом расплавленного силиката, для чего целесообразно подвергать электролизу раствор кремнекислоты в смеси расплавленных фтористых солей калия и натрия. Образующийся при этом вначале щелочной металл затем уже выделяет кремний в свободном виде.

Получение бора из его трехокси происходит совершенно аналогично. Трехокись бора или какое-либо другое из его соединений, лучше всего буру, обрабатывают в расплавленном виде магнием или натрием в последнем случае лучше в присутствии какого-нибудь плавня, например смеси хлористых натрия и магния (технический способ), или же буру подвергают электролизу в расплавленном состоянии, причем образовавшийся натрий выделяет затем бор в свободном состоянии.

Алюминотермический метод дает хорошие результаты только при получении кремния. Он осуществляется путем зажигания смеси кварца, серы и алюминия, зажигательным капсулом. Сера и алюминий при этом сначала образуют сульфид алюминия, и эта реакция, вследствие выделяющегося при ней тепла, поддерживает процесс восстановления кварца алюминием. Для бора аналогичная реакция не достигает цели потому, что вместо бора образуется очень богатый им борид, AlB_{12} , который иногда ошибочно принимали даже за „кристаллический бор“. Вообще как к бору, так и к кремнию, при получении их путем восстановления металлами, очень легко в различных количествах примешиваются эти металлы, отчасти соединяясь с ними в виде силицидов или боридов. Если, например, провести упомянутую выше реакцию между магнием и SiO_2 , взятыми в стехиометрических соотношениях, то продукт реакции будет содержать большое количество силицида магния, присутствие которого обнаруживается благодаря образованию кремнистого водорода при обработке сплава соляной кислотой. Получаемый при переплавке металлов „кристаллический“ кремний, соответственно „кристаллический“ бор, содержат в большинстве случаев некоторое количество силицида или соотв. борида, или иногда нацело состоят из них.

Некоторые металлы, и во всяком случае многие силициды (и бориды), отличаются ясно выраженной способностью растворять при высокой температуре кремний (и бор), и эти элементы выкристаллизовываются при охлаждении из сплавов. Это явление отчасти производит впечатление, что при высокой температуре образуются силициды (или бориды), которые при остывании распадаются на металл и кремний или на другой силицид и свободный кремний. В тех случаях, когда кремний выделяется таким образом из расплавленной массы, он особенно легко получается в кристаллической форме. Чаще всего его выкристаллизовывают из алюминия, хотя и насыщенное кремнием железо содержит при охлаждении кристаллы кремния, так что последние являются постоянной составной частью чугуна.

Галоидные соединения кремния и бора еще легче восстанавливаются металлами, чем окислы. Калий сгорает в парах SiCl_4 ; натрий, магний, алюминий и даже цинк — вступают во взаимодействие с хлористыми и фтористыми соединениями кремния и бора:



Вместо свободных галоидных соединений, которые должны для реакции быть переведены в газообразное состояние, удобнее пользоваться двойными галоидными соединениями, как, например, K_2SiF_6 или KBF_4 , которые вводятся в реакцию с металлами. Реакция в расплавленных двойных фтористых соединениях происходит уже при температуре ниже красного каления.

Наконец, следует еще упомянуть о том, что кремний может быть вытеснен также и из силицидов. Силицид меди, например, отдает свою медь сере, причем остается кремний.

Способы получения титана настолько похожи на способы получения кремния и бора, что нет необходимости останавливаться на них отдельно. Двоокись титана можно при нагревании в электрической печи восстанавливать углем или же металлами, при чем одновременно электролизом можно выделить из хлористого кальция металлический кальций, который и вытесняет титан из его окиси. Можно также получить титан из хлористого титана или из двойных хлористых его соединений, действуя на них натрием.

Получение этих трех элементов во многих отношениях сходно с получением металлов, в особенности — благородных. Значительные теплоты образования их окислов затрудняют, как и у металлов, их восстановление углеродом, не делая, впрочем, это восстановление совершенно невозможным. Эти высокие теплоты образования допускают также вытеснение этих элементов только теми металлами, которые отличаются очень большой тенденцией к соединению с кислородом. Неметаллический характер Si и B обнаруживается в том, что они при электролизе не выделяются на катоде, по крайней мере непосредственно, а могут быть выделены на нем только путем промежуточного выделения металла на катоде.

Получение благородных газов

Гелий, неон, аргон, криптон, ксенон, эманации

Благородные газы встречаются в природе не в виде соединений, а только в свободном состоянии. Поэтому их получение сводится к отделению их от сопровождающих их веществ.

Главным источником получения всех благородных газов служит атмосферный воздух; только гелий, встречающийся в окклюдированном состоянии в минералах в качестве продукта распада радиоактивных веществ, можно добывать также и из этих последних. Наибольшее количество окклюдированного гелия было найдено в одном экземпляре торанита, из которого было выделено больше 10 см^3 He на 1 г. Далее, для добывания гелия используются также природные газы, а также газы, выделяющиеся из большинства радиоактивных минеральных источников. Так, газ из источника *Woirbop-Lansu* содержит 1,84% гелия (3,04% благородных газов), и так как этот источник выделяет ежегодно 547 500 л газа, то из него может быть получено до 10 074 л гелия (16 664 л благородных газов) в год.

Процентное содержание благородных газов в воздухе равняется:

	По объему %	По весу %
Ar	0,932	1,285
Ne	0,0015	0,001
He	0,0005	0,00007
Kr	0,000005	0,000014
X	0,0000006	0,0000025

Фракционированной дестилляцией можно получить из воздуха неочищенный аргон, который содержит:

0,05% He 0,16% Ne 99,785% Ar 0,0005% Kr и 0,00006% X.

Этот сырой аргон получают из воздуха по двум методам. По первому методу после предварительного добавления кислорода переводят атмосферный азот действием электрических разрядов в окислы азота, а последние абсорбируют едкой щелочью; избыточный кислород при этом удаляют фосфором, раскаленной медью или вызывая его взрыв с водородом. По второму методу, который нужно признать более удачным, сначала удаляют углекислоту едкой щелочью, затем поглощают раскаленной медью кислород и наконец удаляют азот смесью металлического магния и извести, причем азот образует нитрид магния. Можно также пользоваться в качестве абсорбирующего вещества и металлическим кальцием, который удаляет из смеси все газы: с кислородом он образует окись, с водородом гидрид, а с азотом — нитрид; наконец, вместо металлического кальция можно употреблять его карбид, который — хотя и медленнее — также полностью абсорбирует все газы, за исключением благородных, причем азот он переводит в цианид или цианамид.

Для фракционирования сырого аргона существуют три различных метода. Можно произвести разделение газов путем диффузии; однако, выполнение этого процесса — очень кропотливо. Другой способ заключается в фракционированной перегонке, которую производят, пользуясь тем, что точки кипения благородных газов возрастают в следующем порядке: He → Ne → Ar → Kr → X (см. стр. 45). Этот способ особенно пригоден для получения в чистом виде ксенона, криптона и аргона. Наконец, для получения благородных газов можно воспользоваться разницей в способности пористых тел адсорбировать различные газы, причем эта способность выражена тем в меньшей степени, чем ниже лежит точка сжижения газов. Если поэтому смесь благородных газов привести в соприкосновение с углем из скорлупы кокосовых орехов (Дьюар), то три наиболее тяжелых газа поглощаются легче всего, а непоглощенными остаются неон и гелий. При повторной обработке смеси неона и гелия углем из скорлупы кокосовых орехов, при охлаждении жидким воздухом, адсорбируется неон, а гелий остается и в этих условиях неадсорбированным; еще лучше производить это разделение в жидком водороде, при температуре которого неон даже превращается в твердое состояние, а гелий все же остается газообразным, так что разделение их становится делом сравнительно легким.

Гелий является продуктом распада многих радиоактивных веществ. Последние, в свою очередь, получают из урана и тория; таким образом все минералы, содержащие торий или уран, как напр. клеветит, монацит, смоляная обманка, самарскит, также содержат гелий¹⁾, который само-

¹⁾ Минерал малакон не содержит урана и тория; тем не менее в нем находится гелий; кроме того в нем содержится много аргона, и он является единственным минералом, содержащим этот газ в значительном количестве.

произвольно из них не выделяется, но удерживается ими в виде не совсем еще выясненного соединения, может быть образуя твердый раствор. Если же разрушить эти минералы, например действием кислот или сплавлением с растворяющими веществами (углекислые соли щелочных металлов, бисульфат), то гелий выделяется из них в свободном виде. Он выделяется из них также просто при нагревании, причем при 300° это выделение только начинается, при 400° — оно довольно значительно, а выше 1000-1200° гелий выделяется полностью.

1 г радия ежегодно образует 0,158 см³ гелия; так как скорость образования радия из урана — известна, то из количества заключающегося в данном минерале гелия, учитывая количество содержащегося в минерале урана, можно определить возраст минерала (Strutt, Proc. Roy Soc. 81, 272 [1908]).

Гелий является далее составной частью ядер многих, если не всех элементов (кроме, конечно, водорода). Многие элементы, атомный вес которых является величиной кратной четырем, как, например:

С	О	S	Ca	Ti	Мп	и т. д.
12	16	32	40	48	56	

вероятно состоят исключительно из комбинации нескольких ядер гелия, поскольку для них не удалось установить отщепления водорода при их бомбардировке α -лучами, испускаемыми радием-С. Относительно образования He при разрушении атомов этих элементов см. стр. 18.

К благородным газам относятся также и эманации радиоактивных элементов, из которых наиболее известна эманация радия — нитон (радон). Эманации в периодической системе стоят ниже ксенона. На их образовании мы подробнее остановимся в последней главе этой книги.

Получение щелочных, щелочноземельных и земельных металлов

Эти элементы в ряду металлов занимают до некоторой степени угловое положение и поэтому методы их получения являются, хотя и не принципиально, но все же в значительной мере отличными от методов получения других металлов и, с другой стороны, методами весьма между собой сходными для всех этих металлов. По сравнению со всеми остальными элементами эти металлы отличаются наибольшей склонностью образовывать положительные ионы, и, таким образом, они занимают место в начале ряда напряжений (сравни стр. 112). Далее, у них наблюдается наиболее сильная тенденция соединения с кислородом ¹⁾, и поэтому разложение их окислов требует, по сравнению с разложением окислов других металлов, наибольшей затраты энергии. Равным образом они чрезвычайно прочно соединяются с галоидами. Из всего этого следует, что их выделение из их соединений представляет больше трудностей, чем выделение других металлов.

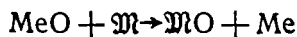
По методу разложения эти элементы получают тремя способами: из гидридов; из азидов; из амальгам.

Получение из гидридов представляет лишь второстепенный интерес, за исключением бария, где этот метод находит применение для получения особенно чистого металла. Большею частью, наоборот, из металлов получают гидриды. Для магния и алюминия этот способ вообще не может быть применен, так как эти металлы вовсе не образуют гидридов. Получение металлов из азидов может производиться вследствие взрывчатости этих соединений только в небольшом масштабе, однако по этому способу, благодаря невозможности образования загрязняющих примесей, металлы получают в химически чистом виде. (Относительно температур разложения азидов см. „Азотистоводородная кислота“).

¹⁾ Тенденция к присоединению электрического заряда и интенсивность реакции с кислородом представляют свойства, изменяющиеся не вполне параллельно; сравни таблицы на стр. 373 и 377.

Метод получения металлов из амальгам применяется, главным образом, для щелочноземельных металлов. Амальгамы щелочноземельных металлов получают путем взаимодействия очень концентрированных растворов хлористых бария или стронция с амальгамой натрия; затем их сначала обогащают нагреванием в вакууме и наконец осторожно освобождают окончательно — от избытка ртути. Полностью ртуть, однако, при этом не удаляется, и кроме того при этом остается некоторое загрязнение железом от стенок сосуда. Этого можно избежать, если сначала перевести амальгаму действием водорода в гидрид (причем остаток ртути отгоняется), а затем разложить гидрид нагреванием. Для получения других металлов раньше иногда пользовались амальгамами, получаемыми электролизом. В настоящее время амальгамы в качестве исходного материала для получения этих металлов уже не применяются; их получают только в том случае, когда имеют в виду непосредственную дальнейшую переработку выделяющихся металлов, например при производстве едких щелочей.

По методу вытеснения можно получать названные металлы как из их ионов (электролизом), так и из их других соединений. В качестве последних служат почти исключительно окислы, соотв., гидраты окислов, или галоидные соединения, а иногда также сернистые соединения. Для вытеснения из этих соединений металлов по схеме:



могут служить почти исключительно металлы той же самой группы, в виду того, что сродство их к кислороду и к галоидам превосходит сродство к кислороду и галоидам всех остальных элементов, то другими элементами для выделения этих металлов можно пользоваться лишь с одновременным подведением значительных количеств энергии извне. Уголь, цинк или железо можно использовать для выделения этих металлов только при значительном нагревании.

Вытеснение другими металлами. Особенно энергично происходит выделение щелочных и щелочноземельных металлов при помощи металлического магния или при помощи металлов группы редких земель, которые применяются для выделения других неблагородных металлов в качестве „металлической смеси“ (Mischmetal). Дело в том, что в этой группе как раз наблюдаются самые высокие теплоты образования окислов. Теплота реакции при применении этих металлов достаточна даже для восстановления углекислых солей щелочных металлов, т. е. в тех случаях, когда кроме восстановления, энергия должна затрачиваться еще на эндотермический процесс отщепления CO_2 . Если нагреть углекислый литий с порошком магния, то реакция протекает весьма энергично, на подобие взрыва и с сильным треском; по мере повышения атомного веса в ряду щелочных металлов, энергия этой реакции с металлическим магнием ослабляется, но тем не менее все-таки эта реакция осуществима. Особенно можно рекомендовать эту реакцию для получения рубидия и цезия. (Graefe и Eskardt, Z. anorg. Chem. 22, 158 [1900]). Кроме самого магния можно применять для получения щелочных и щелочноземельных металлов и другие металлы группы магния, если при этом требуемую внешнюю энергию доставлять при помощи какого-нибудь другого выделяющего энергию процесса; так, напр., для получения бериллия из его окисла был предложен в качестве восстанавливающего средства металлический алюминий добавкой к реакционной смеси еще хлората калия, который, реагируя с частью алюминия, выделяет значительное количество тепла, поддерживающего главную реакцию взаимодействия между окислом берил-

лия и остальной частью алюминия. Впрочем металлы редких земель нельзя непосредственно получать алюминотермическим путем (см. стр. 160).

В качестве исходного материала для получения щелочных металлов по методу вытеснения обычно пользуются их гидратами окисей, а для щелочноземельных металлов предпочитают их хлористые соединения. При этом лучше всего пользоваться теми соединениями, которые имеют наиболее низкую точку плавления; для понижения последней употребляют также флюсы (плавни). Так, в присутствии плавикового шпата можно весьма успешно восстанавливать фтористый натрий при помощи металлического алюминия; хлористый магний при добавке к нему хлористых солей щелочных металлов восстанавливается натрием или калием до металлического магния; равным образом во многих случаях пользовались в качестве восстанавливающего средства и металлическим кальцием, так как получающийся при этом хлористый кальций понижает точку плавления. Для получения земель металлов особенно необходима добавка плавней потому, что они отличаются высокой точкой плавления, так что их трудно получить в виде корслыка, если не проводить процесса при очень высокой температуре. А это последнее условие возможно осуществить, принимая во внимание летучесть галогидных соединений этих металлов, лишь при применении для реакции нелетучих двойных солей этих металлов, как напр. Na_3AlCl_6 или Na_2AlF_6 (криолит) или смеси этих соединений с хлористым натрием.

При проведении этого процесса исходные материалы сплавляют в тигле или вводят восстанавливающий металл в виде кусков в расплавленную массу; или же хлористые соединения, если они легко летучи (AlCl_3), пропускают над расплавленным натрием. Однако определить, какими металлами лучше пользоваться для восстановления и вообще установить наилучшие условия проведения реакции, возможно только эмпирически, так как в данном случае имеется много обстоятельств, которых нельзя учесть чисто теоретическим путем. Так, например, восстановление окиси бария при помощи магния не проходит на практике гладко, так как при этом сначала получается недоокись бария, Ba_2O , которая в зависимости от температуры обуславливает с магнием различные состояния равновесия: $\text{Ba}_2\text{O} + \text{Mg} \rightleftharpoons \text{MgO} + 2\text{Ba}$. Вследствие этого при реакции улетучивается смесь обоих металлов. Равным образом и алюминий не выделяет из окиси бария чистого бария, а лишь сплав, из которого можно, хотя и с затруднениями, выделить при высокой температуре барий путем дистилляции. Напротив, кальций может выделять из BaO чистый барий. При реакции разложения между хлористыми соединениями и металлами также могут наступить неблагоприятные равновесные состояния, которые затрудняют реакцию. Так, например, не удалось найти условия, при которых реакция $\text{SrCl}_2 + 2\text{Na} \rightleftharpoons 2\text{NaCl} + \text{Sr}$ протекала бы с образованием преимущественно соединений, соответствующих правой части уравнения равновесия. Тем не менее все металлы этой группы, включая и редкие земли, могут быть по этому способу получены в свободном виде.

Способ выделения металлов при помощи натрия некоторое время применялся особенно для получения металлического алюминия. Необходимость, в качестве промежуточного процесса, получать при этом сначала металлический натрий, навела на мысль объединить получение натрия и алюминия в одном и том же процессе, причем для этого стали алюминат натрия в смеси с железными стружками или углеводородами подвергать нагреванию в восстановительном пламени. Образующийся при этом натрий тотчас же вступает в обменное разложение с выделением свободного алюминия. Этот способ, однако, не получил технического применения, как и попытка заменить натрий другими, менее положительными металлами, которые также образуются во время самого процесса и допу-

скают получение, правда, если и не чистого алюминия, то его сплавов. Самая интересная в этом направлении попытка состояла в сплавлении каолина (алюмосиликат) с галмеем (углекислый цинк) и с углем при добавке поваренной соли в качестве плавня. При этом получался сплав из алюминия и цинка, который, вследствие большей летучести последнего, мог быть также переведен путем сильного нагревания в чистый алюминий. Процесс этот, однако, не получил промышленного применения. Также и железо, которое является более благородным металлом, чем цинк, может вытеснять алюминий, в особенности из его сульфида. Этот процесс, который был впрочем предложен и для получения магния, состоит в накаливании глины с парами сероуглерода или сероводорода и в последующем нагревании образующегося при этом сернистого алюминия с железом. Впрочем еще Гей-Люссак и Тенард получали калий путем перегонки его гидрата окиси с железными опилками.

Вытеснение углем. Сродство угля к кислороду менее значительно, чем сродство к кислороду щелочных, щелочноземельных и земельных металлов. Поэтому вытеснение этих металлов из их окислов при нагревании с углем происходит с трудом, хотя при достаточном притоке энергии извне, оно вполне удовлетворительно протекает в отношении щелочных металлов и магния, в то время как литий, щелочноземельные металлы и земельные металлы не могут быть получены таким путем, так как они образуют с избытком угля карбиды.

Самый ранний способ получения щелочных металлов состоял в приведении в тесное соприкосновение угля с углекислыми щелочами; например, путем обугливания виннокислых солей; затем эту смесь нагревали в железных трубках, причем выделяющийся металл отгонялся; применять этот способ для получения калия нерационально, так как при этом может образоваться очень взрывчатое соединение калия с окисью углерода, $C_6O_6K_6$. По более современному способу расплавленные едкие щелочи заставляют медленно стекать над раскаленным углем (Нетто). При этом образуется металл, который испаряется, и углекислота, которая поглощается избытком едкой щелочи, образуя углекислую соль; последняя стекает в расплавленном состоянии. Для восстановления окиси магния температуры, достигаемые при этом процессе, являются еще недостаточными. Чтобы осуществить этот процесс, из магнезии и угля формируют палочки и образуют между ними электрическую дугу, после чего начинает испаряться и магний.

Вместо углерода можно пользоваться также карбидами или смесью углерода с другими металлами. В особенности для этого применялся карбид кальция или неправильно называемая „карбидом“ смесь железа с углистыми веществами, которая получается, например, при обугливании желтой кровяной соли (Кастнер), а также просто смесь железных опилок с дегтем.

Вытеснение из ионов. В настоящее время химические способы получения этих металлов занимают по сравнению с электролитическими совершенно подчиненное положение. Сильное стремление выделять ионы, выражающееся в начальном положении этих металлов в ряду напряжений, затрудняет или даже делает невозможным выделение их из ионов в водном растворе. Однако, все-таки можно и металлы, занимающие в ряду напряжений место выше водорода, выделять из водных растворов их солей, если примешиванием других веществ сообщить им более благородный характер. Даже щелочные металлы легко могут быть выделены из водного раствора в виде амальгам, если при электролизе применять ртутный катод. Эти амальгамы выделяют водород очень медленно, с одной стороны, потому, что содержащиеся в них соединения являются сами по себе до-

вольно благородными, а с другой стороны, благодаря тому, что разряжение водорода на ртутных катодах требует значительного перенапряжения, иначе говоря, потенциал водородного электрода, если в качестве носителя водорода мы пользуемся ртутью, оказывается ниже потенциала водородного электрода, который получается, например, если носителем водорода служит платиновая чернь. Указываемые в обычных рядах напряжений потенциалы относятся к способности образования ионов в наиболее благоприятном случае, однако эта способность может быть совершенно изменена изменением внешнего вида металла, добавлением примесей или предварительной химической обработкой металла (пассивирование металлов); поэтому, если хотят выделить электролизом какой-нибудь металл, который в ряду напряжений занимает место до водорода, то это можно осуществить лишь изменив соответственно потенциал этого металла; это достигается либо путем осаждения вместе с данным металлом другого металла с образованием более благородного сплава (по этому способу удобно выделять магний вместе с никкелем), либо, в наиболее благоприятном случае, передавая облагораживающую функцию одновременно образуемому водороду. Так, напр., натрий был получен не только при ртутных электродах, но также и на электродах из свинца или цинка; даже аммоний удалось изолировать, переводя его путем электролиза его солей на ртутных электродах в форму сплава. Действие водорода как облагораживающего вещества, обнаруживающееся в виде перенапряжения, распространяется в ряду напряжений по крайней мере до цинка, который может быть выделен при соответствующих условиях проведения электролиза даже из кислого раствора.

Металлы, стоящие в ряду напряжений выше водорода, могут быть выделены и в том случае, если путем применения высокой плотности тока будет достигнуто разряжение всех водородных ионов, находящихся вблизи от электрода; если здесь уже больше не будет находиться водородных ионов, могущих быть разряженными, то действие тока распространяется на присутствующие ионы металла и выделившийся металл, вследствие происходящих вторичных реакций, уже не растворяется обратно. Прибавление коллоидов, которые затрудняют доступ ионов водорода путем диффузии к месту реакции, или высокая концентрация соли металла, и следовательно большое обилие ионов металла вблизи электрода, благоприятствуют выделению металла; наоборот все процессы, которые затрудняют обеднение катодного раствора ионами водорода, как, например, движение жидкости, добавка сильных кислот и т. д., являются неблагоприятными моментами.

Так, например, если пользоваться очень концентрированными растворами, удается еще электролитически выделять даже магний из водных растворов его солей, а алюминий получается разложением его растворов при добавлении к раствору цианистого калия или некоторых других органических веществ.

При добавлении веществ, ослабляющих диссоциацию, т. е. уменьшающих электролитическую упругость растворения, можно получать электролизом из водных растворов даже еще менее благородные металлы. Так, металлический кальций получается из водного раствора его хлорида при добавлении метилового спирта, а литий — из раствора его солей в ацетоне или в пиридине. Конечно, использование тока при этом оказывается очень незначительным, так как при этом процессе образуется много водорода. Поэтому данные методы не могут рассчитывать на техническое применение. Указанные трудности, однако, устраняются, если подобрать такой растворитель, при котором от действия тока не возникает побочных реакций.

Таким растворителем является сама расплавленная масса электролизуемой соли, так как в ней часть соли находится в диссоциированном состоянии и растворена в недиссоциированной части. Диссоциированная часть при электролизе выделяет получающиеся из ее ионов продукты и по мере ее разложения ионы пополняются вновь из недиссоциированной части. Таким образом можно электролизом разлагать расплавленные соли подобно растворам, причем иногда бывает целесообразно добавлять посторонние соли или другие соединения, которые, не подвергаясь электролизу, лишь разбавляют раствор. Этим путем иногда удается увеличить проводимость, добиться желаемого понижения температуры плавления, затруднить улетучивание подвергаемого электролизу вещества, или даже просто перевести его в жидкое состояние, при котором вообще только и может быть проведен электролиз. Иногда процесс ведут таким образом, что сначала выделяют из раствора определенное вещество, а последнее вступая во вторичную реакцию с растворенным телом, образует то вещество, которое желают получить.

Для электролиза щелочных и щелочноземельных металлов применяют их гидраты окисей или окислы, но главным образом их галоидные соединения. Методика электролиза обуславливается возникающими при нем затруднениями. Одно из главных такого рода затруднений при получении металлов путем электролиза их расплавленных соединений заключается в том, что выделяющиеся металлы не соединяются в плотную массу, а распределяются в растворе как бы в виде мути. При этом становится, с одной стороны, невозможным их удаление из раствора, а с другой—эти „мути“ проникают до анода, где вновь образуется соединение металла с выделяющимся на аноде неметаллом. В некоторых случаях выделившийся металл действует также на электролизуемую соль, как это, например, определенно происходит при электролизе хлористых бария или стронция; при этом образуются хлориды низшей степени окисления — $BaCl$, соответственно $SrCl$; аналогичные явления могут происходить и при электролизе хлористого натрия.

Эти затруднения стараются устранить, во-первых тем, что удельный вес электролизуемого сплава делают возможно отличным от удельного веса выделяемого металла; при этом последний легко всплывает на поверхность или погружается на дно и может быть без труда удален. Во-вторых, оказывается целесообразным производить электролиз при возможно более низкой температуре; это позволяет не только сэкономить топливо и сделать процесс благодаря этому более рентабельным, но, главным образом, соблюдение этого условия важно еще и потому, что при низкой температуре в меньшей степени происходит распыление и образование мути. Эти мути следует рассматривать как в некотором роде испарение металлов в среде расплавленной соли, так как их образование происходит также при внесении компактных кусков металла в расплавленную соль; в качестве такого процесса испарения образование этих мутей—тем интенсивнее, чем выше температура. Поэтому, как мы уже упоминали, электролизу подвергают не чистые соли, но смеси, различных галоидных солей одного и того же металла ($KCl + KF$ для получения K , $CaCl_2 + CaF_2$ или CaJ_2 для получения Ca), или смеси подвергаемой электролизу галоидной соли с солью другого, менее благородного металла, который поэтому не выделяется действием тока или же, если он все-таки выделяется, то вытесняет более благородный металл из его соли. Хлористые натрий и литий подвергают, например, электролизу для получения Na или Li , прибавляя к ним хлористый калий, а хлористый магний подвергают электролизу в виде его двойного соединения с хлористым калием, т. е. в виде карналита. Только получение бария и стронция этим путем

удается пока плохо, так как до сих пор не найдено способа избежать образования при этом процессе хлоридов низшей степени окисления.

Те металлы, окислы которых отличаются очень высокой точкой плавления, как, например, алюминий, можно было бы получать из их расплавленных солей электролизом только с большими затратами энергии. С другой стороны, электролиз хлористого алюминия вследствие его большой летучести представляет большие трудности технического характера. Поэтому, хотя для электролиза и пользуются этими соединениями, но к ним добавляют в виде флюсов, главным образом, хлориды щелочных металлов. То обстоятельство, что последние образуют с галоидными соединениями алюминия двойные соединения, не оказывает влияния на процесс, так как при температуре электролиза эти соединения во всяком случае в сильной степени разлагаются.

Для электролиза расплавленных солей применяется Na_3AlCl_6 и, в особенности криолит, Na_3AlF_6 , в случае надобности — с добавкой еще и других солей. При электролизе криолита на аноде выделяется фтор, который с угольным анодом образует четырехфтористый углерод. Чтобы уменьшить потерю фтора, к сплаву прибавляют какую нибудь хлористую соль — Na_3AlCl_6 или же NaCl . Фтор тогда вытесняет из этой соли хлор и благодаря этому сам не улетучивается при процессе. При достаточной плотности тока может случиться, что при этом вместо алюминия будет выделяться также и щелочной металл, хотя последний и отличается более положительным характером, чем алюминий. Но это не оказывает влияния на основной процесс, так как щелочной металл в этом случае вторично вступает в реакцию с солью алюминия, выделяя последний в свободном виде. Ведь и при электролизе водного раствора едкого натра может на катоде вместо водорода первично выделиться натрий, так как концентрация водородных ионов в этом растворе очень слаба и пространство, непосредственно окружающее катод, при электролизе очень скоро становится крайне бедным этими ионами; тем не менее мы не наблюдаем при этом ослабления выделения водорода на катоде, так как выделившийся натрий вступает тотчас же во вторичную реакцию с водой. Таким образом и в случае электролиза расплавленных солей первичное выделение более положительного металла не причиняет никакого вреда, кроме необходимости применить более высокое напряжение, так как этот металл образует с выделяющимся при электролизе более отрицательным металлом относительно благородный сплав.

Равным образом и на аноде может первично выделиться сильно отрицательный элемент, который все же останется в процессе, так как он химическим путем выделит другой, менее благородный элемент. Мы уже выше отметили, что для удержания в процессе фтора, выделяющегося из криолита, добавляют хлористый натрий. Аналогичным образом можно так же воспрепятствовать выделению хлора, если к расплавленной массе добавить какой-нибудь окисел; в этом случае хлор по мере своего образования будет вытеснять кислород из окисла, и сам соединяться с металлом окисла. Трудноплавкую окись алюминия в чистом виде было бы очень трудно подвергать электролизу; раствором окиси алюминия в расплавленных хлористых соединениях, однако, пользуются для получения алюминия по наиболее распространенному методу Галл-Героу (Hall-Heroult). Этот процесс представляет то преимущество, что при надлежащей величине ванн, выделяемое током тепло уже при умеренном напряжении оказывается достаточным для плавления электролитов. Для этого, по Гретцелю окись алюминия растворяют в расплавленных окиси кальция и хлористом кальции. Выделяющийся при этом хлор превращается в хлористый алюминий, а образующийся кальций выделяет алюминий в свободном виде,

Большую часть, однако, подвергают электролизу смеси криолита и поваренной соли, содержащие в растворенном виде глинозем, и последний, по мере его израсходования, непрерывно добавляют к сплаву. При этом пользуются искусственным криолитом, который имеет то преимущество, по сравнению с природным, что он беден железом и кремнием, так что алюминий получается свободным от этих примесей.

Следует, наконец, упомянуть о том, что вместо хлористых соединений в технике можно с успехом пользоваться двойными сульфидами алюминия и щелочных металлов; в теоретическом отношении этот способ не представляет ничего нового.

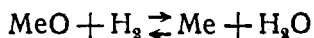
Методы получения „редко-земельных металлов“ вполне сходны с методом получения алюминия. Их получают обработкой их хлористых соединений натрием или же электролизом их расплавленных хлоридов; легкоплавкость последних позволяет вести электролиз без добавки хлоридов щелочных металлов. Никаких особенностей не представляет также электролитическое получение бериллия; оно производится по методу Гретцеля или путем разложения KBeF_3 .

Получение металлов, занимающих в ряду напряжений места от марганца до ртути

Mn, Cr, Zn, Fe, Ni, Co, Cd, Sn, Pb, Cu, Hg (As, Sb, Bi).

Положение этих элементов в середине ряда напряжений и в середине ряда тепловых эффектов при окислении и т. д. позволяет предсказать в качестве их общей характеристики, среднюю степень легкости их получения из их соединений. И на самом деле, хотя их получение осуществляется труднее, чем получение благородных металлов, но в этих случаях требуется меньшая затрата энергии, чем для металлов предыдущей рассмотренной нами группы. Выделение этих металлов из их экзотермических окислов, из сернистых соединений и т. д., протекает уже при менее высокой температуре, а число восстанавливающих их веществ возрастает тем сильнее, чем благороднее восстанавливаемый металл. Ртуть, являющаяся по своему химическому характеру уже очень благородным металлом, выделяется из своих соединений уже при умеренном нагревании и выпадает в виде металла из водных растворов ртутных соединений от действия восстанавливающих средств средней силы, в то время как марганец — антипод ртути в этом ряду, лишь немногим уступает, по трудности его выделения, металлам предыдущей группы. Соответственно этому в этом ряду ртуть является единственным металлом, который на практике можно выделить из его соединений простым нагреванием в пределах обычной температуры. Разумеется, такой способ получения возможен и для других металлов, но при этом пришлось бы тем больше повышать температуру, чем выше теплота образования окислов данных соединений. Так, например, образование металлической меди из ее закиси происходит при действии кислорода при атмосферном давлении только выше 2000° , а для остальных металлов — еще труднее; температура разложения их окислов в большинстве случаев еще не определена.

Получение при действии водорода. Равным образом и способность окислов (и других соединений) восстанавливаться водородом у этих элементов — различна. Закись марганца восстанавливается до металлического марганца только при 2500° , для кислородных соединений других металлов восстановление их протекает тем легче, чем меньше их сродство к кислороду (см. табл. на стр. 373 и 377). Реакция



имеет равновесное состояние, которое тем больше перемещается в сторону образования свободного металла, чем в большей мере теплота образования воды превосходит теплоту образования окисла металла. Эта реакция однако должна приводить к некоторой концентрации свободного металла и в тех случаях, когда теплота образования воды на много меньше, чем теплота образования окисла металла. Поэтому если восстановление вести в токе водорода так, чтобы образующаяся вода все время им увлекалась, то для достижения равновесия вода должна будет непрерывно вновь образовываться за счет остающегося еще в реакции окисла; затем она будет вновь удалена током водорода и т. д.; поэтому, собственно говоря, восстановление любого окисла, даже такого, который оказывает этому наибольшее термическое сопротивление, должно было бы всегда удаваться полностью. Это в действительности и происходит со всеми теми металлами, которые занимают место выше марганца, но не в отношении тех металлов, для которых теплота образования окислов по крайней мере равняется теплоте образования окислов марганца. Эта граница — довольно отчетлива и, повидимому, необходимо перейти известный порог концентрации водяного пара для того, чтобы последний мог быть увлечен струей воздуха; равновесное состояние для окиси марганца и для всех элементов, стоящих над ним, не достигает этого порога.

Равным образом и те окислы, которые могут быть восстановлены водородом, обнаруживают в этом отношении известное сопротивление. Так, окись меди при комнатной температуре еще не восстанавливается водородом, хотя с точки зрения учения о равновесии следовало бы ожидать этой реакции (для окиси серебра, являющегося еще более благородным металлом, восстановление протекает уже при комнатной температуре), и для восстановления меди требуется повышенная температура. Впрочем, никогда не удастся установить точно температурную границу, при которой начинается выделение металла, но, увеличивая в достаточной мере продолжительность опыта, можно заметно понизить температуру начала восстановления. Тем не менее ее нельзя понизить по произволу; при низких температурах концентрация воды в зоне реакции, вследствие образования абсорбционных пленок на поверхности окислов или по другой причине, может не соответствовать той, которую можно было бы предположить на основании грубых экспериментальных измерений.

Так как восстановление водородом может быть произведено при сравнительно низких температурах, то этим процессом пользуются для получения металлов такого строения, при котором они состоят из весьма мелких частичек, еще не соединившихся между собой. По этому способу получают пиррофорические металлы (железо), а также и те, которые благодаря их сильно развитой поверхности предназначаются для контактного действия (никкель, как катализатор при восстановлении водородом). Иногда для восстановления пользуются щавелевокислыми солями, вместо окислов (у кобальта), так как получающаяся из щавелевокислой соли окись состоит из очень мелких частиц.

При более высоких температурах для восстановления с успехом пользуются вместо водорода аммиаком. Так как последний при температуре в несколько сот градусов в значительной мере распадается на водород и азот, при чем вследствие действия закона равновесия происходит постоянный распад и обратное образование новых молекул, то при этих условиях мы фактически применяем для восстановления водород „*in statu nascendi*“, т. е. в атомарной форме. Этот способ неприменим для тех металлов, которые легко образуют с азотом нитриды. При проведении этого процесса нет даже необходимости применять аммиак как

таковой, и можно взамен его пользоваться твердым хлористым аммонием; при температуре диссоциации последнего (333°) уже происходит значительный распад аммиака с образованием водорода.

В технике все эти способы восстановления имеют очень незначительное применение. Если не считать электролитического получения, то исходным веществом для металлургического получения этих металлов служат только их окислы, их сернистые соединения и иногда также хлористые. Если руды не принадлежат к этому классу соединений, то их сначала переводят в одно из этих соединений. В качестве восстановителей почти исключительно применяются уголь или железо.

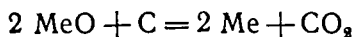
Предварительная обработка руд. Непосредственное восстановление руд без предварительной их обработки дает желаемые результаты только с очень чистыми рудами. Почти всегда бывает необходима предварительная обработка руд и кроме того добавление к ним при восстановлении некоторых веществ, чем достигается удаление нежелательных примесей. В качестве таких примесей применяются иногда вещества основного характера (известь, окись железа) или же кислого (кремнекислота, кислые силикаты, а для более тщательной обработки также кислые соли борной кислоты или бура), при чем добавляемое вещество должно быть такого характера, чтобы оно с теми примесями, которые подлежат удалению, образовало соли; поэтому оно должно при примесях основного характера быть кислым, а при примесях кислого характера — основным. Получающиеся соли (шлаки) должны удовлетворять целому ряду требований: во-первых они должны отличаться плавкостью, чем облегчается их механическое отделение от металла. Во-вторых, их точка плавления должна быть низкой, так как многие металлы отличаются сравнительно низкой точкой кипения и поэтому в случае образования тугоплавкого шлака его действие может начаться лишь тогда, когда металл уже начнет улетучиваться. В третьих, они не должны содержать таких химических составных частей которые могли бы вступить в реакцию с самим металлом. В четвертых, образование шлака должно происходить только после окончания восстановления металла. Если последний в это время находится еще в виде окисла, то последний легко попадает в шлак в виде силиката металла, что повело бы к большим потерям. Наконец, удельный вес шлака должен быть небольшим, чтобы, с одной стороны, его легко было отделить от металлов, в большинстве обладающих значительным удельным весом, а с другой стороны — чтобы он был в состоянии защитить расплавленный металл от окисления его воздухом.

Подобрать в каждом случае подходящий состав шлаков является задачей металлурга. При этом часто бывает, например, недостаточно руду, содержащую известь, смешать с произвольным количеством песка, чтобы добиться образования какого нибудь силиката кальция, но образующийся силикат должен обладать еще кроме того определенной степенью кислотности; нормальные силикаты, а также трисиликаты — тугоплавки, в то время как бисиликаты в большинстве случаев отличаются более подходящими точками плавления. Очень тугоплавки — силикаты кальция, магния и алюминия. Там, где нельзя избежать их образования, точку плавления понижают добавкой щелочей (в качестве флюса применяют стекло). Наиболее легкоплавки — силикаты тяжелых металлов, в особенности силикат марганца; поэтому содержание железа в сплаве не является нежелательным. Разумеется, можно прибавлять к сплаву и другие плавни (например плавиковый шпат).

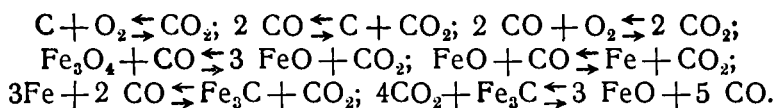
Другая предварительная обработка руд, которая иногда производится одновременно со шлакованием или по крайней мере в одном с ним процессе, состоит в том, что руды переводят в окислы, в сульфиды или в смесь

этих соединений, а также иногда в растворимые в воде соединения, как, например, в хлориды. Перевод в окислы производится в тех случаях, когда приходится иметь дело с углекислыми соединениями (как это, например, часто имеет место для цинка), путем простого накаливания, а иногда перерабатываются сульфидные руды (очень частые случаи), — путем прокаливания их при доступе воздуха. В природе лишь редко встречаются такие окислы или гидраты окислов, которые не нуждаются в предварительной обработке. Так, например, олово большей частью находится в виде двуокиси (оловянный камень), а железо иногда залегают в виде чистых окислов или гидратов окислов и в этих случаях может быть подвергнуто непосредственному восстановлению.

Восстановление углем. Восстановление окислов металлов очень часто производится углем. При этом не удается гладко провести реакцию по уравнению:

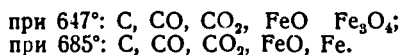


и поэтому постоянно в отходящих газах присутствуют большие количества окиси углерода. Дело в том, что при господствующих здесь температурах углекислый газ является неустойчивым соединением и создается равновесное состояние, при котором возникает множество систем, как, например, при получении железа:



Использовать выделяющуюся при доменном процессе в колошниковых газах в больших количествах окись углерода для восстановления новых количеств железа невозможно, так как при этом сформировалась бы также и углекислота, которая вызвала бы окисление железа, поскольку ее концентрация превысила бы концентрацию при некотором состоянии равновесия. Поэтому увеличение вертикальных размеров домы или увеличение толшины слоя руды не могли бы в этом отношении принести пользы.

Вследствие большого значения доменного процесса получения железа, равновесные состояния доменного процесса были подвергнуты тщательному изучению (см. напр. работы Schenck'a и его учеников (1903 и след. годы), Baug и Glässner Z. phys. Chem. 43, 354 (1903)). Эти исследования обнаружили, что в домне при температурах ниже 647°, при наличии угля, окиси углерода и углекислоты, стабильным является окисел Fe_3O_4 , в то время как между 647° и 685° образуется FeO . Выше 685° происходит восстановление до металлического железа. В равновесии друг с другом находятся:



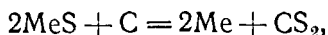
Восстановление различных окислов железа происходит в домне при разных температурах. Оно происходит почти исключительно под влиянием газообразной CO , которая омывает руду со всех сторон, в то время, как восстановление твердых углеродом хотя и не исключено, но механически сильно затруднено. Если окислы металлов являются плавкими (PbO, SnO_2) то они восстанавливаются также непосредственно и самим углеродом. Окись углерода, как оказалось, восстанавливает окисел Fe_3O_4 , при более низкой температуре, чем окисел Fe_3O_4 , а этот последний окисел она восстанавливает при более низкой температуре, чем окисел FeO . Восстановление какого-нибудь окисла происходит большей частью в первую стадию до ближайшего низшего окисла, хотя теоретически допустимо также и непосредственное восстановление до металла. Восстановление при данной температуре продолжается только лишь до тех пор, пока не будет достигнуто определенное обогащение газов образовавшегося CO_2 . Если бы эта граница была превзойдена, то из образовавшегося низшего окисла и из CO_2 вновь получился бы высший окисел с одновременным образованием CO . Но и CO при низких температурах при некоторых обстоятельствах уже больше не может оказывать восстанавливающего действия. Если CO приходит в соприкосновение с металлическим железом при температуре ниже 685°, то она разлагается при его каталитическом действии, при этом выделяется в крайне измельченном состоянии углерод, а с другой стороны, получается CO_2 ($2 \text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$)

Это прекращение восстановительного процесса обозначают термином „подвисяния“ шихты. Если, однако, поднять температуру выше 685°, то CO_2 и С опять вступают в реакцию с образовавшимся CO , так что „подвисяние“ прекращается.

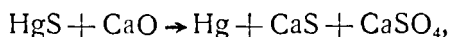
Каждый окисел железа в равновесном состоянии с окислами углерода при данной температуре обуславливает вполне определенную концентрацию CO и CO_2 . Так, равновесное состояние $\text{FeO} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{CO}_2$ при 630° соответствует минимальному значению CO_2 , в то время как, с другой стороны, равновесие при применении Fe_3O_4 обнаруживает уже при 490° максимальное содержание CO_2 ; эта последняя температура, к сожалению, отделена от температуры получения свободного железа промежутком почти в 200°, и поэтому тот благоприятный случай, когда температура получения железа совпадает с максимальным содержанием CO_2 в газовой смеси (что имело бы своим следствием наилучший выход железа), фактически не осуществляется; образующаяся в колошниковых газах в больших количествах CO должна, следовательно, находить себе другое применение и употребляется, например, для обогрева двигателей. Впрочем, смотря по роду выплавленного железа, температуры равновесия бывают различными, если железо богато карбидом, Fe_3C (цементит), то эти температуры оказываются значительно пониженными. Равным образом и характер применяемых руд влияет, — как это и понятно из предыдущего изложения, — на температуру добывания и на положение равновесия; если руда богата марганцем, то это смещение особенно велико, так как марганец, будучи гораздо менее благородным металлом, чем железо, обладает большим сродством к кислороду и поэтому сильнее восстанавливает CO_2 , так что колошниковые газы обогащаются CO . — Относительно равновесия окислов углерода см. подробнее главу VI „Кислородные соединения углерода“.

Окисные руды, которые могут быть непосредственно восстановлены углем, доставляют главную часть добываемого в промышленности железа и почти все олово. Далее, путем восстановления углем перерабатываются на металлургический цинк природные окислы цинка, а иногда также и на медь — окислы меди; при переработке последних, однако, часто приходится примешивать шлакообразующие материалы и плавни. Если окисел металла, как например, в кремнецинковом шпате (силикат цинка), связан с кислотным остатком, который не препятствует восстановлению, причем этот остаток или переходит в основной шлак или допускает механическое отделение металла, то такую руду можно перерабатывать так же, как и окисел.

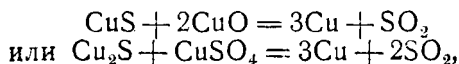
Сернистые (сульфидные) руды. Сернистые руды очень плохо восстанавливаются углем. Опыты такого восстановления, при котором одновременно должен был бы получаться в качестве побочного продукта и сероуглерод:



не нашли еще применения в технике. Поэтому необходимо сернистые руды сначала переводить в окислы. Только для более благородных металлов, окислы которых легко отдают кислород, можно сернистые руды перерабатывать непосредственно, путем сплавления с известью, которая переходит в сернистый кальций и сернокислый кальций, с выделением свободного металла:

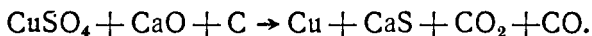


Для менее благородных металлов приходится предварительно сжигать серу обжигом (сухое прокаливание на воздухе). Часто впрочем нет необходимости полностью превращать эти руды в окислы, и можно производить только частичный обжиг и затем предоставить образовавшемуся окислу или сульфату прореагировать с находящимся еще в руде сернистым соединением; при этом образуются: двуокись серы и металл; такой неполный обжиг применяют, например, при получении меди:



или же сначала сильным обжигом получают сульфат, который затем восстанавливают прибавляя известь и уголь, причем в промежуточной

стадии может образоваться серноокислый кальций, который при восстановлении дает сульфид:



Природные сернистые соединения меди и никкеля не могут быть подвергнуты восстановлению без предварительной обработки, так как они большею частью содержат большие количества других металлов, главным образом, железа, мышьяка и сурьмы. В этих случаях добываемый металл должен быть сначала подвергнут обогащению (получение штейна). Мышьяк при этом можно сначала, благодаря летучести его трехоксида, частью удалить обжигом, а затем удалить главную часть железа путем образования шлака. Таким образом получают сплав, не содержащий мышьяка и сурьмы и бедный железом, который однако еще имеет сульфидный характер и называется сырым штейном. При получении меди и при аналогичных процессах, наряду с сырым штейном и шлаком, состоящим большей частью из силикатов кальция и железа, получаются еще арсениды и антимониды, всегда содержащие серу; далее, образуются жуки (Eisensauen)—очень богатые железом шпейсы, и наконец на более холодных местах печи осаждаются массы, содержащие окись цинка и сернистый цинк. Встречающиеся в природе шпейсы иногда очень богаты никкелем и кобальтом и особенно пригодны для переработки на эти металлы. Их также подвергают обжигу с песком и углем и вышлавковывают из них железо, так что сначала получают „штейны“. Иногда бывает полезно не удалять мышьяк в виде его трехоксида, но обжигом переводить его в соединения мышьяковой кислоты. Саффлер и является таким арсенатом кобальта, полученным путем обжига, который и перерабатывается затем (мокрым путем) на кобальт.

В никкелевых штейнах, содержащих медь и кобальт, оба последние металла переводят сначала путем фракционированного обжига в сульфаты, которые можно извлечь водой, а затем остающийся сернистый никкель перерабатывается сухим путем. Его, как и купферштейн, обрабатывают по методу обработки сернистых руд, превращая сначала частичным обжигом в окись, которая затем, реагируя с остающимся сульфидом, переходит в металл и в двуокись серы. Из сульфидного сырого купферштейна получается таким образом металлический шпуровый или концентрированный штейн. Последний выпадает в особенно чистом виде, если небольшую часть его переработать на чистую медь, которая затем в процессе выплавки поглощает большую часть примесей, в том числе и благородные металлы (работа по методу осаждения или „боттомный“ процесс). Все же шпуровый штейн содержит еще много железа; для удаления последнего его подвергают обжигу и после добавления к нему шлакующих веществ, поглощающих посторонние окислы, снова переводят в металл (черная медь).

Восстановление металлами. В то время как уголь является типичным восстанавливающим средством для окисных руд, для непосредственного восстановления сернистых руд часто применяется железо, которое при этом процессе переходит в сернистое железо. Сернистый цинк, например, не может быть непосредственно восстановлен углем, но восстанавливается железом; из киновари путем перегонки ее с железом получают ртуть; равным образом и сульфиды сурьмы сплавляют с железом и со шлакующими веществами; так же обрабатывают и руды висмута, которые кроме висмута и серы содержат еще кобальт и мышьяк; их сплав состоит из трех слоев: поверх тяжелого и имеющего низкую точку плавления висмута собирается более легкий кобальтовый шпейс (арсенид кобальта), а верхний слой составляют содержащие железо шлаки.

Можно, конечно, для восстановления пользоваться и другими металлами, кроме железа, в особенности металлам неблагородного характера, как, например, алюминием („алюминотерм“; Г. Гольдшмит) однако, поскольку алюминий значительно дороже железа, его употребляют только для получения наименее благородных металлов этого ряда, главным образом марганца, хрома и ванадия.

Алюминий при этом применяют в виде зерен и тщательно перемешивают его с восстанавливаемым окислом. Для возбуждения реакции зажигают вложенный в смесь капсуль, состоящий из порошка магнезия и перекиси бария и снабженный магниевой лентой; для начала реакции эта лента высовывается как черенок вишни („зажигательная вишня“). Всю реакционную массу помещают в гессенский тигель или в какой-нибудь другой огнеупорный сосуд, который погружают в песок. Вскоре реакция распространяется на всю массу. Это происходит в случае присутствия окислов благородных металлов (мель) почти со скоростью взрыва, а в присутствии неблагородных металлов—медленнее, однако со столь значительным выделением тепла, что металл раскаляется до белого каления и сплавляется. Смеси алюминия и окиси железа имеются в продаже под названием термитов; при пользовании ими получается настолько жидкоплавкое железо, что оно находит применение для непосредственной пайки и сварки железных частей. К наиболее трудно восстанавливаемым окислам,—например хрома и марганца,—полезно бывает добавлять кроме алюминия еще опилки кальция, после чего эти окислы восстанавливаются до металла так же гладко, как и железо. Восстановление их углем потребовало бы чрезвычайно высокой температуры, и поэтому алюминотермический метод представляет для этих металлов, которые имеют значительную ценность, большие преимущества, тем более, что они получаются при этом без примеси углерода. Окись марганца хотя и может быть восстановлена углем в электрической печи при добавлении флюсов в виде напр., извести и плавикового шпата, но марганец при этом поглощает много угл. рода и содержит много карбида.

Получение хрома и марганца может производиться также и по методам, описанным для металлов предыдущего отдела, к которым хром и марганец стоят очень близко с точки зрения теплот образования их окислов и занимаемого ими места в ряду напряжений. Их получают, как и алюминий, восстанавливая их хлориды и двойные хлориды натрием, кальцием или магнием, а хром—также путем восстановления его окислов кальцием, магнием, кремнием, бором или карбидом кальция. Что этими способами можно восстанавливать и более благородные металлы, ясно само собою, однако, хотя восстановление, например, цинка кремнием, алюминием или карбидом кальция было уже давно описано в научной литературе, как и восстановление кобальта „смешанным металлом (Mischmetall)“ (металлы редких земель), все же в технике эти способы получили применение только за последнее время.

Разделение путем перегонки и зайгерования. В то время, как большинство металлов приходится получать из их соединений путем восстановления, медь, висмут и ртуть встречаются уже в значительных количествах в природе в свободном виде. Ртуть получают простой перегонкой, медь—путем электролитического рафинирования по методу, который будет описан ниже, и наконец, висмут „зайгеруют“ из сопровождающей его породы путем простого нагревания в трубчатых печах; это особенно облегчается его низкой точкой плавления (264°).

Некоторые другие металлы с низкой точкой плавления могут быть изолированы путем перегонки из смесей металлов, которые образуются при переработке руд. Так, металлический цинк отгоняется при выплавке содержащих цинк свинцовых руд или при нагревании веркблея; пары кадмия содержатся в первых фракциях при получении цинка. Мышьяк сублимируется при простом нагревании содержащих его руд.

Механическое отделение восстановленного металла от шлаковых веществ или от других загрязняющих его металлов основывается в общем на разнице физических свойств—точек плавления и кипения. Низко кипящие металлы, как цинк и кадмий, подвергают после их получения отгонке; это впрочем является неизбежным процессом, так как температура восстановления у них настолько высока, что металл при ней уже

улетучивается. Неблагоприятным обстоятельством при этом является выделение больших количеств посторонних газов, которые бесполезно теряются в процессе сгорания угля; кроме того, происходящее благодаря им разбавление паров цинка затрудняет конденсацию последних в капельножидкое состояние. При этом образуются очень мелкие твердые частицы, „цинковая пыль“, которая к тому же содержит значительную примесь окислов и для переработки в компактный металл требует вторичной восстановительной переплавки. В некоторых случаях, особенно когда образуются побочные окислы, образование пыли может сделаться настолько значительным, что благодаря механическому захвату ее отходящими газами получают ощутимые потери, так как эта пыль, как, например, туман, образуемый нашатырем, обнаруживает сходство с коллоидной системой, состоящей из твердой и газообразной фазы, осаждение частиц которой может быть настолько же медленным, как и осаждение коллоидных растворов с твердой и жидкой фазами. Поскольку пользование пылевыми камерами не ведет здесь к цели, были произведены успешные опыты разряжения частичек, образующих такой туман и несущих электрические заряды, действием электрических разрядов высокого напряжения, так как заряды, имеющиеся на частицах, препятствует их осаждению. Содержание окислов в цинковой пыли уменьшается, если необходимое для восстановления углем тепло получается не путем сжигания угля в воздухе, но при помощи электрического нагревания. Впрочем полностью избежать образования этих окислов невозможно, так как сама выделяющаяся при восстановлении углекислота окисляет пары металла. Это окисление происходит у цинка гораздо энергичнее и в большей степени, чем, например, у железа, так как цинк подвержен такому окислению в газообразном виде, между тем как жидкое железо обладает по сравнению с газообразным цинком меньшей поверхностью соприкосновения с углекислым газом. Можно, однако, работая при температуре ок. 600° , не допускать содержания в отходящих газах выше $2,5\%$ углекислоты, причем тогда она почти не оказывает вредного действия, так как это действие начинает сказываться только при 5% -ном содержании CO_2 . Целесообразность электрического нагревания оправдывается, впрочем не только при получении цинка, но оно применяется также и для получения меди и стали (электросталь). При этом действие электрического тока сводится только к нагреванию, и ток не производит электролитического действия.

Трудно испаряющиеся металлы, как железо, при восстановлении собираются в жидком состоянии в нижних частях печи, откуда их спускают. Иногда для облегчения плавления прибавляют посторонний металл, конечно, в том случае, если его в дальнейшем можно легко удалить. Особенно распространенным является извлечение металла из содержащей его смеси при помощи ртути, которая уже без притока тепла извне образует амальгамы и позволяет получать металл как бы путем выщелачивания. Из амальгамы металл затем освобождают путем отгонки ртути. Этот метод был применен именно к неблагородным и притом трудноплавким металлам—марганцу и хрому; во всяком случае в настоящее время получение амальгамы производится большею частью электролитическим путем.

В специальном случае, именно в отношении никкеля, пользуются для выделения его из сопровождающих примесей переводом его в никкелькарбонил, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ —низко кипящее соединение, которое при последующем нагревании легко отщепляет обратно никкель. Эта жидкость получается, если пропускать ток газообразной окиси углерода над восстановленной рудой; при рабочей температуре в 80° она увлекается газовой

струей, и затем ее направляют на нагретые до 200° глиняные бруски где она вновь распадается на никкель и окись углерода. Газ возвращается обратно в производство, а никкель при этом выделяется в очень чистом виде.

Мокрые способы. Кроме процессов получения металлов, которые протекают при высокой температуре, имеют значение также и такие процессы, при которых пользуются, как промежуточной ступенью, раствором, — так называемые „мокрые способы“. Представляется возможность выщелочить некоторые руды такими растворителями, которые оказывают на них химическое действие. Таким образом производится, напр., получение меди из колчеданных огарков путем обработки их серной, сернистой и соляной кислотами или раствором закисного хлористого железа, которое, реагируя с окисью меди, переходит в массу, содержащую хлористохлорную медь и окись железа, или также путем обработки их аммиаком. Для получения хлорной меди выщелачивание производят также хлорным железом, а получающееся хлористое железо затем регенерируют.— Однако и здесь часто оказывается полезной предварительная подготовка руд; так, например, из колчеданных огарков, если предоставить их действию выветривания, образуется растворимый в воде сульфат меди. В других случаях руды в сухом состоянии, при возможном доступе тепла, обрабатывают хлором (хлорный обжиг). Продукт хлорирования затем или подвергают выщелачиванию водой (при меди или никкеле) или, если он легко летуч, его непосредственно подвергают перегонке. Так, из отходов белой жести экстрагируют газобразным хлором олово, причем образуется и стекает жидкое четыреххлористое олово; сурьмяные руды переводят сухим хлорированием в треххлористую сурьму, пары которой собирают в растворе поваренной соли, наконец мышьяковые руды нагревают с хлористым железом, причем перегоняется треххлористый мышьяк.—Трудно выполнимое в металлургии отделение свинца от цинка легко осуществляется для сернистых руд, если их обрабатывать хлором в присутствии соляной кислоты; как цинк, так и свинец при этом переходят в раствор и, содержащийся в растворе в виде H_2PbCl_4 свинец при удалении избытка хлора путем продувания воздуха и при действии восстанавливающих средств, выпадает в виде $PbCl_2$.—Для ртути, мышьяка, сурьмы и олова имеет также значение перевод их в воднорастворимые сульфосоли; это достигается в большинстве случаев простой экстракцией щелочными или щелочноземельными сульфидами; в отношении олова этот метод раньше применялся для регенерации его из отходов белой жести. Для этого достаточно, впрочем, просто оставить жечь стоять с калийной щелочью на воздухе, причем олово переводится в растворимый станнат и может быть отделено таким образом от железа. В отношении ртути сульфосоли ее переводят затем действием кислоты в сульфид, который выпадает в осадок, последний перерабатывают дальше сухим путем; во всех других случаях полученные растворы хлоридов, сульфатов или же сульфосолей обрабатывают металлическим железом, которое, как менее благородный металл, выделяет эти более благородные металлы из растворов („цементация“). Таким способом, главным образом, выделяют в металлическом виде медь, мышьяк, сурьму и висмут. Предварительное освобождение от примесей производится большею частью лишь тогда, если эти примеси содержатся в значительных количествах; например для получения кобальта обожженный „саффлер“ (см. стр. 159) после его растворения в кислотах предварительно освобождают от мышьяковой кислоты путем прибавления окисных соединений железа, а затем путем фракционированной (по частям) добавки известкового молока; в других случаях, как

например, при получении никкеля, можно уже сразу путем фракционированного растворения в кислотах обожженных руд в значительной мере удалить примеси. Также и при содержании цинка в кадмии можно очистить от него кадмий фракционированным растворением в разбавленной соляной кислоте, которая легче растворяет менее благородный цинк, чем более благородный кадмий; если при этом переходит в раствор и кадмий, то он затем снова выделяется при действии оставшегося еще нерастворенным металлического цинка.

Не применяются в технике, но имеют большое научное значение, некоторые методы выделения металлов из водных растворов их соединений путем добавления восстанавливающих веществ. Сам водород может являться таким восстанавливающим средством. Эти методы относятся почти исключительно к таким металлам, склонность которых образовывать ионы меньше, чем у водорода. Если, например, благородный цинк выделяется из раствора соли в состоянии очень тонкого измельчения, то он отнимает от водородных ионов образовавшейся кислоты их заряды и снова переходит в раствор; наоборот медь не в состоянии этого сделать и остается поэтому в металлическом состоянии. Однако, под давлением водород действует как восстановитель и на растворы неблагородных металлов, так как реакция между солью металла и водородом, которая ведет к образованию металла и кислоты, является обратной и может вызвать непрерывное выделение металла, если равновесное состояние настолько сдвинуто в сторону образования металла, что будет превзойден предел растворимости металла в данной жидкости. Теория, однако, пока не в состоянии полностью объяснить наблюдаемых в этой области явлений; оказывается, что кроме определенного порога давления необходимо превзойти также и температурный порог; если этот последний не превзойден, то и повышение давления не достигает цели (Ипатьев, Вег. 42, 2078 [1909]). Этим путем удается, кроме ртути и меди, выделять еще кобальт, никкель, свинец и висмут, но не железо и не цинк.

Соединения, которые выделяют водород *in statu nascendi*, также действуют на растворы солей металлов восстанавливающим образом. Так, сурьмянистый водород при действии на растворы закисных солей ртути и висмута выделяет из них металлы в свободном состоянии.

Желтый фосфор, подобно неблагородным металлам, восстанавливает соли благородных металлов. Если палочку фосфора погрузить в раствор сернокислой меди, то она покрывается плотным красным слоем меди. Если затем перенести ее в горячую воду, то фосфор расплывется и останется плотная медная гильза. Если палочку фосфора обернуть полоской свинца и погрузить ее в раствор азотнокислого свинца, то на ней нарастет свинец в виде кристаллов; при этом образуется фосфорная кислота. Соответственно и низшие окислы фосфора могут выделять металлы, из их солей: фосфорноватистая кислота осаждает в виде металлов висмут, медь и ртуть из растворов их солей.

Подобно фосфорноватистой кислоте действует и похожая на нее во многих отношениях гидросернистая кислота, $H_2S_2O_4$. Она выделяет те же металлы и это восстановление является особенно характерным, благодаря образованию коллоидных металлических растворов.

Самым подходящим восстанавливающим средством для получения коллоидных металлов бесспорно является гидразин, который способствует, особенно в присутствии защитных коллоидов, образованию прекрасных растворов металлов, при проведении реакции в щелочной среде. В виду того, что соли гидразина устойчивее самого основания, то восстановление в кислом растворе не может происходить так энергично, как

в щелочном растворе. Равным образом и восстанавливающее действие гидроксилamina в щелочном растворе гораздо сильнее, чем в кислом. То же самое можно сказать и относительно органических веществ, как, например, относительно виноградного сахара. Вероятно в щелочных растворах присутствуют другого рода ионы, чем в кислых; именно они и производят восстановление в щелочной среде; в кислой же среде образование этих ионов настолько подавлено, что практически они не оказывают никакого действия. Такое представление подтверждается при рассмотрении соединений двухвалентного олова; находящиеся в кислом растворе ионы Sn^{++} хотя и могут быть переведены в ионы Sn^{+++} , но это происходит с гораздо большим трудом, чем переход преобладающих в щелочном растворе ионов SnO_2^{--} ; у последних стремление к переходу в ионы SnO_3^{--} выражено значительно более резко, что видно из положения, занимаемого щелочными, соответственно, кислыми растворами хлористого олова в окислительно-восстановительном ряду (см. стр. 127). Все названные восстановители восстанавливают до металлического состояния соли металлов более благородных, чем водород, следовательно: медь, висмут, мышьяк, ртуть.

Электрохимическое получение. Получение металлов этого ряда электролитическим путем производится в технике исключительно из растворов и никогда не производится из расплавленного состояния. Впрочем только наименее благородный металл этой группы — марганец, все же получается этим путем из сплава его двойных хлоридов. Правда, иногда при этом применяется и нагревание при помощи электрического тока, как, например, при получении цинка и железа, но в этих случаях восстановительный процесс сохраняет чисто химический, а не электрохимический характер и отнюдь не связан с разрядкой ионов действием примененного электрического тока.

Электролитическое получение или по крайней мере электролитическая очистка применяется главным образом для меди и в меньшей мере для никкеля, олова, свинца и висмута; для цинка и железа электролиз пока имеет второстепенное значение. Электролитическое получение железа — гораздо менее рентабельно, чем добывание его доменным путем, и оно применяется только для получения очень чистого железа, для специальных целей. Электролитическое получение цинка оправдывается также только при крайне низкой стоимости электрической энергии или при переработке руд, которые не могут быть использованы обычными методами, хотя этим последним, вследствие образования цинковой пыли и других трудностей, приходится бороться с большими потерями в выходах цинка. Особенно применим электролиз для получения незагрязненного свинцом цинка; с другой стороны, электролиз цинка затрудняется легкостью, с которой металлический цинк образует при выделении губчатые массы, которые далее разрастаются до соприкосновения с анодом.

Медь. Преимущество электролитического получения меди по сравнению с металлургическим заключается в том, что оно дает возможность объединить получение меди с очень высокой степенью ее очистки, а также производить разделение загрязняющих медь веществ, позволяя улавливать даже крайне незначительные их количества в том случае, если они представляют ценность (серебро, золото). В качестве примера приведем описание получения меди. Получение Си электролизом выгодно вообще только тогда, когда медь уже до этого находится в очень чистом состоянии, и попытка прямого электролиза медных штейнов (см. стр. 159), с переводом их в раствор на аноде и с выделением меди на катоде, — на практике не оправдала себя, т. к. с одной стороны, при этом получается

плохая проводимость тока, а с другой — куски руды, которыми приходится пользоваться в качестве анода легко при этом распадаются. Если же подвергать электролизу медь уже содержащую ок. 98—99% металла, то ее можно не только рафинировать с доведением до ничтожного содержания в ней примесей (в 0,05%), но при этом также удается получить в качестве побочного продукта более благородные примеси, которые совершенно не поддаются выделению при другом методе.

Самый процесс заключается в том, что медные аноды подвергаются электролизу в растворе сернокислой меди и серной кислоты приблизительно нормальной концентрации при надлежащем напряжении тока. При этом сначала из электролита на катоде выделяется медь, а на аноде одновременно переходят в раствор медь и менее благородные металлы — железо, никель, кобальт и цинк. Из этого раствора, при не слишком высокой плотности тока, всегда выделяется только наиболее благородный металл — медь, а остальные остаются в растворе или, если они временно и выделяются, то тотчас же обратно переводятся в раствор действием ионов меди. Таким образом раствор постепенно обогащается этими менее благородными металлами, а медь выделяется уже незагрязненная ими. Кроме того однако медь, подвергающаяся рафинированию, содержит и более благородные элементы. Для перевода их в раствор требуется более высокое напряжение, чем то, которое бы могло способствовать переводению в раствор только одной меди, и если подобразг напряжение ванны таким образом, чтобы оно было бы только как раз достаточным для растворения меди, то более благородные элементы останутся на аноде в твердом виде. В этом случае они остаются на аноде в состоянии сильного измельчения и, после растворения меди, послужившей им в качестве связующего материала, они выпадают на дно ванны в виде илистого осадка — так называемого анодного шлама. Последний состоит из CuS , селена и теллура, очень небольшого количества платины и, главным образом, из серебра и золота. Эти сравнительно незначительные количества серебра и золота вообще нельзя было бы добыть чисто химическим путем и они утрачивались бы для производства; электрохимическим рафинированием, однако, уже в 1902 году в одной только Америке было получено из анодного шлама золота и серебра на сумму в 37 миллионов марок. Удерживать в растворе те металлы, которые в значительной мере менее благородны, чем медь, и, наоборот, препятствовать растворению значительно более благородных, представляет относительно легкую задачу; с другой стороны, электролизуемая медь содержит целый ряд таких металлов, для которых напряжение растворения и выделения настолько близко к тем же величинам для меди, что они могут переходить в раствор и выделяться из него одновременно с нею. К этим металлам принадлежат прежде всего сурьма, мышьяк и висмут. Совместное с медью выделение этих металлов отзывается очень вредно на качестве электролитической меди; уже при незначительной их примеси она теряет свой красный цвет, приобретает серый оттенок, и электропроводность меди с примесью нескольких тысячных процента этих металлов, заметно понижается. Опасность этого совместного выделения возрастает с повышением концентрации этих примесей в растворе; раствор легче всего теряет ионы меди у катода и поэтому здесь нежелательные ионы, возмещая собой недостаток ионов меди, в большей мере подвергаются разрядке с выделением на катоде в виде металлов. Поэтому, чтобы предупредить это совместное выделение, следует принять меры, чтобы вблизи катода никогда не было недостатка в ионах меди. Это осуществляется приведением электролита в движение, т. е. удалением от катода жидкости, обедневшей ионами меди. Перемешивание

электролита лучше всего достигается продуванием воздуха. Далее, необходимо позаботиться о том, чтобы электролит не слишком обогащался мышьяком, сурьмой или висмутом, для чего его приходится периодически обновлять. Это обновление электролита очень неудобно, так как приходится регенерировать содержащуюся в нем сернокислую медь путем выпаривания раствора, что вызывает излишний расход топлива и замедляет работу.

Это последнее обстоятельство далеко не безразлично для рентабельности производства, так как чем скорее полученная медь может идти в дело, тем больше будет доход на вложенный капитал. Быстрота выделения меди возрастает с повышением плотности тока, и поэтому задача техники заключается в том, чтобы эту плотность держать на возможно высоком уровне, избегая, однако, того, чтобы от чрезмерного ее повышения возникали бы неправильности в производстве. Такие неправильности происходят, например, в том случае, если вследствие неравномерного отложения металла на катоде последний становится шероховатым; если при этом даже и не образуется губчатой меди, то все же выделение меди происходит сильнее всего на обращенной к аноду стороне; поэтому медь в этом случае начинает особенно сильно выделяться на этих и без того приподнятых местах и при этом образуются металлические выросты, которые могут разрастись до анода и вызвать короткое замыкание или другие нарушения правильности процесса. Поэтому нельзя переступить через известную границу плотности тока.

Из других неисправностей при электролизе важнейшей является образование закисной сернокислой меди, Cu_2SO_4 , которое нежелательным образом изменяет концентрацию свободной серной кислоты в электролите. Чтобы восстановить начальную концентрацию, приходится время от времени производить электролиз с нерастворяющимися электродами (свинцовыми), причем в этом случае в раствор уже не переходят новые количества меди, а между тем избыточная медь из него выделяется.

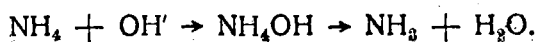
Свинец. Для свинца как и для меди, электролитическое получение выгодно в том отношении, что оно допускает выделение примесей, которые не поддаются выделению обычным методом и которые иногда могут быть использованы, если они представляют ценность. В качестве таких металлов в этом случае встречаются висмут и серебро; электролиз свинца вообще выгоден только в том случае, если свинец содержит висмут и если последний находит иное применение, чем при производстве свинцовых красок; во всех других случаях предпочитают доменную переработку. Сырой свинец (веркблей) подвергается электролизу в растворе кремнефтористоводородной кислоты, так как обычные электролиты, серная или соляная кислота, — образуют труднорастворимые свинцовые соли. Из этой кислоты свинец выделяется в виде пластин, а не в виде иголок, как он обычно выделяется при электролизе. Висмут и серебро переходят в анодный шлам и затем в свою очередь разделяются при помощи электролиза, причем неочищенный висмут подвергается электролитическому процессу в крепком солянокислом растворе.

Никкель. Электролитический способ получения никкеля уже потому часто является предпочтительным по сравнению с другими, что этот металл после предварительной обработки его руд часто получается в виде водного раствора его солей. При описании рафинирования металлического никкеля, нельзя этот процесс представить, как мы это делали для меди, в том виде, что никкель переходит в раствор на аноде и выделяется на катоде, так как аноды из никкеля очень легко распадаются. Поэтому никкель приходится подвергать электролизу уже в растворенном виде, пользуясь в качестве материала для анода каким-нибудь

нерастворимым веществом, например двуокисью свинца. При этом при электролитическом выделении никкеля освобождается соответствующее количество кислоты; для ее нейтрализации в раствор добавляют осажденный гидрат окиси никкеля, который, растворяясь, восстанавливает электролит в его прежнем состоянии. Рафинирование содержащего медь никкеля, которое часто является необходимым, производится путем осаждения из электролита более благородной по сравнению с никкелем меди, с одновременным обогащением его в смысле содержания никкеля. При этом можно пользоваться анодами из купферниккеля или из штейнов, содержащих эти металлы, а электролиз можно производить в растворе сернокислой меди. По мере того, как на катоде выделяется медь, на аноде в раствор переходят как медь, так и никкель, но в дальнейшем ходе процесса выделяется только одна медь; и так как на аноде растворяются оба металла, то раствор наконец сильно обогащается никкелем. Затем из этого раствора выделяют остаток меди химическим путем, а остающийся раствор, содержащий только соль никкеля, подвергают дальнейшему электролизу с нерастворяющимися (PbO_2) анодами. Нарушение нормального течения электролиза наступает при этом только в том случае, если никкель содержит железо; в этом случае катодный осадок в сильной степени обнаруживает слоистость.

Железо. При электролизе солей железа это явление становится еще гораздо более заметным; его можно избежать, пользуясь возможно низкой плотностью тока или—так как при этом способе железо выделяется в недостаточном количестве—то приходится проводить процесс при высокой температуре. При этих условиях железо поглощает меньше водорода, чем при высокой плотности тока и при низкой температуре, а поглощение железом водорода находится, повидимому, в тесной связи с возникновением слоистости. Неблагородный характер железа, в качестве металла, особенно благоприятствует совместному выделению водорода, и то обстоятельство, что железо вообще может быть выделено на катоде, зависит от явлений поляризации и пассивирования, ибо склонность к образованию ионов у железа значительно больше, чем у водорода. Содержание водорода в железе делает последнее, кроме того, мало пригодным для дальнейшей переработки; оно очень мягко и может быть использовано непосредственно только для таких целей, где требуется особая ковкость металла. Впрочем водород нетрудно удалить путем последующего прокаливания железа. Так как железо всегда поглощает также и некоторое количество углерода и кроме того содержит незначительное количество окислов, то при температуре каляния имеются налицо условия, благоприятные для образования водяного газа; в качестве последнего удается удалить вредные примеси.

Чтобы избегнуть при электролизе образования больших количеств гидроокисей, необходимо поддерживать слабо-кислую реакцию электролита, добавляя к нему, например, немного борной кислоты. Можно также добавкой солей аммония настолько подавить образование ничтожного количества гидроксильных ионов (однако вполне достаточного для осаждения железа в виде гидрата), чтобы произведение растворимости гидрата закиси железа еще не было превзойдено. В этом случае ионы аммония вступают в реакцию с гидроксильными ионами, образуя гидрат окиси аммония, который в свою очередь в значительной степени распадается на аммиак и воду; и таким образом, следовательно, ионы гидроксила уничтожаются:



Повышение температуры электролита, необходимое для выделения железа с небольшим содержанием водорода, имеет своим следствием при электролизе значительное испарение воды. Чтобы, по возможности, уменьшить это испарение, повышают точку кипения электролита прибавкой к лему посторонних солей и, следовательно, электролиз производят в довольно концентрированных растворах таких солей, металлы которых не выделяются на катоде. Для этого лучше всего пользоваться растворами хлористых кальция или магния.

Олово. Из остальных металлов этой группы электролитическое получение имеет значение только для олова. Правда переработка оловянных руд производится исключительно металлургическим методом, однако регенерация из остатков белой жести, которою до войны в Германии покрывалась одна десятая часть общей потребности в олове,— производилась некоторое время электролитическим путем. Для этого обрезки жести помещались в проволочные железные корзины и включались в цепь на аноде; электролитной жидкостью служил раствор едкого натра. Олово переходит при этом в раствор в виде станнита натрия, SnO_2Na_2 , а железо на аноде не растворяется. На катоде олово выделяется в виде губчатого металла. Часть олова при этом переходит на аноде в окисное соединение и, что особенно замечательно, эта часть восстанавливается на катоде труднее, чем двузначное олово. Это последнее выделяется в первую очередь в металлическом виде, в то время, как четырехвалентное олово еще остается в растворе; позднее и оно переходит в металлическое олово, причем промежуточного образования двухвалентного олова в этом процессе не наблюдается. Вследствие некоторых механических затруднений, возникающих при анодном растворении олова, электролитический способ его получения был вновь вытеснен химическими, в особенности — способом хлорирования. Диффузия олова из железных корзин происходит лишь медленно, реакция, кроме того, замедляется присутствием на жести лаков и жиров, и, наконец, вследствие большой длительности процесса едкая щелочь успевает поглотить углекислоту и делается тогда неспособной образовывать станнит. Равным образом и губчатое строение катодного осадка представляет некоторые затруднения; выделения олова в губчатой форме можно, впрочем, избежать, если в качестве электролита применять раствор калийной соли сульфоловянной кислоты, K_2SnS_3 , из которого олово выделяется в плотном состоянии.

Сплавы. Нам остается сказать несколько слов об одновременном выделении нескольких металлов — т. е. об электролитическом получении сплавов. Так как различные металлы отличаются различной электролитической упругостью растворения, то они будут стремиться выделяться на катоде последовательно так, что сначала будет осаждаться наиболее благородный металл. Однако, с возрастанием в растворе концентрации менее благородного металла условия его выделения становятся более благоприятными, так как упругости его растворения будет противодействовать более сильное осмотическое давление. Так, например, из эквимолекулярного раствора меди и цинка в цианистом калии выделяется латунь только с содержанием четырех частей меди на одну часть цинка, и поэтому для того, чтобы получить сплав в отношении 1:1, нужно применять раствор очень богатый цинком. Ясно, что относительная концентрация меди и цинка будет во время электролиза все больше изменяться в пользу цинка, бывшего уже сначала в избытке, и поэтому придется для того, чтобы восстановить первоначальное соотношение, добавлять при электролизе медную соль. То, что здесь вообще может происходить одновременное с медью выделение менее благородного металла, является

следствием временного обеднения раствора у катода более благородной составной частью: действие тока тогда направляется на менее благородный металл.

Часто бывает полезным иметь на катоде возможно более бедный ионами раствор; с одной стороны потому, что при этом образуется более гладкая поверхность осаждающихся металлов, а с другой стороны потому, что этим путем вызывается совместное выделение менее благородных металлов; такой длительной минимальной концентрации без опасения полного обеднения раствора можно достигнуть путем применения комплексных соединений металла. Таковыми являются, например, растворы солей в цианистом калии, в аммиаке, в щавелевокислых растворах и др. Раствор серебра в цианистом калии содержит соединенные $KAg(CN)_2$, которое выделяет лишь крайне незначительное количество свободных ионов серебра, и в котором серебро находится главным образом в виде иона $Ag(CN)_2^-$. Однако, по мере использования при электролизе свободных ионов серебра, они, согласно закону действия масс, образуются вновь из комплексных ионов, так что можно производить электролиз при минимальной, но длительно почти постоянной концентрации свободных ионов серебра. При помощи таких комплексных соединений можно поддерживать у катода очень различную концентрацию двух родов металлических ионов, причем ионы того соединения, которое имеет меньшую склонность образовывать комплексы, будут присутствовать в свободном виде в большом количестве, и поэтому катодный раствор будет менее подвержен обеднению в отношении этих ионов.

Иногда выделившиеся сплавы отличаются свойствами химического соединения, а не механической смеси. В таких случаях невозможно бывает заранее определить электролитическую упругость растворения получившегося соединения, и во всяком случае, при этих условиях оба металла, после своего выделения, не отличаются уже больше неодинаковой способностью к растворению. Так, например, медь и олово при выделении образуют очень тесную смесь, так что получающаяся бронза является специфическим химическим индивидуумом и ее растворение происходит только при одновременном растворении обоих металлов.

Получение наиболее благородных металлов

Серебро, золото, металлы группы платины

В связи с благородным характером этих металлов они часто встречаются в природе в свободном состоянии, а иногда в виде сплавов с другими металлами. Их соединения легко разлагаются при нагревании или при действии умеренных восстановителей; если же эти элементы уже выделены в виде металлов, то они вновь вступают в соединение только с трудом. Сравнительно наиболее устойчивы в природных условиях сернистые соединения, а поэтому в виде сернистых соединений эти металлы нередко встречаются в колчеданах; для серебра имеет также значение его хлористое соединение, которое благодаря его устойчивости сохраняется в природе без изменения.

Из сказанного следует, что получение этих металлов может производиться путем переработки их из самородков и сернистых руд, а для серебра — также путем разложения его хлористого соединения.

В самородках золото встречается в сравнительно чистом состоянии, платина всегда в виде сплавов, а серебро лишь в очень незна-

чительных количествах. Вследствие большого удельного веса золотых и платиновых руд, их можно обогащать отмыванием от них песка или сопровождающей породы; это достигается лучше всего отмыванием их при помощи сильной струи воды. Таким способом можно, однако, выделить только сравнительно крупные кристаллические зерна, а мелкие блески, которые обычно врастают в породу, приходится выделять химическим путем.

Амальгамирование. Для получения золота иногда достаточно бывает прямое амальгамирование; из измельченной руды золото извлекают ртутью, после чего последнюю удаляют отгонкой; или же руду прокатывают через сильно амальгамированные медные доски; более крупные золотые блески при этом амальгамируются.

Если металл не находится в свободном состоянии, то его перед амальгамированием необходимо перевести в таковое. Это особенно часто приходится делать для серебряных руд, которые представляют собой большую часть сернистые соединения серебра; их сначала переводят в хлористое серебро и затем восстанавливают другими металлами. Если серебро находится в природе уже в виде хлористого серебра („роговое серебро“), то его размешивают с ртутью в медных чанах („процесс в медном котле“, „амальгамирование в котле“). При этом образуется серебряная амальгама и хлорная или соответственно хлористая медь, которые в присутствии концентрированного раствора хлористого натра переходят в двойную соль. Если же серебряную руду требуется предварительно перевести в хлористое серебро, то это производится обжигом в присутствии поваренной соли. Обожженный материал затем подвергают перемешиванию во вращающихся барабанах с железными шарами в присутствии воды („амальгамирование в бочках“) или растирают его на железных скородах, причем серебро выделяется при взаимодействии с железом. Полученную таким образом массу подвергают экстрагированию ртутью и амальгаму прокаливают; при этом остается металлическое серебро, которое нуждается дальше только в очистке. По другому методу оставляют тонко размолотую руду, в течение месяцев лежать в кучах, добавляя к ней сначала поваренную соль, затем обожженный хлорирующим обжигом медный колчедан и, наконец, ртуть (процесс „ratio“ в Мексике); затем отделяют истощенную руду от амальгамы. В качестве промежуточного продукта здесь получается NaAgCl_2 , который переводится ртутью в каломель и серебряную амальгаму.

Свинцовый процесс. Описанными методами амальгамирования могут быть обработаны только относительно богатые руды, а из золотых руд, кроме того, этому процессу не могут быть подвергнуты руды, содержащие мышьяк и сурьму. Последние, а также руды бедные, предпочитают переводить в свинцовые сплавы. Серебро часто уже в природе встречается в сопровождении свинца и его необходимо в этих случаях выделять из содержащего его свинцового блеска или из выплавленного из свинцового блеска веркбля, содержащего серебро; при сплавлении с свинцовым блеском можно также удалять менее благородные металлы (напр., железо в платиновых рудах), переводя их в сульфиды. Свинец можно в заключение довольно легко удалить из сплава.

Сернистые серебряные руды при прибавлении к ним свинца восстанавливаются: $\text{Ag}_2\text{S} + \text{Pb} = \text{PbS} + 2 \text{Ag}$. Способ дальнейшей обработки сплавов зависит от того, богаты ли они серебром или нет. Богатый серебром веркблей подвергают очищению от свинца, так называемому „трейбвананию“; для этого обыкновенно пользуются пористым очагом, в котором производят окислительное плавление металла. При этом окиси серебра

не образуется, так как она неустойчива при температуре плавления сплава, но получается окись свинца, которая уже не смешивается с расплавленным металлом, но благодаря более низкому удельному весу всплывает на его поверхность. При больших ее количествах ей дают стечь, а при небольшом содержании окиси свинца она впитывается пористым очагом. По мере этого впитывания — слой окиси становится все тоньше и наконец совершенно исчезает; тогда чистая поверхность серебра становится заметной по ее сильному блеску („серебряный блик“). Полученное таким образом „бликовое серебро“, содержащее около 5% примесей, очищают от этих примесей путем прибавления шлакующих веществ („тонкий обжиг“).

Подобным же образом перерабатывают и некоторые золотые руды; платиновые руды сплавляют с свинцовым блеском и получившийся сплав платины и свинца, с добавкой стекла и окиси свинца подвергают нагреванию, причем удаляется сера; при этом обмстивший иридий выпадает на дно и затем из массы можно извлечь сплав платины и свинца с 6—7% Pb. Этот сплав затем нагревают в футерованной известью печи с добавкой извести, причем свинец извлекается в виде окиси; при этом другие примеси, содержащиеся в платине, как золото, палладий, осмий и менее благородные металлы, частью улетучиваются, а частью также впитываются в виде окислов известковой футеровки печи. Описанный метод может быть также применен и для очищения использованной платины от веществ, которые делают ее ломкой или подверженной разведанию, как, например, от серы, кремния, углерода, фосфора и мышьяка.

Из бедных серебром сплавов непосредственно извлекать свинец невыгодно. Их сначала обогащают серебром. Этот процесс производится по двум способам: либо расплавленный сплав подвергают фракционированной кристаллизации, в результате которой выделяется чистый свинец, в то время как эвтектическая смесь серебро-свинец с содержанием 2,25% серебра остается в жидком виде (процесс Патинсона); либо путем добавления постороннего металла (цинк) образуют серебряный сплав с более высокой точкой плавления, который также выделяется из расплавленной массы (процесс Паркеса). Полученный по процессу Патинсона богатый серебром сплав „рейхблей“ подвергается дальнейшему очищению продуванием водяного пара, который переводит примеси цинка и сурьмы в окислы, и вытесняет их на поверхность (процесс Розана).

Цинк и олово смешиваются в расплавленном состоянии лишь в определенных пределах. Поэтому при процессе Паркеса образуются две жидкие фазы, между которыми серебро распределяется так, что более богатая цинком фаза содержит и большее количество серебра. Однако однократной выплавкой все же не удастся в достаточной мере извлечь из свинца серебро. Поэтому приходится после удаления первой „богатой пены“ добавлять новую порцию цинка и повторять этот процесс еще один или два раза. Согласно закону распределения, содержание серебра в каждой последующей фракции уменьшается, так что выгоднее перерабатывать на серебро только первую полученную в результате „трейбования“ фракцию, а вторую вновь присадить к свежему свинцово-серебряному материалу. Процесс Паркеса позволяет при многократном выплавлении выделить из свинца почти все серебро, остаток — не свыше 0,0005% серебра; в самом свинце остается 0,5% цинка, который затем, как и в процессе Розана, можно удалить продуванием через сплав водяного пара. Самые первые фракции цинковой пены содержат золото, которое можно выделить, если первую фракционировку производить с небольшим количеством цинка. Большая летучесть цинка позволяет выделять его из „богатой пены“ путем отгонки, а остаток затем подвергают переработке на благородный металл по способу „трейбования“.

Мокрые способы. Кроме описанных методов получения металлов, при которых пользуются исключительно способом получения сплавов и даль-

нейшей переработкой последних путем сухого нагревания, имеются также и такие методы, при которых производится вытеснение металлов в осадок из водных растворов. В качестве вытесняющего средства обычно пользуются для серебра неблагородными металлами, а для золота также и многочисленными другими восстанавливающими средствами, важнейшими из которых в технике являются закисная сернокислая соль железа и сернистая кислота, а при более тонкой обработке также и муравьиная и щавелевая кислоты, мышьяковистая кислота, солянокислый раствор хлористого олова, щелочной раствор перекиси водорода, формальдегид и многие другие. Для осаждения серебра и золото предварительно переводят в соли, а именно, в хлориды, двойные цианиды или двойные тиосульфаты.

Содержащие золото колчеданы можно подвергать обжигу и затем непосредственно извлекать золото хлорной водой (процесс хлорации Платнера); эту жидкость обрабатывают сероводородом, выпавшие в осадок сульфиды растворяют в царской водке и затем добавляют сернокислое закисное железо, которое осаждает только металлическое золото, причем выделение последнего происходит количественно. Для серебра также применяется некоторое время хлорирование, несмотря на то, что при этом получается нерастворимый продукт. Согласно Августину, сначала подвергали содержащие серебро руды обжигу с FeSO_4 для того, чтобы перевести серебро в сернокислую соль; после этого производили извлечение серебра в виде NaAgCl_2 путем добавления большого избытка поваренной соли и затем выделяли серебро в свободном виде действием металлической меди. Или из обожженных купферштейнов производили экстрагирование образовавшегося сернокислого серебра непосредственно водою и затем выделяли металлическое серебро также медью (процесс Цирфогеля); или же после предварительного хлорирующего обжига руд — серебряных и золотых — извлечение металла производили при помощи тиосульфата, а выделение в осадок при помощи сернистого натрия, или, наконец, извлечение производилось при помощи цианистого калия — метод, который очень выгоден для последующего электролитического выделения и на котором мы еще остановимся ниже; применяя данный метод, необходимо, при содержащих серу рудах, для предотвращения образования роданистых соединений удалять серу. Золото из раствора в цианистом калии большею частью выделяют действием цинка, к которому добавляют немного уксуснокислого свинца, так как на освинцованном цинке осаждение происходит лучше.

Электролитические способы. Казалось бы, что в виду способности металлов данной группы легко восстанавливаться химическими средствами, электролитический метод их получения должен был бы занимать лишь скромное место. Однако, этот метод имеет на деле большое значение, так как он допускает очень легкую очистку этих металлов, благодаря которой при электролизе золота, удается, например, выделить присутствующую в руде в весьма небольших количествах, но крайне ценную платину, подобно тому, как электролиз меди (см. стр. 164) стал источником для получения благородных металлов.

Электролитическое получение золота, которое представляет наибольший интерес, мы опишем здесь несколько подробнее; оно производится из солянокислого раствора или же из щелочного раствора цианистых солей. В солянокислом растворе платина и палладий переходят в раствор и могут, без ущерба для выделения золота, накапливаться в растворе до содержания в нем на литр 60 г платины и 5 г палладия. При большей концентрации они начинают выделяться вместе с золотом на катоде, благодаря чему приходится удалять электролит из процесса для его дальнейшей переработки. Последняя заключается в осаждении золота сернистой кислотой, а платины — в виде $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ при помощи нашатыря. Остающийся в растворе PdCl_2 выделяют упариванием, остаток растворяют в аммиаке и затем оса-

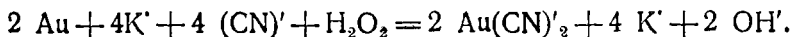
Ждают из раствора соляной кислотой в виде $[Pd(NH_3)_2] Cl_2$. Остальные металлы группы платины переходят при электролизе в анодный шлам. Сюда же попадает и серебро, которое хотя сначала и переходит в раствор, но затем сейчас же выпадает в осадок в виде хлористого серебра. При значительном содержании серебра (больше 6%) хлористое серебро даже настолько плотно оседает на аноде, что и его приходится для дальнейшего электролиза искусственно отщипывать; еще лучше отделение хлористого серебра достигается путем разрыхления его слоя при помощи переключения постоянного тока на переменный, что заставляет хлористое серебро выпасть в анодный шлам.

Анодное растворение золота протекает не без затруднений, а именно, в растворе хлористого золота наступает пассивирование золотого анода, и вместо растворения золота начинает выделяться кислород. Это явление можно предупредить двумя средствами: поднятием температуры и добавкой соляной кислоты. Но при этих условиях может возникнуть опасность того, что вместо кислорода на аноде начнет выделяться хлор; однако, применяя слабую плотность тока, можно избежать выделения хлора. Тем не менее электролитическое растворение и выделение золота является сложным процессом. Возникающие сначала ионы одновалентного золота, Au' , обнаруживают склонность переходить в ионы трехвалентного золота, Au''' , так что при этом золото выделяется в свободном виде: $3Au' \rightleftharpoons Au''' + 2Au$, которое и выпадает в шлам, а, следовательно, уходит из раствора.

Это превращение впрочем иногда протекает с значительным замедлением; равновесие ионов Au' и Au''' еще не обязательно должно быть достигнуто в тот момент, когда анодная жидкость дойдет до катода. Поэтому от состояния электролитов в каждый данный момент будет зависеть больше или меньше ионов Au' вместе с ионами Au''' дойдут до катода и будут восстановлены у последнего.

Более важное значение, чем электролиз из солянокислого раствора, имеет электролиз из растворов двойных цианистых солей, которые образуются при цианистом выщелачивании золота (золотого песка). Последнее производится при сильном перемешивании, достигаемом путем пропускания воздуха через смесь тонко измельченного минерала с раствором цианистого калия крепостью в $1/2 - 1\%$. При этом цианидные ионы присоединяются к золоту, образуя с ним комплексные ионы $[Au(CN)_2]'$, и одновременно происходит восстановление кислорода воздуха в H_2O_2 (Bodländer, Z. angew. Chem. 1896, 583). Необходимый для восстановления водород получается из воды с одновременным образованием гидроксильных ионов, которые затем и присутствуют в растворе наряду с ионами калия: $2Au + 4K' + 4CN' + 2(OH)' + 2H' + O_2 = 2Au(CN)_2' + 4K' + 2(OH)' + H_2O_2$.

При дальнейшей реакции перекись водорода, однако, опять исчезает с новым образованием гидроксильных ионов:



Таким образом, следовательно, получается сильно щелочный раствор. Из последнего электролитически выделяют только главную часть золота, так как полное выделение сопровождалось бы большой потерей энергии на выделение водорода. Остающийся после электролиза раствор после возмещения разложенного на аноде иона циана идет на новое выщелачивание.

Разделение серебра и золота. В заключение скажем несколько слов относительно отделения серебра от золота из слитков, содержащих оба этих металла. Это разделение лучше всего производят путем кипячения сплава с концентрированной серной кислотой, которая на золото не действует, а серебро почти полностью растворяет, благодаря чему содержание серебра в остающемся золотом порошке не превышает

0,002%. Описанный метод применим для сплавов золота и серебра в любом их соотношении. Экстрагирование азотной кислотой („отделительная жидкость“), которое практикуется также довольно часто, наоборот, может применяться только для сплавов с большим содержанием серебра, которые в необходимых случаях специально для этого должны быть приготовлены путем присадки серебра. Очень часто при этом пользуются сплавом с содержанием 3 частей серебра на 1 часть золота (разделение „квартованием“). Выделенное по этому методу золото затем подвергают очистке сплавлением с бурой и с селитрой, но и после этого оно всегда содержит серебро.

Металлы группы платины. Для изолирования металлов платиновой группы из руд, содержащих главным образом платину, было предложено очень много методов (см. также стр. 171 и 172).

Очень часто сырую платину сплавляют с шестерным количеством свинца и получившийся сплав обрабатывают азотной кислотой; этим достигается отделение железа, которое переходит в раствор, и, кроме того, — отделение большей части палладия. Содержащая остальные металлы платиновой группы платина остается в виде черного порошка, из которого путем нагревания на воздухе можно отогнать осмий, в виде OsO_4 . При дальнейшем нагревании улетучивается также родий в виде RhO_3 . Иридий остается в остатке. Большую часть, однако, дальнейшего прокаливания не производят, а освобожденную от железа платину кипятят с царской водкой. При этом иридий остается нерастворенным. Свинец выделяется из раствора в виде PbSO_4 , а затем платину и родий выделяют совместно, путем добавления поваренной соли и хлористого аммония, в виде двойных солей с хлористым аммонием. Из остающегося после этого осаждения фильтрата можно выделить палладий посредством $\text{Hg}(\text{CN})_2$ в виде цианистой его соли. Наконец, разделение платины и родия производится путем прокаливания их двойных солей с хлористым аммонием с добавлением бисульфата калия; при этой платина переходит в металлическое состояние, а родий может быть получен извлечением водю в виде калийродиевой соли серной кислоты.

Следующий метод допускает настолько полное разделение, что он рекомендуется даже для количественного анализа таких руд (D u r a g e, Helv. Chim. Act., 2, 324 [1919]): — Осмий. Минерал растворяют в царской водке, причем вместе с сопровождающей породой остается нерастворенным главным образом осмий; остаток сплавляют, добавляя бурю, с серебром в слиток; после обработки последнего азотной кислотой остается нерастворенным осмий. Платина, иридий. Раствор, полученный от обработки царской водкой, после его упаривания и обработки хлором (чтобы предотвратить возможное восстановление), осаждают нашатырем. При этом в осадок выпадают $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ и $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$, которые прокаливаются в струе водорода. Остающаяся после прокаливания губчатую массу металлов растворяют в царской водке, причем нерастворенным остается весь иридий, а платина переходит в раствор и затем из раствора вновь осаждается нашатырем. Палладий, золото. К фильтрату от первого осаждения нашатырем добавляют диметилглиоксим: золото и палладий выпадают в виде комплексных соединений. После разложения последних золото выделяется из растворов этих комплексных соединений при действии щавелевокислого аммония, между тем как палладий остается в растворе. Родий. Если фильтрат, полученный после выпадения осадков от диметилглиоксима, восстановить цинком, то выпадет родий вместе с медью, которую легко удалить азотной кислотой. Железо также остается при осаждении цинка в растворе.

Глава вторая

Соединения галоидов

ПЕРВЫЙ ОТДЕЛ

Галоидоводородные кислоты и их соли

Галоидоводородные кислоты

Образование галоидоводородных кислот

Галоидоводородные кислоты образуются:

1. Синтетически из галоида и водорода. Этот синтез протекает тем легче, чем сильнее сродство галоида к водороду. Мерилом этого сродства может служить теплота образования кислот, о чем было сказано на стр. 121. Там же были уже сообщены некоторые данные о положении равновесия $\text{Гал} + \text{H} \rightleftharpoons \text{ГалH}$. Это равновесие не зависит от давления, так как в процессе $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2 \text{HCl}$ число исчезающих молекул равно числу образующихся, и поэтому объем реагирующих тел при реакции не изменяется. Нагреванием, однако, равновесие может быть изменено; оно смещается с повышением температуры и именно в сторону разложения кислот.

Иодистый водород распадается легче всего, а именно при:

абсол. темп.	600°	700°	800°
%	19	22	25

Бромистый водород — устойчивее; его диссоциация равняется при:

абсол. темп.	303°	900°	1381°	2000°
%	$12.3 \cdot 10^{-8}$	$7.2 \cdot 10^{-2}$	0,81	3,40

Хлористый водород расщепляется даже при высоких температурах лишь в очень незначительной степени, а именно при:

абсол. темп.	303°	1810°	4000°
%	$1.3 \cdot 10^{-14}$	0,22	10

относительно же расщепления фтористого водорода до настоящего времени ничего неизвестно. Из приведенных цифр можно сделать обратное заключение, а именно, относительно того, в какой мере можно осуществить соединение этих кислот из их составных частей: соединение иода с водородом происходит, например, при 500° на 75%, а между фтором и водородом при той же температуре происходит практически полное соединение. Крайне бурно протекает реакция между фтором-

и водородом, сопровождаясь огромным выделением энергии и сильным взрывом, и при том — при всех условиях и немедленно; эта реакция протекает также в темноте и при температуре — 252°. Хлор соединяется с водородом со взрывом, похожим на взрыв гремучего газа (смесь их называется хлористоводородным гремучим газом), однако для того, чтобы эта реакция наступила со взрывом и чтобы она протекала до конца, необходимо ее возбудить и довести до определенной скорости действием света или нагреванием; при рассеянном дневном свете или при низких температурах она протекает лишь медленно. Из лучей спектра на нее особенно действуют ультрафиолетовые, которые, как мы видели, могут разлагать молекулу хлора на атомы. Весьма вероятно, что эта реакция протекает не между молекулами обоих элементов, но — по крайней мере в большей части, — сначала происходит распад молекул хлора на атомы; действительно, скорость этой реакции, которую можно измерить при медленном ее течении, не соответствует реакциям, совершающимся между двумя веществами, но в значительной степени, хотя и не вполне, эта скорость соответствует реакции, протекающей с одним реагирующим веществом.

Реакции последнего рода мономолекулярные реакции или реакции первого порядка) обладают тем свойством, что скорость их не зависит от концентрации реагирующего вещества, от его относительного количества в общей системе, но образование продукта реакции зависит только от абсолютного количества реагирующего вещества. Если же для химического процесса необходимо совместное участие нескольких родов молекул (реакции высшего порядка; при молекулах двух родов — второго, при молекулах трех родов — третьего порядка и т. д.), которые будут приходить в необходимое для реакции соотношение тем чаще, чем они будут ближе друг к другу и чем благоприятнее будет количественное соотношение составных частей смеси, то в этом случае на реакцию будет оказывать значительное влияние и их относительная концентрация. Константа скорости реакции (k) выражается уравнением:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^n,$$

где a обозначает начальную концентрацию, x — непрореагировавшую часть, t — время и n — порядок реакции.

В уравнении скорости реакции образования хлористого водорода показатель n почти точно равен единице, по крайней мере до тех пор, пока взаимодействие протекает в небольших пределах; следовательно, здесь скорость не зависит от количества присутствующего водорода и пропорциональна концентрации хлора. Поэтому необходимо признать, что в этом случае измеряется только скорость реакции $Cl_2 \rightarrow 2 Cl$, а последующая реакция между Cl и H_2 протекает неизмеримо скоро. Совершенно аналогичные условия наблюдаются и при реакции между бромом и водородом. Действие ультрафиолетовых лучей становится таким образом понятным: оно основывается на ускорении первичного процесса разложения молекулы галоида на атомы. Кён и Васильева (Ber. 42, 3183 [1919]) при этом показали, что облучение ультрафиолетовым светом оказывает такое же действие, как повышение температуры примерно до 1500°.

Исследования Тейлора и Маршалла (Nature 112, 937 [1923]) и Маршалла, (J. Phys. Chem. 29, 842 [1925]) сделали вероятным предположение, что действие света дает лишь толчок для дальнейшей цепи реакций, причем атомы хлора освобождают из водородных молекул атомы, которые со своей стороны опять действуют на молекулы хлора:



и т. д., так как, если ввести в хлор водород в атомном состоянии, то образуется больше хлористого водорода, чем это соответствует обычному уравнению этой реакции.

Очень большое значение для этой реакции соединения имеет также присутствие некоторого количества воды; тщательно высушенные газы никогда не соединяются со взрывом, которого уже нельзя тогда вызвать ни нагреванием, ни действием света. Так, при 450° соединения сухого хлора с водородом по истечении 10 минут произошло только на 80%, а при действии солнечного света без подогревания оно осуществилось в течение трех дней только на 30%. Влажные газы, напротив, взрывают на свету немедленно, а при нагревании в темноте уже при температуре около 250° . Эта реакция может быть замедлена также действием в темноте отрицательных катализаторов, как то озона, окислов азота, следов аммиака; однако даже непродолжительного освещения — достаточно, чтобы эти замедлители, благодаря взаимоделию с хлором, утратили свое задерживающее влияние. Уже давно было сделано наблюдение, что предварительно подвергнутый действию света хлор быстрее вступает в реакцию с водородом; причину этого явления видели в каком то длительном изменении хлора; на самом же деле это изменение состоит только в уничтожении благодаря действию света содержащихся в хлоре отрицательных катализаторов.

Образование бромистого водорода также облегчается действием света, хотя и в меньшей степени, — чем для хлора; наблюдений над действием света на образование иодистого водорода произведено не было.

Синтез из элементов для хлористого водорода осуществляется при простом стоянии их смеси на рассеянном дневном свете; можно также пламя водорода ввести в атмосферу хлора, и оно там продолжает гореть, или можно сжигать смесь этих газов в кране Даниэля, как гремучий газ. Для получения бромистого водорода требуется уже оказать некоторое содействие реакции; для этого лучше всего пропускать водород через нагретый бром (причем водород обогащается парами брома) и затем пропускать эту газовую смесь над каким нибудь нагретым контактным телом, как, например, над асбестом или пемзой, которые особенно активны, если они платинированы. Реакция протекает очень гладко, в то время как при получении иодистого водорода по этому способу уже нельзя добиться полного его выхода, так как при температуре реакции равновесное состояние реакции в этом случае устанавливается при содержании уже довольно значительных количеств продуктов распада.

Кроме того галоидоводородные кислоты получаютя:

2. При действии одной из составных частей на соединения другой составной части, т. е. при действии водорода на галоидные соединения или галоида на водородные соединения.

Восстановление водородом галоидных соединений металлов лучше всего удаётся для соединений фтора и всего труднее для иодидов; для анализа имеет большое значение то обстоятельство, что иодистое серебро даже при сильном прокаливании не восстанавливается водородом; в то время как такое восстановление легко происходит для хлористого серебра.

Более важным является получение галоидоводородов действием галоидов на соединения водорода. Сообразно убывающему с возрастанием атомного веса сродству галоидов к водороду, эта реакция протекает наиболее гладко при получении фтористоводородной и хуже всего — для иодистоводородной кислоты. Эти реакции имеют также равновесное состояние, но у многих из них оно сильно сдвинуто в одну из сторон. Можно исследовать равновесие реакции между хлором и водой (процесс Дикона, см. стр. 128), $2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{HCl} + \text{O}_2$, в то время как

равновесие реакции между фтором и водою практически уже при обыкновенной температуре совершенно сдвинуто в правую сторону. При пропускании через воду фтора выделяется кислород; поэтому нельзя ожидать сколько-нибудь значительного образования иодистого водорода при взаимодействии с водою иода. Также и на другие соединения водорода, помимо воды, наиболее отрицательный галоид действует наиболее сильно. Это становится заметным лучше всего, если несколько галоидов вступают в конкуренцию из за одного атома водорода; в этом случае всегда происходит оттеснение от водорода того из галоидов, атомный вес которого выше. Так, напр.:

Фтористый водород образуется при действии фтора на хлористый, бромистый или иодистый водород.

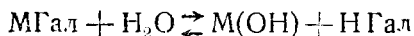
Хлористый водород образуется при взаимодействии хлора с бромистым или иодистым водородом.

Бромистый водород, наконец, образуется при действии брома только на иодистый водород.

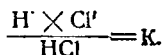
Несомненно существующая обратимость реакций, подобных $\text{Cl} + \text{HBr} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{Br}$, практически, однако, почти совсем не проявляется благодаря очень большой разнице сродства разных галоидов к водороду. Однако она выступает явственнее, когда по своему электрохимическому характеру конкурирующие между собой за соединение с водородными атомами элементы более близки друг другу: мы могли проследить эту обратимость при одновременном стремлении кислорода и хлора соединиться с водородом (сравн. выше); подобным же образом получают равновесные состояния между иодом и сероводородом, так как иод в электрохимическом отношении довольно близок к сере. Сероводород, если он находится в избытке, образует при реакции с иодом значительное количество иодистого водорода, что с успехом применяется для получения последнего, причем для этого в водную суспензию иода вводят сероводород до тех пор, пока жидкость не потеряет окраски иода и не перестанет выделяться сера. Если в водных растворах эта реакция протекает практически почти до конца, то это происходит благодаря нерастворимости в воде выделяющейся серы, так что концентрация ее ионов в растворе выражается совершенно ничтожной величиной. Для газообразного состояния можно, однако, измерять равновесия до температуры в 500° (Berthelot, Comp. rend. 87, 667 [1878]). Как и следует ожидать, реакция с сероводородом для других галоидов протекает еще энергичнее, а с фтором сероводород даже воспламеняется. Если применять избыток галоидов, то они вступают еще во вторичную реакцию с образовавшейся серой, причем получают сернистые соединения галоидов, которые затем в присутствии воды превращаются в кислоты серы.

Подобным же образом получают галоидоводородные кислоты из аммиака или гидразина и галоидов. Также и здесь при избытке галоида образуются азотистогалоидные соединения. Совершенно аналогичны условия образования галоидоводородных кислот из углеводородов и галоидов. При этом образуются полностью или только отчасти замещенные галоидом углеводороды, например: $\text{CH}_4 + 4\text{Cl}_2 = \text{CCl}_4 + 4\text{HCl}$. Фтор и хлор при этих реакциях часто выделяют большую энергию; при реакции с метаном, например, происходит воспламенение; реакция с высшими углеводородами протекает медленнее. При действии брома на парафин, бензол, нафталин и т. д. можно получать равноверную струю бромистого водорода.

3. Обменное разложение галоидных соединений с водою (гидролиз) является часто применяемым методом получения галоидоводородных кислот. Для реакции можно пользоваться соединениями галоидов как с металлами, так и с неметаллами. Гидролиз при этом протекает по схеме.

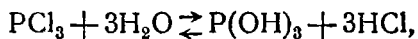


и может быть на практике доведен до конца, если галоидоводород не обладает в данной среде значительной растворимостью. Он удаляется при этом в виде газа и для поддержания равновесия должен все время вновь образовываться в реакции до самого конца разложения галоидного соединения. Этих благоприятных условий нет в том случае, когда реакция ведется в присутствии большого количества воды, в которой галоидоводород остается в растворенном виде. Если же галоидоводород удалять из реакционной среды, непрерывно обновляя последнюю, то можно довести реакцию до конца даже в том случае, когда в естественном равновесном состоянии реакции галоидоводород присутствует хотя бы в очень небольшом количестве. Это удается особенно хорошо, если в отсутствие жидкой воды, работу вести со струей пара, которая непрерывно увлекает образующийся галоидоводород. В технике, например, для этого проводят струю пара над нагретым хлористым магнием: $MgCl_2 + H_2O = Mg(OH)Cl + HCl$. Но даже и в присутствии жидкой воды можно провести гидролиз с постоянным выделением галоидоводорода, если при этом присутствует какое-нибудь вещество, которое сильно понижает диссоциацию соляной кислоты. Согласно закону действующих масс, в солянокислом растворе имеет место равновесие:



Если повышается концентрация ионов Cl^- и H^+ , то тем самым должна повыситься и концентрация молекул HCl , чтобы между ними сохранилось постоянное отношение. Это увеличение концентрации возможно однако только до того предела, когда раствор насытится молекулами HCl , а после этого вновь образующиеся молекулы HCl будут выделяться в газообразном состоянии из раствора. Если поэтому пользоваться такими растворителями, которые, с одной стороны, растворяют сравнительно небольшое количество молекул соляной кислоты, а с другой не вызывают ее значительной диссоциации, то при этом создадутся благоприятные условия для выделения газообразного хлористого водорода.

Такие условия имеются часто при гидролизе многих галоидных соединений с неметаллами. Если по каплям прибавлять воду к треххлористому фосфору:



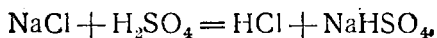
то, в виду того, что как треххлористый фосфор, так и фосфористая (метафосфористая) кислота являются средами, обуславливающими слабую диссоциацию, то главная часть получающейся хлористоводородной кислоты будет оставаться в недиссоциированном состоянии. Так как, кроме того, и ее растворимость в этой среде — мала, то она будет непрерывно удаляться. Подобным же образом получается галоидоводород и из галоидангидридов кислот. Этим способом часто пользуются для получения бромистого или иодистого водорода. Если их хотя бы получить из трехбромистого или, соответственно, трихлористого фосфора, то нет необходимости изготовлять эти вещества как таковые, а достаточно смочить фосфор в присутствии воды несколькими каплями брома или же просто смочить водой смесь фосфора и иода. При последнем способе следует брать иод в избытке, так как иначе образуется иодистый фосфоний. Выделяющиеся при этом в газообразном виде кислоты улавливаются водой.

4. Обменное разложение галоидных солей с трудно летучими кислотами. Если обработать раствор, содержащий галоидные ионы, раствором, в котором находятся водородные ионы, то обра-

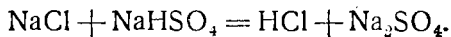
зуется галоидоводородная кислота, $H' + Cl' \rightleftharpoons HCl$ при условии, что растворы не будут настолько разбавлены, что и галоидоводородная кислота окажется также полностью диссоциированной на ионы. Эта реакция может быть применена для получения галоидоводородной кислоты в том случае, если последняя трудно растворима в реакционной смеси и поэтому улетучивается из нее в виде газа, так что получается новое положение равновесия (например при реакции между твердым $NaCl$ и крепкой H_2SO_4). В присутствии больших количеств воды при этом добиться постоянного образования галоидоводорода не удастся, так как этот последний, растворяясь в воде, перестанет образовываться далее в момент достижения его концентрацией равновесного состояния. Однако безводные кислоты (серная, фосфорная) благоприятствуют течению реакции, так как они, с одной стороны, лишь слабо растворяют галоидоводороды, а с другой их диссоциирующая способность в отношении последних — невелика.

На вытеснение галоидоводорода из его соединений имеет поэтому незначительное влияние сила применяемой кислоты; это вытеснение вызывается большей летучестью галоидоводорода, и вообще можно сказать, что всегда удается выделить из соединений любую кислоту если для этого пользоваться другой кислотой с более высокой точкой кипения. Даже очень слабые борная кислота и кремниевая кислота могут замещать наиболее сильные кислоты в их солях, так как они очень слабо летучи. Проклаиваем сернокислых солей с кремниевой, например легко получаются силикаты; действительно, несмотря на то, что состояние равновесия реакции $K_2SO_4 + SiO_2 \rightleftharpoons K_2SiO_3 + SO_2$ лежит в совершенно преобладающей степени на стороне образования сернокислой соли, все же крайне незначительное количество SO_2 , соответствующее равновесию этой реакции благодаря его летучести (соотв. нерастворимости) удаляется из реакционной смеси, а поэтому для сохранения равновесия должно быть вновь образовано, затем удаляется вновь и т. д., пока не будет разложена вся сернокислая соль.

Таким путем получают плавиковую кислоту, подвергая нагреванию плавиковый шпат (CaF_2) или криолит (Na_3AlF_6) с концентрированной серной кислотой, причем, так как эти вещества разъедают стекло, то пользуются ретортами из свинца, железа или лучше всего из меди. Соляную кислоту аналогичным образом получают обменным разложением твердой поваренной соли с крепкой серной кислотой. Полезно при этом предварительно смешать соль с небольшим количеством крепкой соляной кислоты; тогда при добавлении серной кислоты по каплям получается равномерная струя газа. Реакция эта протекает при обычной температуре только до образования бисульфата;



и только при нагревании бисульфат разлагает вторую молекулу соли:



В киповском аппарате эту же реакцию можно проводить, пользуясь вместо $NaCl$ крупными кусками нашатыря, и получать таким образом соляную кислоту в больших количествах.

Хуже удается получение тем же путем бромистоводородной и йодистоводородной кислоты благодаря тому, что эти кислоты одновременно восстанавливают серную кислоту и вместо HJ получается свободный йод и наряду с ним H_2S , S и SO_2 . Здесь нужно, следовательно, пользоваться кислотой, труднее поддающейся восстановлению, например, фосфорной, действие которой аналогично. Можно также, отнимая воду при помощи фосфорного ангидрида, получить газообразную йодистоводородную кислоту из ее водного раствора.

5. Нагреванием кислых галоидных солей. Все галоидные кислоты и легче всего фтористоводородная кислота образуют в полиме-

ризованном состоянии кислые соли. Кислая калийная соль фтористоводородной кислоты, KHF_2 , при нагревании разлагается на KF и HF ; эта реакция имеет особое значение, поскольку она может быть проведена при полном отсутствии воды и позволяет, следовательно, получать совершенно безводную кислоту.

Свойства галоидоводородных кислот

Физические свойства. Хлористый, бромистый и иодистый водород представляют собой бесцветные газы, переходящие в жидкое состояние только при низких температурах; при очень сильном охлаждении они застывают в виде бесцветной кристаллической массы. Точки плавления и кипения четырех галоидоводородов следующие:

	HF	HCl	HBr	HI
Точка плавления	-83°	-111°	-87°	-52°
Точка кип. ния	$+19,4^\circ$	-83°	-63°	-36°

Таким образом точки плавления и кипения повышаются от хлористого водорода к иодистому водороду, следовательно, как это очень часто наблюдается в аналогичных соединениях, их точки плавления и кипения повышаются с возрастанием молекулярного веса вещества. Однако, фтористый водород является в этом ряду, особенно благодаря его высокой точке кипения, настолько заметным исключением, что уже один этот факт указывает на особенность строения фтористого водорода по сравнению с остальными галоидоводородами. Определение плотности паров фтористого водорода показывает, что его молекулярный вес — гораздо больше, чем это соответствует простой формуле, в то время как соответственная плотность паров остальных галоидоводородов почти равна вычисленной теоретически. Следовательно, плавиковая кислота — полимеризована; ее формула не HF , а $(\text{HF})_x$. Вместо молекулярного веса 20,02 по плотности паров получаются следующие значения:

при температуре:	$26,4^\circ$	$36,3^\circ$	$47,3^\circ$	$69,4^\circ$	$88,1^\circ$
мол кул. вес:	51,2	32,2	23,7	21,0	20,6;

как видно из приведенных данных, немного выше точки кипения формула фтористого водорода более чем втрое увеличена против наипростейшей формулы HF . Этим и объясняется его ненормально высокая точка кипения. В водных растворах, однако, эта полимеризация почти исчезает, так как при растворении получается уменьшение комплекса $(\text{HF})_x$, а следовательно расширение в смысле занимаемого фтористым водородом объема, — явление, аналогичное тому, которое происходит при нагревании газа при постоянном давлении. Последствия, вызываемые расщеплением молекул, должны быть поэтому такими же, как и от нагревания, и они к тому же усиливаются благодаря пригизанию, оказываемому молекулами воды по отношению к молекулам HF . Закон наименьшего принуждения требует, — чтобы разбавление, каким бы оно процессом не вызывалось, благоприятствовало бы увеличению числа молекул.

Плотности галоидоводородов в жидком состоянии также повышаются с возрастанием молекулярного веса. Они выражаются следующими величинами:

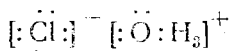
$(\text{HF})_x$	HCl	HBr	HI
$D_{11^\circ} = 0,99$	$D_{-61^\circ} = 1,18$	$D_{-69^\circ} = 2,16$	$D_{-33^\circ} = 2,70$

Плотность плавиковой кислоты хотя и не нарушает правильности этого ряда, однако все-таки она слишком близка к плотности хлористого водорода, что также является следствием ее полимеризации. Таким образом и в жидком состоянии только одна плавиковая кислота в значительной мере полимеризована, иодистый водород безусловно мономолекулярен, а хлористый водород лишь слегка полимеризован, так что ему приблизительно соответствует формула $(\text{HCl})_{1,5}$.

Согласно электронной теории, кислоты характеризуются среди других химических соединений тем, что их обнаженный водородный ион, в противоположность всем другим ионам, совсем не содержит электронов, но представляет собой одно лишенное электронов ядро. Когда атом водорода передает свой электрон галоиду, то получается следующее образование:

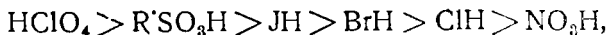


Это соединение можно рассматривать и в качестве полярного образования, если считать, что H соединяется с $:\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}}$: не при помощи какой-нибудь определенной пары электронов; в таком случае можно изобразить хлористый водород в следующем виде: H^+Cl^- . Можно, однако, считать его и неполярным соединением, если смотреть на находящую между H и Cl пару электронов как на общую обоим атомам. Если же, напротив, H гидратирован, то это соединение может быть только полярным, так как в $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = (\text{H}_3\text{O})^+$ всего имеется восемь электронов, следовательно, — полный октет. Соединение $\text{Cl}^-[\text{H}_3\text{O}]^+$; поэтому с такой точки зрения несомненно является поляризованным соединением, а именно:

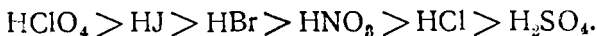


Что голые ядра водорода особенно склонны к „аквотизации“ (к образованию „акво“-комплексов), является само по себе весьма вероятным. В самом деле, гидратация водородных атомов кислот является, согласно новейшим исследованиям А. Гантча (напр., *Z. physik. Chem.* 134, 406 [1928]), процессом чрезвычайно важным, так как она то, собственно говоря, и обуславливает кислый характер кислот. Согласно мнению этого исследователя, все кислоты в чистом, не разбавленном виде, являются неполярными соединениями. Галоидоводороды, например, могут с этой точки зрения рассматриваться как начальные члены неполярного ряда галоидалкилов: $[\text{HCl}] \rightarrow [\text{CH}_3\text{Cl}] \rightarrow [\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}] \rightarrow$ и т. д., так как все их физические свойства, и прежде всего оптические, заставляют признать их соединениями аналогичными галоидалкилам. Однако стоит их растворить в воде или перевести в соли, как их свойства коренным образом изменяются благодаря присоединению воды. Получившиеся при этом так называемые гидроксониевые соединения являются продуктом присоединения воды к иону водорода; неполярная HCl, например, переходит в полярный хлористый гидроксоний: $[\text{ClH}] + \text{H}_2\text{O} = \text{Cl}^+\text{H}_2\text{O}$. Свободных водородных ионов, вообще, по Гантчу, совершенно не существует, а только (вероятно более сольватизированные) ионы гидроксония. Поэтому силу какой-нибудь кислоты следовало бы определять не степенью ее диссоциации в водном растворе, а ее способностью образовывать соли. Кислоты, в зависимости от их „силы“, отличаются возрастающей способностью образовывать соли, а следовательно, образовывать электролиты. Это солеобразование может происходить либо путем присоединения ненасыщенных соединений, как аммиака, воды или эфира (образование „ониевых“ соединений), либо путем замещения водорода металлами. Полу-

чаемое по этому признаку расположение кислот по их силе довольно значительно отличается от расположения их по „степени диссоциации“ в водных растворах, а именно:



в то время как для степени диссоциации в водных растворах получается следующий ряд:

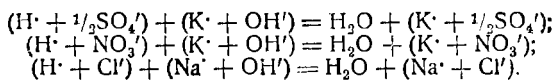


Перемещение отдельных членов этого ряда в водных растворах зависит, по Гантчу, от того, что присоединение воды, образование соли гидроксония, действует на свойства кислот нивелирующим образом.

Вещества, которые, не являясь сами по себе кислотами, становятся таковыми вследствие комбинации их с другими телами, Гантч еще раньше обозначил термином „псевдокислот“. Теорию этих соединений см. на стр. 310 и след.

Соответственно этому, галоидоводороды в жидком состоянии являются очень плохими проводниками электрического тока, обнаруживая значения электропроводности порядка электропроводности у чистой воды. Однако в водных растворах хлористо-, бромисто- и иодистоводородная кислоты очень сильно диссоциированы на ионы. Повышение температуры раствора уменьшает их диссоциацию; это указывает на то, что распадение этих кислот на ионы сопровождается выделением тепла. Поэтому, если подводить тепло извне, то, согласно закону наименьшего принуждения, будет происходить такой процесс, который поглощает тепло, т. е. будет протекать соединение ионов в недиссоциированные молекулы. Если представлять себе электролитическую диссоциацию как чисто кинетический процесс, которому благоприятствует энергичное движение молекул (как это, например, происходит при диссоциации HJ на атомы H и J , где имеет место простое разрывание составных частей молекулы) то является неясным, каким образом повышение температуры может вызывать понижение степени диссоциации. Но если диссоциацию рассматривать как процесс, имеющий равновесное состояние, который соответствует обменному разложению и схематически может быть представлен как: $\text{HJ} + \oplus\ominus \rightleftharpoons \text{H}\oplus + \text{J}\ominus$, то становится понятным, что при течении этого процесса, слева направо, может выделяться энергия.

Можно и другим способом показать, что диссоциация этих кислот происходит, по крайней мере для плавиковой кислоты, с выделением тепла. Нейтрализация разведенных растворов сильных кислот разбавленными сильными основаниями, является процессом, который состоит исключительно в соединении ионов H^+ и OH^- . Другие присутствующие при этом ионы остаются, при надлежащем разведении как до, так и после этого процесса диссоциированными:



Поскольку все приведенные случаи нейтрализации представляют одну и ту же реакцию,—соединение H^+ и OH^- в H_2O ,—то и тепловой эффект их должен быть также одним и тем же. Он равняется около 13750 кал. В следующей табличке приведены тепловые эффекты соединения граммэквивалентов различных оснований с соляной кислотой:

калорий	LiOH	NaOH	KOH	TiOH	$\frac{1}{2}\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\frac{1}{2}\text{Ba}(\text{OH})_2$
	13 850	13 750	13 750	13 740	13 950	13 890

1) Однако такая схема, как равно и вообще использование представления о существовании материального образования, соответствующего формуле \oplus („электронейтральное ничто“) является как с методологической, так и часто физикохимической точки зрения, явно недопустимым (Прим. ред).

Это правило, однако, имеет силу только для нейтрализации сильных кислот сильными основаниями. Если мы имеем дело со слабыми основаниями и кислотами, то расщепление их на ионы даже при сильном разведении еще не будет полным; тем не менее при нейтрализации и здесь образуется вода. Поэтому в данном случае тепловой эффект, к которому необходимо для завершения расщепления на ионы, налагается на тепловой эффект образования воды. Если при этом теплота ионизации будет положительной, то для таких соединений тепловой эффект нейтрализации будет превосходить величину 13750, а если теплота ионизации имеет отрицательное значение, то тепловой эффект нейтрализации будет ниже чем 13750 кал. Теплота нейтрализации для галогеноводородных кислот разнится 16270 кал., а для остальных галогеноводородных кислот она не превосходит нормального значения 13750 кал. Значит при нейтрализации плавиковой кислоты, кроме образования воды, обнаруживается еще и другой термический положительный эффект, который, если принять во внимание сравнительно слабую электропроводность водных растворов этой кислоты, но может вызываться ничем иным, как только завершением ее расщепления на ионы; происходящая вероятно одновременно деполимеризация плавиковой кислоты должна была бы сопровождаться как мы уже видели, не положительным, а отрицательным тепловым эффектом.

Следует однако заметить, что при расщеплении на ионы, происходящем в результате растворения в воде, на тепловой эффект, кроме ионизации, ок зывает еще сильное влияние гидратация ионов, которая может изменить его очень существенно. Так, Фу т'у и Мо ле р'у (J. Amer. Chem. Soc. 42. 1832 [1920]) удалось показать, что ионизация хлористого водорода сама по себе является чрезвычайно эндотермической (323 кг/ал. на моль), и если все-таки при растворении в воде газообразного хлористого водорода наблюдается значительное выделение тепла, то это может происходить только благодаря очень сильному положительному термическому эффекту гидратации.

Растворимость галоидоводородных кислот в воде очень значительна; в одном объеме воды при комнатной температуре растворяется приблизительно 500 объемов этих кислот в газообразном состоянии. При испарении их насыщенных растворов в парах содержится относительно больше галоидоводородной кислоты, чем в исходном растворе, в котором поэтому содержание кислоты уменьшается. При усилении нагревания до кипения, точка кипения раствора постепенно повышается по мере уменьшения в нем содержания кислоты до тех пор, пока она не достигнет определенного значения, при котором в парах оказывается та же относительная концентрация галоидоводорода, что и в кипящем растворе; при дальнейшем нагревании точка кипения больше не повышается и отгон и перегоняемая жидкость сохраняют постоянный химический состав до самого конца перегонки. Аналогичные явления наблюдаются также, если исходить из очень разбавленной кислоты; при этом будут сначала выделяться пары с меньшим содержанием кислоты, сравнительно с отгоняемым раствором, в котором поэтому будет увеличиваться содержание кислоты, благодаря чему его точка кипения будет повышаться до тех пор, пока она не дойдет до максимума, который достигается при той же самой температуре, и при котором отгоняется кислота того же самого состава, как и к концу перегонки крепкой кислоты; здесь также достигается одинаковый состав паров и отгоняемой жидкости, — жидкость, следовательно, отгоняется при неизменных температуре и составе.

Хотя, таким образом, и можно получить галоидоводородные кислоты с постоянной точкой кипения, однако здесь все-таки не имеет места образование каких либо определенных соединений с водой. Такого рода перегоняющ еся при некоторой постоянной температуре смеси двух веществ для которых точки кипения лежат выше точки кипения их смеси составленной из тех же веществ в любых других отношениях, должны всегда получаться в том случае, когда два вещества отличаются способностью друг с другом смешиваться. Если мы возьмем какое-нибудь вещество (а) в чистом состоянии, то его точка кипения, согласно известному закону, повысится при растворении в нем некоторого другого вещества (b) пропорционально числу растворенных молекул вещества b в веществе a. При дальнейшем при авлении b точка кипения a будет поэтому сначала непрерывно повышаться. При растворении в шесте a в веществе b точка кипения последнего должна также повышаться. Следовательно, оба отрезка кривой — один изображающий точки кипения раствора b в a, а другой — точки кипения раствора a в b, имеют восходящее направление. Но, так как оба эти отрезка исходят из противоположных сторон диаграммы (рис. 28) и идут по противоположным направлениям, то они должны встретиться в каком-нибудь определенном месте. Обозначим его через C. Точка A соответ-

стует точке кипения чистого растворителя а; точка В—точке кипения растворителя б. Тогда отрезок АС кривой будет изображать изменения точки кипения раствора б в а, а ВС — соответственно изменения точки кипения раствора а в б. Поэтому добавление б к количеству а соответствующему составу смеси у точки С, переведет раствор б в а, в раствор а в б, и, следовательно, не может существовать какой либо другой смеси из а и б, которая имела бы более высокую точку кипения, чем их смесь при С, так как в этой точке увеличение какого-либо из составных частей смеси меняет их взаимоотношения как растворителя к растворенному веществу: то вещество, которое было растворителем, становится теперь растворенным веществом.

Что при постоянно кипящих смесях мы в действительности имеем дело не с химическим соединением, видно из того, что состав жидкости, имеющей здесь постоянную точку кипения, с изменением давления также изменяется. Этого и следовало ожидать в виду того, что изменение давления влияет на точки кипения различных жидкостей неодинаковым образом; так, кривая АС испытывает от понижения давления несколько более сильное смещение вниз, чем кривая СВ, и поэтому точки пересечения этих кривых будет тогда соответствовать уже другому составу смеси, как это показано на фиг. 28 пунктирными кривыми.

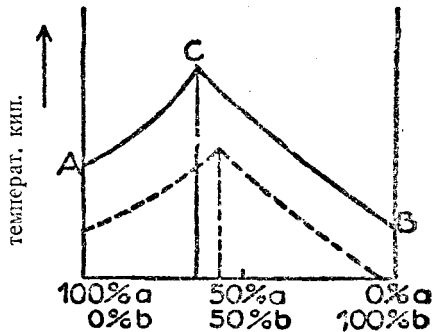


Рис. 28.

Постоянные точки кипения водных растворов галоидоводородных кислот при атмосферном давлении приведены в нижеследующей табличке; здесь даны также и плотности этих кислот, процентный их состав и приблизительное содержание в них воды на молекулу кислоты:

	HF	HCl	HBr	HI
пост. точка кипения	120°	110°	126°	127°
плотность	1,14	1,10	1,49	1,70
% кислоты	35,37	20,24	47	57
молей H ₂ O, приблизит.	2	8	5	2,5

Ниже мы приводим данные, показывающие, в какой степени изменение внешнего давления оказывает влияние на состав постоянно кипящего гидрата соляной кислоты. Постоянно кипящая соляная кислота содержит:

при давлении	50	500	760	25°0 мм.
% HCl	23,2	21,1	20,24	18,0

Для приблизительного определения по плотности соляной кислоты ее процентного содержания можно пользоваться следующим простым правилом: процентное содержание получается очень близким к действительному, если десятичные знаки ее плотности после запятой умножить на два. Так, например, соляная кислота $d = 1,10$ имеет приблизительно содержание HCl в 20% (в действительности 20,2%), при $d = 1,21$, т. е. на более концентрированная кислота, которую только можно получить при комнатной температуре и при давлении в одну атмосферу, содержит 42% HCl (точно: 41,7%).

Кислоты в жидком состоянии (безводные) являются плохими растворителями для неорганических солей, но хорошо растворяют галоидные соединения фосфора, сероводород и сернистый газ, которые образуют с некоторыми галоидоводородными кислотами смеси в любых соотношениях. Особенный интерес представляет их растворяющая способность в отношении органических соединений, содержащих кислород, азот и серу. Растворение последних происходит с значительным выделением тепла; это указывает на то, что здесь происходит не чисто механическое смешивание, ибо последнее должно было бы сопровождаться, наоборот, охлаждением в виду того, что всякое тело при растворении увеличивает свой объем до объема занимаемого растворителем и, следовательно, затрачивает на это расширение энергию, которая может быть доставлена только изнутри системы. Что в данном случае действительно образуется соединение, во многих случаях доказывается тем, что продукты присоединения (например эфиров) можно изолировать в твердом виде; при

исследовании оказывается, что из них наиболее прочны соединения с оксидом водородной кислотой. Однако, температуры плавления и разложения этих соединений почти всегда очень низки, — ниже 0° . Строение их можно представить себе только таким образом, что кислород (азот, сера) здесь непосредственно связаны с молекулой иодистого водорода; однако, так как в эфире кислород по сравнению со своей обычной валентностью является уже насыщенным, то, очевидно, он должен отличаться способностью дальнейшего присоединения сверх своей обычной валентности¹⁾. О продуктах присоединения воды см. стр. 187 и дальше.

Химические свойства В химическом отношении безводные галоидоводородные соединения ведут себя совершенно иначе, чем водные их растворы, причем кислотный характер обнаруживается только в последних. В отсутствии воды способность их замещать водород на металлы почти совершенно отсутствует; так, даже щелочные металлы реагируют с безводными жидкими галоидоводородными кислотами крайне трудно, что происходит, главным образом, из-за недостаточной ионизации; помимо этого здесь препятствуют реакции нерастворимость образующегося на поверхности налета соли, а также низкая температура, необходимая для поддержания этих кислот в жидком состоянии. Возможно, что и эта протекающая очень медленно реакция прервалась бы совершенно, если бы можно было удалить из жидких галоидоводородов последние следы воды.

Так же слабо, как металлы, растворяются в жидких кислотах и углекислые соли или восстанавливаются хроматы. Недостаточная степень диссоциации является здесь главной причиной инертности; это видно из того, что на металлы и углекислые соли не действуют даже растворы галоидоводородных кислот, если растворитель не благоприятствует ионизации. Бензол, толуол и другие растворители хотя и растворяют хлористый водород в значительном количестве, но получающиеся растворы вполне индифферентны в отношении их действия на металлы или на углекислые соли.

Если же при самой реакции образуется вода, то даже, в том случае, когда реакция вначале протекала крайне медленно, она дальше будет идти все скорее. Так, металлические окислы реагируют при повышенной температуре даже с безводной плавиковой кислотой, образуя с ней соли:



это происходит именно благодаря одновременно происходящему образованию воды; окислы неметаллов и гидраты их окисей претерпевают подобное же превращение: борная кислота или кремнекислота образуют фтористые соединения $\text{B(OH)}_3 + \text{HF} \rightarrow \text{BF}_3$, соответственно $\text{HBF}_4 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{Si(OH)}_4 + \text{HF} \rightarrow \text{SiF}_4$, соответственно $\text{H}_2\text{SiF}_6 + \text{H}_2\text{O}$; в особенности легко совершается переход во фтористые соединения при действии безводной плавиковой кислоты на высшие окислы четвертой, пятой и шестой подгруппы периодической системы (Ti, U, Nb, Ta, Mo, W).

В водных растворах свойства галоидоводородных кислот обусловлены, во-первых, их кислотной природой вообще и, во-вторых, их возрастающей с атомным весом галоида способностью действовать в качестве восстанавливающих веществ. В качестве кислот, они растворяют все те металлы, электрическая упругость растворения которых — больше, чем у водорода; они растворяют однако и некоторые более бла-

1) Считать его четырехвалентным $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{H} \\ \diagdown \end{array}$, как это предлагают некоторые исследователи нет основания. Наиболее вероятно для этого соединения формула с побочными валентностями $\text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{H}_3$, O... HJ; подробнее см. ниже.

городные металлы, когда одновременно присутствует какой-нибудь окислитель. Так, в соляной кислоте можно при доступе кислорода воздуха растворить сурьму и даже ртуть; еще легче это происходит, конечно, в присутствии энергичных окислителей, например, азотной кислоты. Водный раствор плавиковой кислоты медленно разъедает все благородные металлы, кроме золота и платины.

Восстанавливающее действие галоидоводородных кислот возрастает вместе с атомным весом галоида (см. получение галоидов, стр. 121 и дальше). Поэтому оно значительнее всего у иодистоводородной кислоты и исчезает у плавиковой кислоты. Иодистый водород, легко распадающийся как эндотермичное соединение, настолько энергично разлагается кислородом, что зажженная смесь этих газов продолжает гореть темнокрасным пламенем, капля дымящей азотной кислоты также зажигает этот газ с образованием красного пламени. Но и в водных растворах уже сам собою идущий распад иодистоводородной кислоты значительно усиливается, как от действия воздуха, так и в особенности от различных окислителей. Отдельное перечисление этого рода реакций не представляется необходимым и поэтому мы сошлемся на сказанное по этому поводу при обсуждении получения иода (стр. 131). Характерным в отношении степени легкости восстановления различными галоидоводородными кислотами является, между прочим, поведение концентрированной серной кислоты, а именно: если облить ею соль иодистоводородной кислоты, то образующаяся иодистоводородная кислота распадается почти полностью, и наряду со свободным иодом происходит обильное выделение продуктов восстановления серной кислоты—сернистого газа, свободной серы и сероводорода; бромистая соль обнаруживает такой же распад, однако при этом выделяется большое количество неразложившегося бромистого водорода; хлористая соль гладко разлагается серной кислотой с образованием чистого хлористого водорода. Степень восстанавливающего действия хлористого водорода видна из тех реакций, при которых выделяется хлор (см. стр. 128). Для того, чтобы отнять от хлористого водорода водород, необходимо действие уже ясно выраженных окислителей, как, напр., двуокисей, перекисных кислот, высших окислов металлов, например MnO_2 , PbO_2 , CrO_3 , или соединений металлоидов с непрочно связанным с ними кислородом, как, напр., хлорноватистой или азотной кислот. Наконец, плавиковая кислота, как это видно по значительно большей трудности получения из нее свободного фтора, оказывает очень упорное сопротивление окислению.

Гидраты и кажущиеся гидраты. Галоидоводороды обладают в отношении воды свободными валентностями, которые, однако, обнаруживаются только при низкой температуре. Способность галоидоводородов дымиться на влажном воздухе не имеет никакого отношения к этому свойству, а зависит от того обстоятельства, что растворы отличаются более низкой упругостью пара, чем чистые растворители. Путем проникновения галоидоводорода в обильно насыщенный водой воздух получается возможность образования такого раствора кислоты, который при данной температуре может находиться еще в жидком состоянии. Так как всегда образуется та система, которая обладает наиболее низкой упругостью пара, то действительно такой раствор и образуется и он обнаруживается в виде тумана, состоящего из мелких капель.

Однако при низких температурах действительно существуют и кристаллизующиеся продукты присоединения воды к галоидоводородным кислотам. Такие соединения известны с 1, 2, 3 и 4 молекулами воды, впрочем они устойчивы отчасти только при повышенном давлении (для HCl: Rupert, J. Amer. Chem. Soc. 31, 851 [1909]). Чтобы ознакомиться с соотношениями, господствующими в таких системах, мы рассмотрим подроб-

нее одну из них, а именно систему NH_3 и H_2O , поскольку классическое исследование ее, произведенное Розебутом (*Z. phys. Chem.* 2, 449 [1888]) явилось основным для этих систем.

Правило фаз. — Рассмотрение таких систем очень облегчается при применении к ним правила фаз Гиббса (см. *v. a. n't Hoff, Ber.* 35. 4252 [1902]). Систему, механически однородную во всех ее частях, мы называем гомогенной (газ или смесь газов, однородное твердое или жидкое тело, а также жидкий или твердый раствор). В противоположность к этому, система, обнаруживающая неоднородность свойств, если при этом последняя зависит от химического различия или от разницы агрегатного состояния химически однородных частей, — называется гетерогенной (например, система, состоящая из H_2O , когда одновременно присутствуют лед, вода или вода и водяной пар, или даже все три „фазы“; или система: соль — вода, когда одновременно с содержащим соль раствором присутствует в виде „осадка“ также и нерастворенная соль). Фазами называют механически отделяемые составные части гетерогенной системы; система H_2O , таким образом, может содержать три фазы — лед, воду и пар, а система соль — вода следующие фазы: соль, раствор и пар; или соль, солевой гидрат, раствор и пар; или лед, раствор, соль и пар и т. д.

Правило фаз состоит в том, что, если число фаз (r) в какой-либо системе превышает число химических составных частей (n) в этой системе, то система не может быть подвергнута изменению давления или температуры, или изменению концентрации и т. д. без того, чтобы не исчезла одна из фаз; данная система не имеет степеней свободы. Такое состояние соответствует, следовательно, формуле:

$$r = n + 2$$

Несколько примеров пояснят сказанное. Если мы себе представим, что система H_2O — трехфазна, т. е. что лед, вода и водяной пар заключаются в одном и том же сосуде, то такая система не должна иметь степеней свободы, так как в ней число фаз превосходит число химических составных частей на два, а именно в ней имеются три фазы и только одна химическая составная часть, H_2O ; если мы в приведенную выше формулу поставим значения r и n для разбираемого случая, то получим. $3 = 1 + 2$, т. е. мы имеем то состояние системы, при котором она не должна обладать степенями свободы. И на самом деле нельзя, например, изменить при этих условиях температуру без того, чтобы не исчезла одна из фаз; при ее повышении тает лед, а при понижении замерзает вода; невозможно также и длительное изменение давления: при повышении его исчезают пары воды, а при понижении — испаряется вода. Сообразно этому точке плавления воды при атмосферном давлении соответствует некоторая вполне определенная упругость ее пара. Единственную точку с определенными значениями давления и температуры, при которых могут одновременно существовать все три фазы, называют тройной точкой.

Аналогичные соотношения мы наблюдаем и при точках превращения твердых веществ. Для серы, например, эта точка при атмосферном давлении лежит при $95,6^\circ$. При ней могут одновременно существовать в системе ромбическая и моноклиническая сера, и кроме того присутствовать, хоть и в минимальном количестве, пары серы. Здесь, следовательно, мы имеем одну химическую составную часть (n) в трех фазах (r), так что и здесь выполняется $r = n + 2$. Действительно, при более высокой или низкой температуре не могут длительно существовать совместно друг с другом обе модификации серы, а с другой стороны, если сжатием увеличить давление паров серы, то часть их будет выделяться в твердом состоянии до тех пор, пока не будет достигнуто то давление, которое соответствует тройной точке.

Перед тем как перейти к системам с двумя химическими составными частями. Здесь условие $r = n + 2$ выполняется в том случае, если налицо имеются четыре фазы ($4 = 2 + 2$). Такую систему мы наблюдаем, например, если имеется смесь H_2O с солью, образующей две гидратные формы, при чем часть соли кроме того присутствует в нерастворенном виде. Химическими составными частями тогда будут H_2O и соль, а фазами: 1-й гидрат соли, 2-й гидрат соли, раствор и пар. Правило фаз утверждает, что существует только одна определенная температура, при которой эти четыре составных части (фазы) могут существовать рядом друг с другом, и что давление, равно как и конце трация раствора, должны и в этой точке вполне определенную величину и не могут быть изменены. Система является, таким образом, нечварантной. Так, например, гидраты $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ являются в присутствии друг друга при наличии их раствора, длительно устойчивыми только в том случае, если давление пара, равняется $6,8$ мм. концентрация CaCl_2 равна 164 частям на 1000 частей воды, и если соответствующая температура имеет значение $29,8^\circ$. При повышении температуры гексагидрат переходит в тетрагидрат, а при понижении температуры происходит обратное превращение тетрагидрата в гексагидрат. Если исходить из более концентрированного раствора, то будет происходить обратное выделение соли до тех пор, пока не будет достигнута исходная концентрация, в то время как в менее концентрированных растворах растворяется имеющаяся в нерастворенном виде соль. Равным образом можно изменять и давление только при условии, что одновременно будет исчезать одна из фаз. Итак, совместное длительное существование всех четырех фаз мыслимо только при одной точке, так называемой четверной точкой, если хотя бы только одно свойство остается здесь постоянным.

В то время, как таким образом невозможно себе представить, чтобы могло осуществиться условие $g = p + > 2$, наоборот, случай когда $g = p + < 2$, например, случай когда $g = p + 1$, может очень легко иметь место. Так, например, вода и пар могут совместно находиться в системе без того, чтобы обязательно присутствие ал и лед, или, равным образом, ромбическая сера и ее пары могут существовать без присутствия моноклинической серы. В этом случае система обладает одной степенью свободы, она моновариантна. Если мы имеем систему из воды и ее пара, например, при 40° , то можно нагреть ее до 60° без того, чтобы одна из фаз, вода или пар, обязательно исчезли. Однако такое изменение существует только при одновременном изменении в всех физических условий. При нагревании воды изменяются ее плотность, показатель преломления, теплопроводность, упругость пара и т. д. Если мы захотим сохранить неизменным хотя бы одно из этих свойств, то мы отнимем у системы имевшуюся у нее одну степень свободы, и поэтому такое изменение окажется несуществующим. Если имеются две химически различные составные части в трех фазах ($g = p + 1$), например вода и соль в виде твердой соли, раствора и пара, то хотя мы и можем изменять температуру системы, однако при этом неизбежно произойдет изменение также и концентрации, давления пара и т. д.

Возможен, наконец, случай, когда число фаз равняется числу химически различных составных частей ($g = p$). Тогда система имеет две степени свободы. Мы можем, например, рассматривать один только водяной пар (одна составная часть, одна фаза) сам по себе в качестве определенной системы. Он имеет две степени свободы, следовательно — дивариантен. В этой исключительно газобразной среде мы можем одновременно изменять в известных границах как температуру, так и давление без того, чтобы газ исчез из системы, как таковой. Так, можно водяной пар, имеющий температуру в 100° и находящийся под давлением атмосферы, перевести на 110° и на $1\frac{1}{2}$ атмосферы. Однако, в этой системе имеются только две, но не большее число степеней свободы. Если бы мы, например, захотели, чтобы при упомянутом изменении пара постоянным оставался и его показатель преломления, то это оказалось бы невыполнимым.

Нагляднее эти соотношения представляются при графическом изображении. Приведем такую диаграмму для системы H_2O (рис. 29). Последняя может быть: 1) в виде системы лед-вода-пар — ион вариантной, 2) в виде лед-вода, лед-пар или вода-пар — моновариантной, 3) наконец, в виде одного льда, одной воды или одного пара — дивариантной.

Если мы выберем два свойства: например, давление и температуру и будем их величину откладывать по координатам, то неинвариантные системы изобразятся при прямоугольных координатах, в виде точек, моновариантные — в виде кривых, а дивариантные — в виде поверхностей.

При этом отвлечемся от случайно господствующего на земле давления воздуха и будем рассматривать систему при таких условиях, которые бы установилось, если бы мы поместили воду в сосуд без всякого давления (в вакуум). Тогда упругость ее паров при точке замерзания равнялась бы 4,6 мм ртутного столба, а сама точка замерзания вследствие этого лежала бы не при 0° , а несколько выше, при $0,007^\circ$, так как понижение давления повышает точку замерзания воды. Тройной точкой тогда были бы точка а; здесь система является неинвариантной, так как, если бы мы повысили давление и сохраняли это повышенное давление долгое время, то пары стали бы конденсироваться и исчезли бы, перейдя в воду; если бы мы понизили давление, то вода начала бы испаряться. Если мы, напротив, будем рассматривать двухфазную (моновариантную) систему, например, систему вода-пар, то мы можем сохранять ее постоянство и при повышении давления, при условии одновременного изменения температуры. В этом случае каждому значению давления будет соответствовать определенная температура. Система вода-пар находится на отрезке кривой ас, и равным образом, система лед-пар — на отрезке аb, а система лед-вода — на отрезке аd. Этот последний имеет легкий наклон влево, в виду того что, как мы уже упоминали, повышение давления понижает точку замерзания воды. Ясно также, что если мы будем изменять давление или температуру, не производя вместе с этим надлежащего изменения другого фактора, то мы на диаграмме вступим в область плоских полей, где система является однофазной и, согласно сказанному выше, обладает двумя степенями свободы. Эти поверхности представляют области существования отдельных фаз.

Применение этого способа изображения к растворам не представляет каких-либо трудностей и мы дальше поясним его несколькими примерами из практики. Относительно изображения сосуществования более чем трех фаз см. специальную литературу.

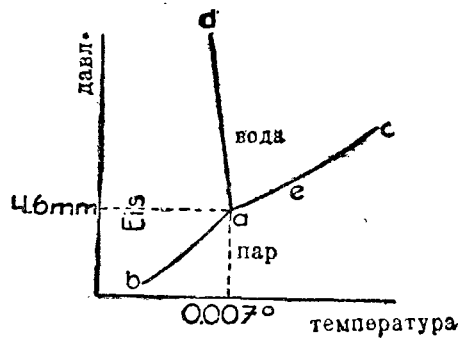


Рис. 29.

Теперь вернемся к обсуждению системы вода-галоидовород. Система NH_3/H_2O содержит два химических вещества и поэтому не обладает степенями свободы, если эти вещества присутствуют в ней в виде четырех

фаз, но имеет одну степень свободы, если они существуют в трех фазах. Диаграмма (рис. 30) показывает имеющиеся фазы при различных условиях температуры и давления.

Ординаты по ней означают давление (p), абсциссы — температуру (t). Чем выше давление, тем большее количество H_2g , так сказать, вдавливается, при одинаковой температуре в жидкость, конечно, при условии, что в системе присутствует в достаточном количестве газообразный H_2g . Поэтому ординаты показывают не только давление, но также, в другом масштабе, и концентрацию H_2g .

Рассмотрим сначала кривую AFB . Она представляет собой границу существования дигидрата, на протяжении которой он является устойчивым со смешью с его насыщенным раствором и паром. При повышении температуры, при постоянном давлении, дигидрат всегда расплавляется, при ее понижении, наоборот, всегда происходит застывание части раствора с образованием дигидрата. Однако изменение давления действует неодинаковым образом: на нижнем отрезке кривой (AF) оно оказывает такое действие, что даже при повышении температуры может оставаться устойчивым твердый дигидрат; на верхнем отрезке кривой (FB), напротив, повышение давления вызывает понижение точки плавления. Это явление стоит в связи с тем, что ниже F в растворе содержится меньшее количество H_2g , чем в дигидрате; при точке F раствор в точности достигает состава дигидрата, а выше F в нем содержится большее количество H_2g , чем в дигидрате. Если поэтому вымораживать дигидрат на участке (AF) кривой, то в растворе соответственным образом понизится содержание H_2g и придется еще сильнее понизить температуру, чтобы новое его количество могло выделиться в виде дигидрата. Если же на участке (BF) кривой дигидрат выделяется, то содержание H_2g в растворе повысится, так как раствор и до этого уже содержал большее количество H_2g , чем содержание H_2g в дигидрате; раствор в этом случае может принять в себя большее количество H_2g только при повышении давления или при понижении температуры. Соответственно этому мы для определенных интервалов температур получим по два значения для концентрации, при которых раствор будет насыщен по отношению к H_2g , $2\text{H}_2\text{O}$, при чем при одной из этих концентраций будет содержаться в растворе больше H_2g , а при другой — меньше, сравнительно с содержанием H_2g в кристаллизующемся веществе (дигидрате).

Кривая AFB графически изображает трехфазную систему из двух составных частей с одной степенью свободы. Если мы будем изменять одно свойство системы, сохраняя неизменными и все остальные, то одна из фаз должна будет исчезнуть. Если мы, например, произведем охлаждение системы при постоянном давлении, т. е. будем улаяться от кривой AFB влево, то раствор затвердеет в дигидрат, который будет теперь существовать только наряду с паром, так что в области (AFBC) теперь будет наблюдаться дивариантная система. Если повысить давление, т. е. увеличить концентрацию H_2g , то в этом случае, наряду с дигидратом, выделится гидрат с меньшим содержанием воды — моногидрат. На участке (CB) кривой дигидрат, моногидрат и пар находятся в отсутствии жидкой фазы в равновесии. Эта кривая пересекает кривую BF , которая как указано ограничивала область существования раствора, и точка пересечения (B) обеих кривых является теперь четверной точкой, так как здесь к трем составным частям, имевшимся на кривой CB , присоединяется еще в качестве четвертой составной части раствор, так что при четырех фазах и двух химически различных составных частях система становится инвариантной. Если опять повысить давление или температуру, то исчезает одна из фаз (дигидрат), а три остальных фазы образуют систему с одной степенью свободы, которая существует на протяжении кривой BL . Здесь все время происходит нарастание концентрации H_2g , и она везде на этой кривой слишком высока, чтобы могла итеться возможность существования дигидрата. Если, наконец, все больше увеличивать концентрацию H_2g , то наряду с моногидратом начнет выделяться жидкий H_2g : мы достигнем новой четверной точки (L), при которой одновременно сосуществуют моногидрат, жидкий H_2g , раствор и пар. Дальнейшее увеличение концентрации H_2g должно опять вызвать исчезновение одной составной части, именно моногидрата, так что на последнем участке (LE) кривой в равновесии будет находиться только жидкий H_2g , раствор и пар. Этот участок кривой можно осуществить, конечно, только применяя значительное давление; к этому часто также приходится прибегать для получения гидратов с малым содержанием воды. Если бы работа велась при атмосферном давлении, то нельзя было бы обнаружить их существования. Однако для бромистого водорода давление, соответствующее точке B , все же — ниже атмосферного.

Дадим еще последние значения линий BZ и LX . Если мы себе представим, что система, находящаяся в условиях четверной точки B , заключена в замкнутый аппарат, в котором ее можно подвергать сжатию без того, чтобы одновременно имел место доступ газообразного бромистого водорода извне, то в результате вскоре можно будет путем сжатия заставить исчезнуть из системы всю газообразную фазу. Тогда останутся только моногидрат, дигидрат и раствор. Если продолжать сжатие дальше, то будет исчезать всегда та составная часть которая обладает наибольшим объемом, так как, согласно закону наименьшего принуждения, давление сжатия будет стремиться выравнять таким образом, что сжимаемые тела будут принимать возможно меньший объем, а это в точках перехода ведет к образованию форм, отличающихся наибольшим удельным весом. В разбираемом случае гидраты занимают меньший объем, чем сплав (раствор), в котором они находятся. Поэтому сильное давление

зания чистой соли. Если мы растворим в воде немного соли, то точка заморзания воды понизится, если увеличим концентрацию соли, то произойдет дальнейшее понижение этой точки. Точка заморзания перемещается по кривой АС. С другой стороны, понижается также и точка застывания соли В по мере прибавления к ней воды, как это видно из кривой ВС. Таким образом мы получаем при прибавлении посторонней составной части, безразлично, будем ли мы исходить из А или из В, кривые направленные косо и вниз, которые где-нибудь (у С) должны встретиться. Мы можем принять, что на ветви АС расположены температуры застывания растворов соли в воде, а на ВС, в некотором смысле—температура застывания растворов воды в соли. Если мы проследим изменение кривой АС за точкой С, прибавляя больше соли, то мы увидим, что система переходит из области растворов соли в воде в область растворов воды в соли. Это обнаруживается тем, что при понижении температуры в какой-нибудь точке на отрезке АС, будет вымерзать вода, а при соответственном понижении температуры на кривой ВС будет выделяться уже соль. При вымерзании воды в области кривой АВ концентрация остающегося раствора будет возрастать, и его точка заморзания, вместе с тем понижаться; однако это понижение может продолжаться только до температуры, соответствующей точке С, так как, если бы вода продолжала вымерзать и дальше, то мы достигли бы такого состава раствора, когда начала бы выделяться соль. Поэтому в точке В, поскольку она принадлежит к кривой АС, выделяется вода, а поскольку она относится к кривой ВС, — соль, т. е. выделяется одновременно обе составные части, причем выделение их должно происходить всегда в постоянном соотношении, зависящем от их концентрации в точке С. Если бы, например, выделилось при этом больше воды, то образовался бы состав, соответствующий какой-нибудь точке, лежащей в линии ВС, а это вызвало бы выделение одной только соли, пока не был бы вновь достигнут состав, соответствующий точке С.

Итак, смесь, соответствующая точке С, при застывании имеет одинобразный состав, и в таком виде выделяется подобно химическому соединению вплоть до последней ее капли. Однако, под микроскопом можно обнаружить обе составных части, находящиеся рядом друг с другом. Такую смесь называют эвтектической. Она, подобно однородному веществу, обладает постоянной температурой (эвтектическая температура) застывания. Смесь всякого другого состава выделяет при охлаждении чистый растворитель и поэтому при вымораживании изменяет как свой состав, так и температуру застывания. Эвтектическая температура должна всегда лежать ниже точки плавления любой другой смеси обеих составных частей. Это низкое положение температуры застывания уже указывает на то, что мы здесь имеем дело с эвтектикой, а не с химическим соединением. При определении состава эвтектической смеси оказывается, что этот состав не подчиняется закону постоянных отношений и изменяется в зависимости от давления, как и состав имеющих постоянную точку кипения смесей жидкостей (сравн. стр. 185). В случае, изображенном на рис. 31, эвтектическая смесь соответствует составу 83,9 мол. % воды и 16,1 мол. % соли; такой состав, при его трактовании в качестве химического соединения привел бы к установлению неправдоподобной формулы.

До сих пор в наших рассуждениях мы имели в виду, что данная смесь воды и соли не образует химического соединения, т. е. гидрата. Напротив, если образуется гидрат, то соотношения изменяются следующим образом: вместо двух химических соединений, соли и воды, система будет содержать еще третье — гидрат (Н) (см. рис. 32). Этот гидрат обладает своей собственной, вполне определенной точкой плавления. Поэтому если мы загрязним воду гидратом, то точка плавления ее понизится; с другой стороны, при добавлении воды к гидрату понижается точка плавления последнего. Таким образом в смеси гидрата с водой обнаруживают такие же явления, какие мы отметили для смеси соли и воды: они должны образовывать одну характерную эвтектическую смесь С, которая соответствует наиболее низкой точке кривой застывания. Но то же самое должно происходить и между гидратом Н и безводной солью; смеси их между собой также образуют эвтектику, C_2 , так что система из двух тел (А и В), образующих между собой соединение (Н), имеет два минимума точек застывания (C_1 и C_2) и лежащий между ними максимум (Н), который соответ-

ствует температуре застывания соединения, образуемого обоими этими телами.

Если вода и соль образуют больше, чем один гидрат, то кривая затвердевания каждый раз будет иметь наивысшую точку там, где состав смеси соответствует одному из существующих гидратов, а между двумя такими максимумами приходится каждый раз наиболее низкая точка (эвтектика). Поэтому можно обнаружить существование гидратов (если только они не распадаются уже ниже своей точки плавления), прибавляя к растворителю постепенно возрастающие количества безводной соли и каждый раз определяя температуру затвердевания смеси. Если последняя образует максимум на кривой затвердевания смесей воды с солью, то вероятность присутствия определенного гидрата в смеси является значительной. Необходимо тогда еще убедиться, выражается ли соотношение обеих составных частей смеси при этой максимальной точке в целых числах. В представленном, например, на рис. 32 случае максимум

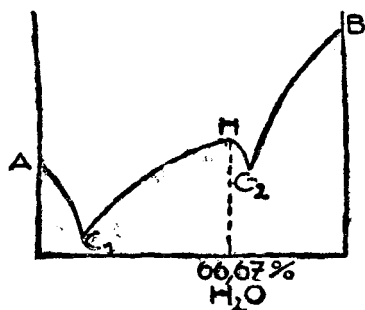


Рис. 32.

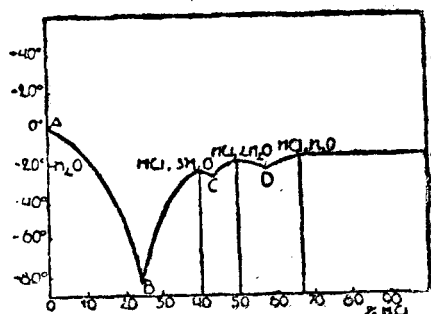


Рис. 33.

находится при содержании в смеси 66,67 — молекулярных процентов воды и 33,33 молекулярных процентов соли; таким образом на каждый моль соли приходится два моля воды; следовательно, в данном случае образуется дигидрат.

Этот способ определения химических соединений путем изучения точек затвердевания смесей называется термическим анализом. Он оказался особенно плодотворным в области исследования соединений металлов между собою, и мы в соответственном месте к нему еще вернемся.

Приведем еще, в качестве примера, кривую затвердевания смесей $H_2O - HCl$ (рис. 33). Здесь взяты весовые, а не молекулярные проценты HCl . Между точками замерзания воды (A) и наиболее богатого ею гидрата (тригидрата) находится очень низко лежащая эвтектика B. Эвтектика между тригидратом и дигидратом (C), а равно и эвтектика между дигидратом и моногидратом (D), менее явственны, а эвтектика между моногидратом и чистой соляной кислотой здесь совсем не заметна, так как при попытке получить ее смесь разделяется на два слоя: раствор HCl в H_2O и раствор H_2O в HCl , которые при данных обстоятельствах друг с другом не смешиваются. Оба гидрата с меньшим содержанием воды могут быть получены только при повышенном давлении.

Соли галоидоводородных кислот

Галоидные соли. Галоидные соединения ОБЩАЯ ЧАСТЬ

Получение. Галоидные соли получают или синтетически из элементов ($Me + Cl \rightarrow MeCl$), или путем обменного разложения ($Me + HCl \rightarrow MeCl + H$

или $\text{MeO} + \text{Cl} \rightarrow \text{MeCl} + \text{O}$ и т. д.), или, наконец, путем простого разложения ($\text{MeClO}_3 \rightarrow \text{MeCl} + 3\text{O}$).

Образование синтезом. В следующей табличке сопоставлены теплоты образования некоторых галоидных солей.

	F	Cl	Br	J	Кал.
K	118,1	105,6	95,3	80,1	
Na	102,6	97,7	85,7	69,0	
$\frac{1}{2}\text{Ba}$	111,3	98,4	86,0	68,0	
$\frac{1}{2}\text{Ca}$	106,8	91,9	77,5	74,5	
Ag	23,2	29,4	22,7	13,8	

Из нее видно, что энергия их образования в общем убывает от фтористых к иодистым солям, причем серебряные соли галоидоводородных кислот являются в этом отношении исключением: здесь фтористая соль имеет меньшую теплоту образования, чем хлористая, что стоит в связи с ее большей растворимостью. К истинной теплоте образования AgCl очевидно присоединяется еще теплота полимеризации, величина которой неизвестна и поэтому не может быть точно учтена. Если сравнивать теплоты образования соединений, содержащих один и тот же галоид, но разные металлы, то можно заметить некоторый приблизительный параллелизм

рядом напряжений: наименее благородные металлы дают при образовании соли наибольший положительный тепловой эффект. Однако этот параллелизм — далеко не полный; уже из данных приведенной выше небольшой таблицы видно, что, например, теплота образования иодистого бария меньше чем — иодистого кальция, а при более полном сопоставлении число исключений здесь значительно возрастает; относительно параллелизма между электрохимическим характером и энергией образования галоидных соединений можно сказать то же самое, что будет сказано в отношении образования окислов и сульфидов на стр. 373 и дальше.

Прямой синтез из металлов и галоидов затрудняется тем, что получающаяся галоидная соль образует на поверхности металла защитную оболочку, которая препятствует дальнейшему течению реакции. Поэтому даже фтор можно сохранять в металлических сосудах. Из металлов только щелочные и щелочноземельные вступают с фтором в реакцию, несмотря на образование этой оболочки, между тем как даже магний, алюминий, цинк и другие металлы при обычной температуре сопротивляются его разъедающему действию, покрываясь лишь на поверхности налетом фтористых соединений. При более или менее сильном нагревании, однако, можно заставить реагировать с фтором все металлы. Если последние находятся в состоянии мелкого раздробления и обладают поэтому большой поверхностью, то того тепла, которое выделяется при поверхностной реакции, оказывается достаточно, чтобы поддержать основную реакцию не только при образовании фтористых соединений, но также и хлористых и даже бромистых. Если какой-нибудь мелкоиздробленный металл поместить в атмосферу газообразного хлора или в пары брома, то он загорается с сильным выделением искр, при условии, впрочем, если газ не был совсем сухим. С вполне высушенными галоидами не вступают в реакцию даже щелочные металлы, и поэтому в сделанных из них сосудах вполне сухие галоиды можно было бы держать годами, причем внутренняя поверхность сосудов сохранилась бы блестящей. В достаточно тонко издробленном виде в реакцию с хлором вступают даже наиболее благородные металлы; однако при этом воспламенения не происходит.

Если непрерывно удалять наиболее плотные куски образовавшегося поверхностного слоя галоидных солей, например, проводя реакцию в присутствии воды, которая растворяет легкостворимую галоидную соль, то металлы будут, разумеется, вновь подвергаться действию галоидов,

пока, наконец, реакция образования галоидной соли не протечет до конца. Таким образом, растирая в присутствии воды металлы и иод, можно легко получить иодиды, и для получения некоторых из них, например для иодида железа, этот способ является наиболее распространенным.

Получение путем распада. Относительно образования галоидных солей из кислородсодержащих галоидных соединений, как, напр., из гипохлоритов или гипобромитов, хлоратов, перхлоратов, периодатов и т. д., путем их разложения, мы скажем при рассмотрении этих соединений.

Получение путем разложения. Получение галоидных солей путем реакции между соединениями металлов и свободными галоидами применяется редко; оно тем не менее может быть проведено на практике. Окислы, и в особенности сульфиды, образуют при действии галоидов, по крайней мере при повышенной температуре, галоидные соли, иногда легко, — напр. окись серебра —, но большею частью довольно трудно. Так, например, окись алюминия очень стойко сопротивляется действию струи хлора, и только при температуре белого каления наступает умеренная реакция между ними. Применяя, однако, искусственный прием, состоящий в прибавлении к окиси алюминия тонкого измельченного углерода, можно сделать и эту реакцию осуществимой для практических целей. Для этого из хлорируемого окисла и минерального масла лепят шарики, которые обугливают без доступа воздуха; тогда уже при нагревании их до температуры темно-красного каления они дают с газообразным хлором хлорид, так как при этом сначала образуется четыреххлористый углерод, который благодаря обильному содержанию в нем углерода оказывает восстанавливающее действие на окисел, так что термический эффект реакции при усиленном совместном действии хлора и углерода поднимается настолько, что реакция протекает уже и при более низкой температуре. Можно также с успехом при этом пользоваться уже готовым четыреххлористым углеродом, пропуская струю его паров над окислом, при температуре темно-красного каления; данный метод специально применяется для получения хлоридов из окислов, очень трудно поддающихся восстановлению, например, из окислов алюминия, тория и хрома. Очень выгодно согласно Матиньону и Буриону (*Compt. rend.* 138, 631, 760 [1904]), также пользоваться хлористой серой, S_2Cl_2 , для хлорирования таких окислов, в этом случае сера действует восстанавливающим образом и вызывает наряду с образованием хлоридов также и выделение сернистого газа.

Вместо свободных галоидов можно использовать для получения галоидных солей также и их соединения, в особенности галоидоводородные кислоты; в этом случае растворяют в кислотах металлы, их окислы, гидраты окислов, углекислые соли и другие соединения. Из металлов непосредственно растворяются в кислотах, разумеется, только менее благородные, так как при этом происходит перенесение заряда с иона водорода на атом металла; однако, прибегая к содействию кислорода, удается перевести в галоидные соли и наиболее благородные металлы. Даже платина и золото, особенно при слегка повышенной температуре, растворяются в присутствии кислорода довольно заметно в крепкой соляной кислоте. При этом благородный металл действует вероятно сначала на реакцию $HCl + O \rightarrow H_2O + Cl$ (см. процесс Дикона, стр. 128) как катализатор, а затем сам в свою очередь вступает в реакцию с образовавшимся галоидом.

Для получения безводных фторидов часто вместо свободной плавиковой кислоты пользуются соединениями фтора с металлами, которые подвергают нагреванию совместно с металлом, фтористое соединение которого требуется получить: $PbF_2 + Me = Pb + MeF_2$. В частности для этого обменного разложения применяются фтористый свинец и фто-

ристая ртуть, которые при нагревании образуют летучие фториды; и кроме того для этой же цели применяется газообразный пятифтористый мышьяк, который, согласно Руфу и Графу (Ber. 39, 67 [1906]) является непосредственно фторирующим средством.

Наконец, общеизвестен метод получения труднорастворимых галоидных соединений также из водных растворов путем обменного разложения с соответствующими галоидными ионами; так, хлористое серебро получается из любого раствора, содержащего ионы серебра, при добавлении к нему какого-нибудь вещества, содержащего ионы хлора.

Свойства. Агрегатное состояние. Все металлические галоидные соли — твердые вещества, в то время как галоидные соединения неметаллов большую часть представляют собой жидкости или газы. Металлы, которые не стоят близко к неметаллам или отличаются способностью присоединять очень много галоида, дают с галоидами также и жидкие соединения, которые, однако, уже нельзя называть „солями“. Жидкими являются, например, четыреххлористое олово, треххлористый мышьяк и пятихлористая сурьма; пятифтористый же мышьяк, как мы уже упоминали, даже газообразен; это свойство у него общее с фтористыми соединениями неметаллов: SiF_4 , PF_3 , PF_5 и BF_3 . Различие между соединениями галоидов с металлами и неметаллами обнаруживается также в порядке изменения их летучести при различных галоидах: у соединений галоидов с металлами летучесть возрастает от фторидов к иодидам, а у соединений с неметаллами — наоборот, в том же ряду убывает. Поэтому иодиды из всех соединений галоидов с металлами всегда наиболее летучи, а из их соединений и с неметаллами — наименее летучи. Это зависит, может быть, от того, что в кристаллах истинных галоидных солей металлов высшей степени валентности имеются кристаллические решетки, прочность которых усиливается вследствие полярной противоположности равномерно чередующихся между собой положительных элементов и галоидов, в то время, как у более богатых галоидами соединений металлов, которые легко переходят в жидкое и газообразное состояние (подобно соединениям галоидов с неметаллами), металл с которым соединен галоид, находится в центре и тесно окружен атомами галоида. В первом случае мы имеем в кристаллической решетке такой порядок расположения атомов: Гал-Ме-Гал-Ме-Гал, а во втором порядок: Гал-Ме-Гал' Гал-Ме-Гал' Гал-Ме-Гал. Таким образом, в то время, как в первом случае в решетке получается как бы сцепление металла с неметаллом, во втором — нет правильного чередования между положительными и отрицательными частичками, но каждый раз две отрицательные непосредственно соприкасаются друг с другом, и могут быть легко разделены друг от друга, так как между ними отсутствует электростатическое притяжение; соединения последнего типа строения обладают низкими точками плавления и кипения. В связи с этим находится также и то обстоятельство, что трудно плавящиеся галоидные соединения являются в расплавленном состоянии хорошими проводниками электричества, а легкоплавкие — плохими, так как в первых ионы уже образованы в кристалле, а во вторых — нет. (Kossel, Z. Elektrochem. 26, 314 [1920])¹⁾.

¹⁾ Электрические силы притяжения оказывают также огромное влияние и на кристаллографическую форму соединений (см. ниже). Дело в том, что строение кристалла обусловлено согласно „основному“ кристаллографическому закону Гольдшмита (Geochem. Verteilungsges., VIII, Oslo 1926), соотношением масс, соотношением размеров и поляризационными свойствами его элементарных составных единиц. Под поляризационными свойствами следует понимать, с одной стороны, способность деформироваться под влиянием электрических полей соседних атомов (см. стр. 39), а с другой — деформи-

Хлориды, в большинстве случаев являются более летучими, чем содержащиеся в них металлы. Их летучесть возрастает с увеличением валентности металла, т. е. с увеличением содержания галоида в соединении, так что хлористые соединения трехвалентных металлов, как, напр., алюминия и железа, очень легко сублимируются и могут быть таким образом очищены от примесей. Если, однако, металл отличается несколькими степенями валентности, то при сильном нагревании возникает опасность, что уже до возгонки наступит отщепление части галоида. Так, напр., хлористый алюминий еще хорошо выдерживает перегонку, хлорное железо (FeCl_3) при перегонке переходит в хлористое (FeCl_2), хлорная медь (CuCl_2) — в хлористую (CuCl), а H_2PtCl_6 или H_2PtBr_6 дают при нагревании в качестве продуктов, поддающихся улавливанию, только PtCl_2 и PtBr_2 , хотя при нагревании они сначала несомненно образуют PtCl_4 и PtBr_4 ; при этом выделяется свободный галоид. Иногда, как например, для хлорного железа, можно предотвратить этот распад, если перегонку производить в атмосфере галоида. Это можно выполнить тогда, когда давление паров галоида при температуре сублимации еще не достигает одной атмосферы; в других случаях, как, напр., для CuCl_2 , PtCl_4 или AuCl_3 , температуре сублимации соответствует настолько высокое давление паров галоида, что сублимация без разложения могла быть произведена разве только при искусственно повышенном давлении. Таким образом эти соединения при нагревании разлагаются, не сублимируясь, на галоид и низшие степени окисления.

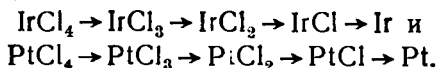
Особенный интерес представляет рассмотрение отщепления хлора из хлоридов таких солей, которые образуют целый ряд степеней окис-

рующее действие, которое оказывает сам структурный элемент кристалла на другие атомы, образующие кристалл. Аналогично способности к деформации увеличивается и поляризующее действие атома, причем увеличивается, с одной стороны, параллельно с возрастанием заряда ионов, а с другой (при одном и том же заряде) — параллельно с уменьшением ионного радиуса. В следующей таблице приведены данные, характеризующие способность к поляризации важнейших типов ионов, причем сравнимыми между собой в этой таблице являются значения только для ионов одинакового строения.

	Li	Na	K	Rb	Cs
Одновалентные положительные ионы	1,7	1,0	0,6	0,5	0,4
	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Двухвалентные	4,0	3,3	1,8	1,2	1,0
	Al	Sc	Y	La	
Трехвалентные	9,2	4,4	2,7	2,0	
	Si	Ti	Zr	Ce	Th
Четырехвалентные	26,0	9,8	5,3	3,8	3,3
	F	Cl	Br	J	
Одновалентные отрицательн. ионы	0,6	0,3	0,3	0,2	
	O	S	Se	Te	
Двухвалентные	1,1	0,7	0,5	0,5	

Особенно значительным будет действие в том случае, когда сильно поляризующий ион вступает во взаимодействие с сильно поляризующимся ионом, например шестивалентная положительная сера с двухвалентным отрицательным кислородом при образовании группы SO_4 . Такие группы присутствуют, вследствие их особенно прочной связи, как таковые и внутри самого кристалла; это — часто встречающиеся „радикалы“. Следует при этом заметить, что поляризующее действие S на атом O подвергается со стороны одновременно присутствующего в молекуле металла „контраполяризации“. Так, например, в CaSO_4 как S, так и Ca, оба оказывают притягивающее действие на атомы O; они, так сказать, вступают изза него в конкуренцию. В случае фтористого аммония, NH_4F , контраполяризация атомов водорода, благодаря действию очень сильно поляризующего атома фтора, настолько велика, что здесь, как показывают рентгеноскопические исследования, один из атомов водорода оказывается уже почти оторванным и приближенным к атому фтора. Поэтому соединение ионов $(\text{NH}_4)^+\text{F}^-$ почти переходит в соединение $\text{NH}_3 + \text{HF}$, и этим объясняется, почему кристаллы NH_4F возгоняются уже при относительно низкой температуре с полным расщеплением на NH_3 и HF.

ления. Л. Велер и С. Штрейхер (Ber. 46, 1591 [1913]) исследовали температуры разложения для рядов:



Области существования этих соединений при атмосферном давлении определяются из следующей диаграммы (рис. 34); на ней соединение IrCl_4 , в котором давление паров хлора уже при комнатной температуре превосходит 5 атмосфер, не нанесено за недостатком места. При рассмотрении этой диаграммы видно совершенно неравномерное распределение по охвату областей существования этих солей: область IrCl_3 — чрезвычайно велика, область IrCl_2 — очень незначительна, а область существо-

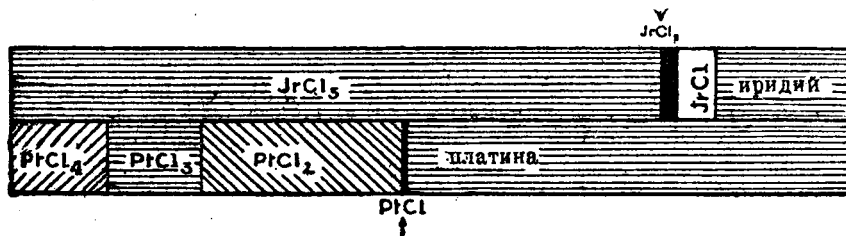
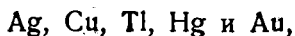


Рис. 34. Области существования хлоридов иридия и платины.

вания IrCl — опять больше. У платины же области существования PtCl_4 и в особенности PtCl являются наименьшими. Каких либо правил о зависимости валентности от температуры не удастся установить ни из этого примера, ни из других. Однако поскольку их все-таки пытались вывести, следует здесь указать на малую достоверность таких выводов.

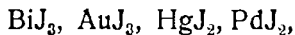
Растворимость и растворы. Огромное большинство хлоридов и бромидов растворимы в воде. Исключением в этом отношении являются только соединения одновалентных тяжелых металлов:



а из двухвалентных — соединения свинца (в горячей воде последние довольно хорошо растворимы) и платины, и кроме того бромид палладия. Следует обратить внимание на то, что тяжелые металлы, образующие нерастворимые одновалентные (закисные) галоидные соли, занимают в периодической системе соседние между собой места (см. табл. II). Из галоидных солей металлов с валентностью выше единицы известны, во всяком случае главным образом растворы гидратизованной формы, и возможно, что растворимость здесь обусловлена только одновременным присоединением кристаллизационной воды. В тех случаях, когда присоединение этой воды затруднено, иногда обнаруживается их нерастворимость. Так, например, безводный хлористый хром, CrCl_3 , может очень долго находиться в соприкосновении с водой, не растворяясь и не изменяясь при этом; только под действием катализаторов (прибавка небольшого количества хромовой соли) он становится способным к реакции и тогда переходит в раствор с одновременной гидратизацией. Тем не менее именно галоидные соли низших ступеней окисления многовалентных металлов имеют склонность к образованию гидратов, и эти гидраты растворимы в воде.

Те металлы, которые образуют нерастворимые хлориды и бромиды, дают также нерастворимые иодиды. Отдельное перечисление их не входит в нашу задачу. Но кроме того иодиды некоторых металлов выс-

шей валентности характеризуются своей нерастворимостью и этим отличаются от бромидов и хлоридов. Это, именно:

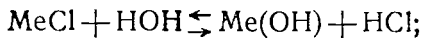


которые, вероятно благодаря недостаточной их способности образовывать гидраты, выпадают, при получении путем двойного разложения, в виде осадков из водных растворов.

Наконец, фтористые соединения менее всего растворимы. Нерастворимыми из них являются соединения с щелочноземельными металлами и магнием, с алюминием, цирконием, а также с Pb и Sn. Другие фториды труднорастворимы, как например, соединения двухвалентного хрома, ртуть, марганца; только немногие фториды растворяются легко. Замечательна — легкая растворимость фтористых соединений одновалентных тяжелых металлов (Ag, Hg, Tl), которая впрочем не является совсем неожиданной, поскольку трудность растворения галоидных соединений этих металлов уже при переходе от иодидов к хлоридам заметно уменьшается.

Нельзя не упомянуть и о том, что существуют некоторые отрицательные радикалы, которые, по их способности образовывать соли чрезвычайно похожи на галоиды. К таким радикалам прежде всего относятся: остаток циана, — CN, а также родана, — CNS, и, кроме радикала азотистоводородной кислоты, — N₃. Они образуют осадки с ионами тех же металлов, как и ион хлора; эти осадки по внешнему виду очень похожи на хлориды, образуемые ими соли в большинстве случаев кристаллизуются в той же кристаллической форме, как хлориды и очень близки к последним в отношении способности образовывать комплексы. В другом месте мы подробнее коснемся этих вопросов.

Водные растворы щелочных и щелочноземельных галоидных соединений имеют нейтральную¹⁾ реакцию, растворы же большинства галоидных соединений тяжелых металлов обнаруживают кислую реакцию, благодаря происходящему гидролизу, так как под влиянием воды происходит реакция:



гидраты окислов тяжелых металлов являются слабыми основаниями, а галоидоводородные кислоты — сильные кислоты, поэтому в растворе будет находиться больше Н⁺-ионов, чем ОН⁻-ионов, и реакция будет кислой. Чаще всего равновесие при этом еще сильно смещено влево, и образуется так мало гидрата окисла, что он не выпадает в осадок. Однако, в некоторых случаях, как у солей висмута или сурьмы, это равновесие настолько сдвинуто на правую сторону реакции, что произведение растворимости гидрата окисла, или, соответственно, образующейся в качестве промежуточного продукта основной соли, оказывается превзойденным, и основная соль выпадает в осадок. Затем она должна, согласно закону равновесия, вновь образовываться из раствора и вновь выпадать до тех пор, пока концентрация НС⁺ не достигнет такой величины, что для поддержания уменьшившихся в течение реакции продуктов левой части равновесия, дальнейшее увеличение гидрата окисла для соблюдения постоянства константы окажется уже ненужным. Поэтому можно предотвратить разложение этих гидратов окислов добавлением к их раствору избытка соляной кислоты. Однако, такое добавление может оказаться вредным в другом отношении, а именно в том случае, если произведение растворимости растворенного хлорида невелико; тогда благодаря прибавлению избытка Cl⁻-ионов это произведение может ока-

¹⁾ Растворы щелочных фторидов имеют щелочную реакцию.

заться превзойденным и в осадок начнет выпадать уже хлорид. Это, например, легко происходит с хлористым натрием или барием, равно как и с $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В растворе мы имеем:

$$\frac{\text{Na}^+ \times \text{Cl}^-}{\text{NaCl}} = K;$$

добавление Cl^- -ионов легко увеличивает числитель до предела, определенного произведением растворимости и тогда выпадает соль. Это явление используют для очищения некоторых хлоридов путем насыщения их водного раствора соляной кислотой; это заставляет их выпадать в осадок, в то время как находящиеся в растворе более легко растворимые хлориды остаются в растворе.

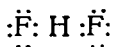
Наконец, другое действие оказывают галоидоводородные кислоты на галоидные соединения Cu^I , Ag , Pb , Hg^{II} . Эти трудно растворимые в воде соединения, в кислотах растворяются значительно легче, так как здесь происходит реакция присоединения этих кислот. При этом образуются комплексные соединения, например вида $[\text{AgCl}_2]\text{H}$ или $[\text{CuCl}_2]\text{H}$, которые не содержат уже достаточного количества свободных ионов металлов для того, чтобы последние могли быть переведены в осадок ионами галоида¹⁾. Такие „кислые“ галоидные соединения дают, впрочем, и некоторые органические основания. Способностью образования таких соединений отличаются все галоидоводородные кислоты, в том числе и плавиковая кислота, которая, как мы видели, выше, и в свободном виде является полимолекулярной. С калием, например, она образует соединения:



а с рубидием и цезием — соответствующие соединения совершенно аналогичного типа. Из кислых соединений хлористоводородной кислоты известны в твердом состоянии, например, следующие:

CuCl, HCl	$\text{ZnCl}_2, \text{HCl}, 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{AuCl}_3, \text{HCl}, 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{PtCl}_2, \text{HCl}, 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{CuCl}_2, \text{HCl}, 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{SnCl}_2, \text{HCl}, 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{BiCl}_3, \text{HCl}, 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{PtCl}_4, \text{HCl}$
$\text{CuCl}_2, 2\text{HCl}, 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{HgCl}_2, \text{HCl}$	$\text{SnCl}_4, 2\text{HCl}, 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{PtCl}_4, 2\text{HCl}, 6\text{H}_2\text{O}$
$\text{CuCl}_2, 3\text{HCl}$	$\text{CdCl}_2, 2\text{HCl}, 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{SbCl}_5, \text{HCl}, 1,2 \text{ и } 3\text{H}_2\text{O}$	и другие:

Бромисто-и иодистоводородная кислоты также образуют совершенно аналогичные соединения. Все эти вещества являются комплексными кислотами и их следует рассматривать в виде параллельного ряда с двойными галоидными солями, которых мы коснемся позднее. Электронная формула, иона $[\text{HF}_2]^-$ весьма естественно изображается так:



Электролитическая диссоциация галоидных солей в водных растворах — значительна. Замечательным в этом отношении исключением являются галоидные соединения двухвалентной ртути, в особенности цианида ртути, который лишь едва заметно обнаруживает обычные реакции на Hg , и кроме того еще галцидные соли кадмия — в особен-

1) Интересны соотношения растворимости галоидных солей двухвалентного олова. Они при прибавлении к их растворам небольшого количества галоидоводорода сначала выпадают в осадок, дальнейшая же прибавка галоидоводорода переводит их снова в раствор. В разбавленных растворах здесь имеет место высаливающее действие ионов галоида, а в более концентрированных обнаруживается действие присоединения целых молекул.

ности его иодид. В неводных растворителях особенно хорошо диссоциированы иодистые соединения; из них на первом месте в этом отношении стоит иодистый калий, который отличается своей значительной растворимостью в самых разнообразных растворителях, образуя с многими из них электропроводящие растворы.

Цвет. Ионы галоидов—бесцветны и галоидные соли окрашены только тогда, когда окраска их вызвана металлом.

Однако довольно много исключений из этого правила встречается среди иодидов; эти исключения относятся к труднорастворимым иодистым соединениям, которые все окрашены, между тем как легкорастворимые—бесцветны. Преобладающая их окраска—желтая или—с желтым оттенком; в то время, как иодистое серебро и закисная иодистая медь окрашены лишь в слабо желтый цвет, иодистые таллий и свинец окрашены в значительно более интенсивный желтый цвет, HgJ_2 и AuJ_3 имеют зеленовато-желтый цвет, BiJ_3 и PdJ_2 —окрашены в темнокоричневый цвет, SnJ_2 — в желтовато-красный, а HgJ_2 в прекрасно выраженный красный цвет. Связь между окраской и недостаточным сродством к воде здесь очевидна. Поэтому неудивительно, что те галоидные соли, в которых окраска обусловлена только металлическим ионом, усиливают эту окраску, будучи освобождены от воды сами или при обезвоживании вызывающего их окраску металлического иона. Так, безводная хлорная медь окрашена в желтый цвет, бромная медь—даже в черный, роданид меди— в бархатно-черный цвет, хлористый и бромистый никель— в желтый, иодистый никель— в черный цвет. Безводный хлористый кобальт отличается бледно-синим цветом, бромистый кобальт— ярко-зеленым, иодистый— графитово-черным. Различные гидраты одной и той же соли также имеют различную окраску. Ведь цвет ионов, не только у галоидных солей, но и у всех химических соединений,—часто бывает совершенно иным, сравнительно с цветом недиссоциированных соединений; однако в том случае, когда соли содержат воду— их цвет сильно приближается к цвету ионов, так как при диссоциации в водных растворах ведь всегда присутствуют радикалы, содержащие воду, если они вообще могут в данном случае образовываться.

Так, при содержании

Мол. H_2O :	0	1	2	6	9
$NiCl_2$ имеет	золотисто-желтый	желто-зеленый	зеленый		
$CoCl_2$	светлоголубой	фиолетовый	розово-красный	красный	
CoJ_2	черный		зеленый	красный	светло-красный цвет.

Однако соединения марганца отличаются все, независимо от изменяющегося в них от 0 до 9 мол. содержания воды, светло-розово-красным цветом. Интересное исключение представляет в этом отношении роданид марганца: в безводном состоянии он— желтый, гидраты его зеленые, а растворы розовые.

ГАЛОИДНЫЕ СОЛИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Получение. Хлористые натрий и калий настолько широко распространены в природе, что достаточно подвергнуть их очистке, чтобы получить их в достаточных для технических целей количествах. Процесс очищения хлористого натрия состоит исключительно в его кристаллизации; хлористый же калий встречается в несвязанном виде (как сильвин) лишь в ограниченных количествах; чаще находится в виде двойных солей, из которых он должен быть сначала выделен. Источником этих двойных солей являются так называемые „отбросовые соли“ (*Abraumsalze*),

которые залегают, главным образом, в Стассфурте ¹⁾ над слоями поваренной соли. Здесь когда-то подверглись высыханию отделенные от моря бухты, причем сначала выделилась довольно труднорастворимая поваренная соль, а позднее подвергся испарению также и лежащий над нею маточный рассол, который содержал более растворимые соли калия, кальция и магния. Серноокислый кальций, менее растворимый при более высокой температуре, выделялся при этом главным образом летом, а остальные соли, труднее растворимые в холодной воде, — зимою, так что ход высыхания можно проследить по „годовым кольцам“. Кроме того, на самой поверхности в результате переносимых ветром наносов отложился защитный слой пропитанной солями глины; ценных солей калия только и достигают после удаления этого слоя. В прежнее время, когда залежи разрабатывались только ради получения каменной соли, калийные соли выбрасывались.

Эти „отбросовые соли“ (подробнее о них см. стр. 225) главным образом содержат:

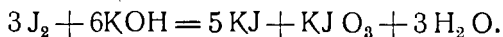
Карналлит	KCl, Mg Cl ₂ , 6 H ₂ O	ок. 55 — 65%
Каинит	KCl, Mg SO ₄ , 3 H ₂ O	• 1 — 2 •
Кизерит	Mg SO ₄ , H ₂ O	• 10 — 20 •
Тахидрит	2 MgCl ₂ , Ca Cl ₂ , 12 H ₂ O	• 2 — 4 •
Каменную соль	NaCl	• 20 — 25 •

Для добывания хлористого калия преимущественно служит карналлит и в меньшей мере — каинит. Первой задачей при этом является произвести грубое отделение карналлита от сопровождающих его посторонних солей; затем карналлит подвергают разложению на составные части. Карналлит отличается гораздо более значительной растворимостью, чем сопровождающие его каменная соль и кизерит. Однако для очищения сырых солей нельзя применять, например, перекристаллизацию из водного раствора, в виду того, что вода разлагает карналлит и его можно выделить из раствора только путем добавления большого избытка хлористого магния. Поэтому перекристаллизацию сырого карналлита производят из концентрированного раствора хлористого магния, который получается в виде побочного продукта при предыдущем разложении карналлита. В этом растворе при нагревании остаются нерастворенными кизерит и глинистый ил, причем фракционированной кристаллизацией получается в значительной мере очищенный карналлит, маточный рассол которого содержит, впрочем, еще бромистые соли (бром-карналлит), а равно и все соли рубидия и цезия, которые, если нужно, могут быть из него добыты. Очищенный карналлит затем при перекристаллизации из чистой воды распадается на хлористый калий (который выкристаллизовывается) и на хлористый магний, остающийся в растворе и идущий на обработки свежей порции сырого карналлита. Можно однако избежать перекристаллизации, пользуясь наблюдением Мейергофера, что область устойчивости карналлита простирается только до 167°. При этой температуре он расплавляется в своей кристаллизационной воде и распадается на составные части: выделяется хлористый калий, а раствор, содержащий весь хлористый магний и меньшее количество хлористого калия, может быть отделен. Если можно довольствоваться получением менее чистого хлористого калия, то доста-

¹⁾ Еще более грандиозные месторождения калиевых солей разрабатываются в СССР близ Соликамска на Сев. Урале. Эти месторождения не только обеспечивают на долгие времена потребность в калиевых солях для сельского хозяйства СССР, но позволяют рассчитывать на значительный экспорт калиевых солей за границу (*Прим. ред. Б. Е.*)

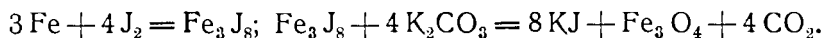
точно произвести экстракцию сырого карналита холодной водой, которая извлекает главную массу хлористого магния. Этот метод имеет преимущество в смысле меньшей затраты топлива.

Щелочные бромиды и иодиды, не встречающиеся в природе в компактных массах, практически большей частью получаются из свободных галоидов и гидратов окисей щелочных металлов. Сначала при этом образуются бромиды и броматы, или соответственно иодиды и иодаты.



Смесь, получившуюся после реакции, упаривают и затем восстанавливают каким-нибудь способом иодат, например простым нагреванием, или прокаливанием в присутствии угля, или в растворе, пропуская через таковой сероводород. Подобным же образом получается из содержащегося в чилийской селитре иодата — иодид.

Наконец, для получения иодидов, употребляется еще другой метод: свободный иод растирают с железными опилками и получающееся соединение Fe_3J_8 заставляют реагировать с какой-нибудь щелочной углекислой солью:



Внешний вид. Безводные галоидные соединения щелочных металлов кристаллизуются в виде кубов. Кубы, образуемые кристаллами поваренной соли, характерны присутствием на плоскостях спадающих наподобие лестницы воронкообразных углублений. Добавлением посторонних солей можно, как это часто имеет место, настолько изменить кристаллическую форму этих соединений, что хотя их кристаллы и сохраняют свою кристаллическую систему, но совершенно изменяют свой внешний вид. Так, например, хлористый калий в присутствии K_2CO_3 кристаллизуется в октаэдрах, в присутствии HgCl_2 — в ромбических додекаэдрах и наконец в присутствии углеводородов — в икозитетраэдрах. Поваренная соль из содержащих мочевины растворов также кристаллизуется в октаэдрах. При кристаллизации эти соединения захватывают мелкие капли маточного рассола, который при нагревании, испаряясь обуславливает значительное давление внутри кристаллов и раскалывает кристалл с потрескиванием, причем кусочки кристалла отскакивают на большое расстояние („декрепитация“). Таким же образом объясняется свойство „трескучей соли“ из Велички; она содержит во включенном состоянии углеводороды, которые оказывают изнутри некоторое давление на эту каменную соль и раскалывают ее с потрескиванием уже при растворении.

Среди встречающихся в природе разновидностей поваренной соли особенный интерес представляет синяя каменная соль. Цвет ее не зависит, как это считали прежде, ни от примеси субхлорида натрия, ни от присутствия какого либо окрашенного вещества, но, весьма вероятно, от присутствия свободного натрия, который находится в этой соли в виде твердого раствора или же каким-нибудь другим образом включен в кристаллах в чрезвычайно тонко-раздробленном состоянии, и может быть даже обнаружен ультрамикроскопическим путем. Синим цветом отличаются и другие растворы металлического натрия, например растворы его в жидком аммиаке. Однако количество натрия, находящегося в таком растворе, настолько ничтожно, что при растворении в воде его не удастся обнаружить ни путем выделения водорода, ни путем определения щелочности раствора. Искусственно можно получить синюю соль, если нагревать хлористый натрий в парах натрия или если подвергнуть поваренную соль облучению катодными лучами или лучами, испускаемыми радием. При более значительном нагревании такая синяя

Соль, как и следовало ожидать, теряет свою окраску, так как натрий улетучивается. Возникновение синих солей (существует и синий сильвинит) — и в природных условиях вызывается вероятно радиоактивными процессами; что эти процессы действительно протекают в соляных залежах, доказывается образованием в них гелия (или неона), которые выделяются иногда в довольно значительных количествах; вызываются они действием калия, радиоактивность которого можно считать доказанной. Замечательно, однако, что синие соли не встречаются в правильной связи с калийными солями.

От действия лучей радия и катодных лучей окрашиваются не только хлориды щелочных металлов, но под их действием и многие другие тела также получают или же сохраняют окраску вследствие химического их изменения. Так, сапфир, при облучении лучами радия окрашивается в желтый цвет, но после освещения светом электрической дуги восстанавливает свой первоначальный цвет; плавиковый шпат, целестин, циркон, топаз, рутил и другие окрашенные минералы, согласно Дельтеру (Monatschr. 32, 299 [1911]), обязаны своей окраской, — по крайней мере отчасти, — тому же действию радиоактивности. Можно даже отличать природные драгоценные камни от искусственных по обнаруживаемому ими изменению окраски при действии активных лучей.

Структура решетки. Все галоидные соли лития, натрия, калия, и рубидия, равно как и фтористый цезий, образуют гранецентрированные кубические решетки вида, показанного на рис. 14, с чередующимися атомами металла и галоида. Напротив, три остальные цезиевые галоидные соли имеют объемноцентрированные кубические решетки, таким образом, что в восьми углах куба находится по одному атому цезия, а в средней точке (центре) куба располагается атом галоида (рис. 35). Конечно, при рассмотрении кристаллической решетки в целом, можно построить решетку и в виде таких кубов, у которых атомы галоида находились бы по одному в углах, а центр кубов занимал бы атом цезия. Соли аммония имеют при обыкновенной температуре решетку типа

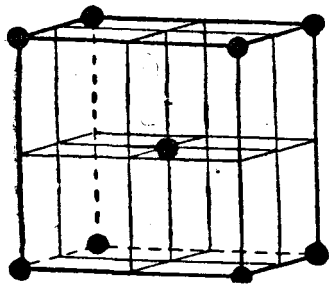


Рис. 35. Решетка CsCl.

цезия, а при более высокой или же при более низкой температурах они обнаруживают точку превращения (NH_4Cl при $184,3^\circ$; NH_4Br при $137,8^\circ$; NH_4J при $-14,6^\circ$), выше которой они принимают конфигурацию каменной соли.

Длина ребра a_w гранецентрированного элементарного куба равна для

	Li	Na	K	Rb	Cs	NH_4
F	4,01	4,62	5,33	3,66	6,01	—
Cl	5,13	5,63	6,28	6,53	4,12	6,53 (3,86)
Br	5,49	5,94	6,57	6,84	4,29	6,90 (3,99)
J	6,06	6,46	7,05	7,31	4,56	7,20 (—)

Курсивные цифры дают здесь длину ребер кубического объемноцентрированного типа решетки.

Свойства в отношении растворителей. Галоидные соединения щелочных металлов — не гигроскопичны. Из этого следует, что их насыщенные растворы обладают более высоким давлением пара, чем обычная величина давления водяных паров в атмосфере. Ибо, так как всегда наблюдается тенденция к установлению системы с наименьшим давлением пара (см. стр. 62), то если бы давления пара этих насыщенных раство-

ров было ниже давления пара в атмосфере, то водяной пар, находящийся в воздухе, стремился бы образовать с солью раствор. Если это не наблюдается, то, наоборот, раствор будет полностью высыхать на воздухе, так как он даже в наиболее концентрированном состоянии обнаруживает еще более высокое давление пара, чем окружающая его среда. Если все-таки у недостаточно очищенной поваренной соли наблюдается отсыревание при лежании на воздухе, то это зависит от содержания в ней хлористого магния, раствор которого имеет очень низкое давление пара, и который поэтому весьма гигроскопичен.

Растворимость главнейших галоидных солей в воде показана на прилагаемой диаграмме (рис. 36). За исключением иодида цезия, иодиды всегда легче растворимы, чем бромиды, а эти последние — легче, чем хлориды. Замечательно — слабое увеличение растворимости, которое обнаруживают безводные соли натрия при повышении температуры; как следствие этого, поваренная соль может быть особенно легко отделена фракционированной кристаллизацией смеси с большинством других солей, Большая часть последних при высокой температуре растворяются легче,

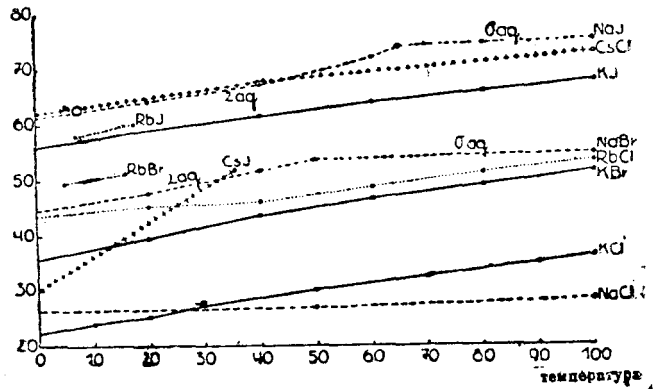


Рис. 36. Растворимость галоидных солей щелочных металлов.

чем на холоду, благодаря чему при охлаждении их горячих насыщенных растворов они выкристаллизовываются в то время как хлористый натрий остается полностью или почти полностью в растворе. Это свойство используют при разработке селитры.

Растворимость в неводных растворителях возрастает от хлористых соединений к иодистым. В особенности выделяется своей растворимостью в самых разнообразных неорганических и органических растворителях иодистый калий, растворы которого часто являются электропроводными. Особенно замечательна его значительная растворимость в жидких аммиаке и сернистом газе, с которыми он может образовывать химические соединения. В абсолютном спирте он также растворим но — незначительно (2,5% при комнатной температуре), однако в большей степени, чем, например, хлористый калий (0,034%); если однако спирт содержит хотя бы немного воды, то растворимость иодида в нем возрастает несравненно сильнее, чем растворимость хлорида.

Плавление и кипение. В следующей таблице приведены некоторые данные о температурах плавления галоидных солей щелочных металлов.

	F	Cl	Br	I
Li	842°	606°	549°	446°
Na	988°	800°	740°	660°
K	846°	768°	728°	693°
Rb	775°	713°	681°	642°
Cs	684°	626°	627°	621°

Таким образом, точка плавления при одном и том же металле для этих соединений всегда падает с возрастанием атомного веса галоида. При этом

в ряду Na—K—Rb—Cs падение ее тем значительнее, чем выше точка плавления фтористой соли данного металла; так, это падение например между хлористой и иодистой солями составляет для

Li	Na	K	Rb	Cs
160°	140°	75°	71°	5°

Галоидные соли щелочных металлов полностью испаряются при высоких температурах без остатка, не разлагаясь; в газообразном состоянии при 20,0° они состоят из простых молекул.

Следующая таблица содержит:

Точки кипения галоидных солей при 760 мм
(v. Wartenberg и Schultz, Z. Elektroch. 27, 568 [1921])

	Li	Na	K	Rb	Cs
F	1676°	1695°	1505°	1410°	1251°
Cl	1382°	1441°	1417°	1383°	1303°
Br	1310°	1393°	1381°	1351°	1300°
J	1170°	1300°	1331°	1305°	1280°

Температуры кипения здесь всюду понижаются от фтористых соединений к иодистым. В горизонтальных рядах они понижаются как направо, так и налево, от максимума, который достигается для соединений натрия; только у иодидов точка кипения (как и точка плавления) соединения калия выше соответственной точки для натриевого соединения. Точки кипения фтористых соединений отстоят друг от друга далеко; с возрастанием атомного веса галоида они придвигаются теснее друг к другу.

Объем. В следующей таблице даны сведения об объемных соотношениях важнейших галоидных солей щелочных металлов; в ней указаны плотности и молекулярные объемы, т. е. те объемы, которые занимают граммолекулы каждой соли.

	LiF	LiCl	LiBr	LiJ	NaF	NaCl	NaBr	NaJ
Уд. вес	2,29	2,07	3,46	4,06	2,77	2,18	3,20	3,66
Мол. объем	11,30	20,50	25,08	32,96	15,18	26,93	32,13	40,91
	KF	KCl	KBr	KJ	RbCl	RbBr	RbJ	
Уд. вес	2,48	1,99	2,75	3,12	2,80	3,35	3,43	
Мол. объем	23,42	37,49	43,30	53,30	43,21	49,38	61,95	
		CsCl	CsBr	CsJ				
Уд. вес		3,97	4,43	4,51				
Мол. объем		42,34	47,99	57,62				

Эти величины интересны в том отношении, что они дают сравнимый материал для решения вопроса, какое изменение объема происходит при образовании данного соединения из его составных частей, так как ведь известны также и молекулярные объемы простых тел, составляющих эти соединения. Образование этих соединений вероятно всегда сопровождается сжатием отдельных составных частей. Это сжатие, выраженное в процентах, оказывается здесь приблизительно одинаковым при соединении с одними и теми же кислотными остатками (Ephraim и Michel, *Helv. Chim. Act.* 2, 266 [1919]):

Сжатие в % при образовании галоидных солей щелочных металлов из простых тел

	F	Cl	Br	J
Li	62,5	42,7	37,5	30,2
Na	62,8	41,9	36,7	29,4
K	62,5	45,0	40,2	33,0
Rb	—	45,0	40,4	31,2
Cs	—	54,9!	51,1!	45,3!

Исключением являются соли цезия, сжатие которых значительно сильнее, в связи с тем, что и кристаллическая решетка галоидных солей цезия имеет иное строение, чем кристаллическая решетка остальных галоидных солей щелочных металлов. Интересно, что это сжатие может достигать очень значительной степени: образовавшаяся молекула иногда становится меньше атома содержащегося в ней металла, атомный объем калия, например, равняется 45,3, а молекулярный объем фтористого калия — только 23,4.

Интересную зависимость между объемами составных частей и объемом образованного из них соединения нашел Ричардс (*Z. phys. chem.* 40, 169, 597 [1902]; 42, 129 [1903]): чем больше выделяющееся при образовании соединения тепло, тем более значительное происходит сжатие (см. рис. 37). Поэтому он смотрит на выделение тепла при реакции главным образом как на теплоту сжатия. Приведенная на рис. 37 схема показывает параллелизм между теплотами образования и сжатием у бромистых солей.

Сравнение солей различных щелочных металлов. Натриевые и, в особенности, литиевые соли, в отношении многих их свойств несравнимы с солями калия, рубидия и цезия. Соли лития, как уже было отмечено выше, по некоторым свойствам значительно приближаются к солям щелочноземельных металлов; это выражается и в отношении их галоидных солей, например, в том, что фтористый литий довольно трудно растворяется в воде (равно как ведь и углекислый, фосфорнокислый литий и некоторые другие его соли, благодаря их малой растворимости, уже обнаруживают некоторые переходные свойства к щелочноземельным металлам); далее, в том, что галоидные соли лития имеют большую склонность образовывать комплексные соединения с аммиаком, органическими аминами, спиртами, кетонами и т. д., каковая способность почти совершенно отсутствует у галоидных соединений остальных щелочных металлов; затем также в том, что галоидные соединения лития кристаллизуются при комнатной температуре с водой, часть которой они очень энергично удерживают даже при температуре выше 100°, в то время как галоидные соединения остальных щелочных металлов кристаллизуются преимущественно в безводном состоянии; правда — известны также содержащие воду кристаллические соединения натрия, но они большей частью разлагаются уже при низкой температуре; из остальных галоидных соединений щелочных металлов такие, которые кристаллизовались бы с водой — неизвестны.

Соли натрия гораздо ближе к солям калия, рубидия и цезия, чем соли лития, однако, явственно все-таки от них отличаются. В то время как различия внутри группы калия, рубидия и цезия имеют только постепенный характер, — натриевые соли обнаруживают по сравнению с ними более глубокие отличия. Напомним, например, в этом отношении содер-

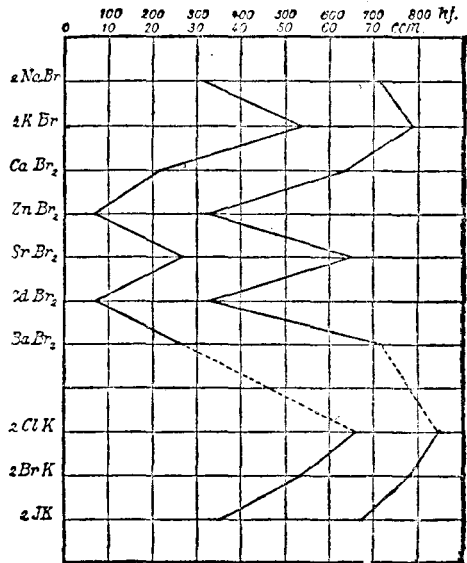
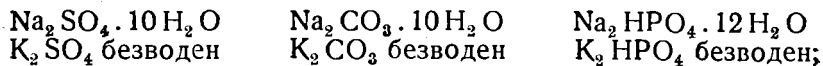


Рис. 37. Сжатие и теплоты образования.

жание кристаллической воды в натриевых солях и в солях группы калия; для чего приведем наиболее характерные примеры:



число этих примеров можно было бы значительно увеличить. Соответственно этому и кристаллические формы солей натрия очень часто отличны от форм солей группы K, Rb и Cs, а растворимости соответственных их солей иногда прямо противоположны. С одной стороны, трудной растворимости солей K, Rb и Cs платинохлористоводородной кислоты, хлорной кислоты, образованию квасцов, умеренной растворимости, сернокислых и виннокислых солей, кобальтигексанитрита, можно противопоставить легко растворимые, прямо расплывающиеся, соответственные натриевые соли; с другой стороны, наоборот, хорошо кристаллизующимся натриевым солям можно противопоставить в очень многих случаях плохо кристаллизующиеся соответствующие соли калия. Эта противоположность свойств, еще более выраженная в группах других солей, ясно обнаруживается уже и в галоидных солях. Способность натриевых солей образовывать гидраты указывает на начинающийся здесь переход к свойствам солей щелочно-земельных металлов, который для солей лития становится уже вполне очевидным.

Аммонийные соли, во многих отношениях, как мы увидим, очень похожие на соли щелочных металлов, примыкают по своим свойствам не к натриевым, а гораздо теснее к калиевым солям. Причиной этого является то обстоятельство, что объем иона аммония гораздо ближе к объему иона калия, чем к объему иона натрия. Во многих отношениях, в особенности по растворимости, они занимают промежуточное положение между солями калия и рубидия. Однако соли аммония, калия, рубидия и цезия обнаруживают такое сходство, какого не обнаруживает ни одна другая, содержащая различные элементы группа, за исключением разве только галоидов. С большой уверенностью можно рассуждать, что каждое наблюдающееся у одной из этих солей свойство встретится также и у соответствующей соли другого металла этой группы, только в немного усиленном или немного ослабленном виде.

ПОЛИГАЛОИДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Иод, растворяющийся в воде очень слабо, в значительной мере поглощается раствором иодистого калия. После выпаривания таких растворов получаются большие кристаллы черного цвета, отличающиеся значительно большим содержанием иода, чем иодистый калий, и соответствующие примерно формуле KJ_3 . Они очень легко растворимы в воде. Если переходить от калия к щелочным металлам с большим атомным весом, то растворимость таких продуктов присоединения иода уменьшается, но вместе с тем возрастает их устойчивость; такие соединения цезия уже довольно труднорастворимы и очень устойчивы; соответственных соединений натрия и лития — неизвестно, а для аммония они существуют, подобно соединениям калия.

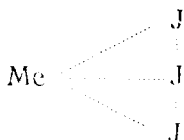
Поглощенные водными растворами количества иода — тем значительнее, чем концентрированнее эти растворы. Нет необходимости, однако, безусловно допускать, что при этом образуются соединения с еще более высоким содержанием иода. Полииодиды отличаются очень большим содержанием иода и поэтому они уже до некоторой степени подобны иоду. А химически сходные тела способны особенно легко соединяться в тесные смеси путем образования между ними твердых растворов, или смешан-

ных кристаллов, или же благодаря тому, что они взаимно повышают свою растворимость в каком-нибудь растворителе, в котором растворено одно из них. В концентрированном растворе иодистого калия можно растворить до восьми грамм-атомов иода и даже больше, можно также приготовить очень богатые иодом смеси, сплавля KJ_3 с иодом; но чтобы мы при этом действительно имели дело с соединениями, — представляется мало вероятным. При разбавлении этих растворов они изменяют свои свойства, приближаясь к свойствам воды, и поэтому понижают свою способность поглощать иод: последний начинает выпадать из раствора в тот момент, когда его содержание в растворе превысит соотношение, соответствующее формуле KJ_3 . По кристаллической форме и свойствам из числа щелочных полииодидов хорошо охарактеризованы только следующие:



В этих соединениях избыточный иод не просто растворен, а прочно связан; это видно, помимо многих других соображений, уже из того, что точка замерзания раствора иодистых щелочных металлов не понижается, если в нем растворять иод; следовательно, количество растворенных молекул или, соответственно, — ионов, которое обуславливает положение точки замерзания, при этом не изменяется, так как добавляемые молекулы иода исчезают, присоединяясь к ионам J' с образованием ионов J_3 .

Строение этих полииодидов еще не вполне выяснено. Может быть молекула иода присоединяется здесь к его иону как нейтральная часть, что выразилось бы в образовании иона $[J(J_2)]'$, но может быть, что присоединившийся иод вступает, кроме того, в более тесную связь с металлом, что схематически изобразилось бы формулой



Эту формулу следует понимать не как повышение валентности металла, а как расщепление этой валентности.

Способность образования полииодидов находится в тесной связи с пространственной величиной образующего иодид катиона. Цезий, крупнейший по объему из всех металлов склонен к этому в наибольшей степени, а остальные щелочные металлы — тем менее, чем меньше их атомный объем. У щелочноземельных металлов, атомный объем которых также еще достаточно велик, еще заметно обнаруживается тенденция к образованию полииодидов в ее начальной стадии, но у тяжелых металлов, отличающихся значительно меньшими атомными объемами, она уже почти совершенно исчезает; наоборот, она опять появляется, если искусственно увеличить объемы тяжелых металлов путем образования комплекса; так, ионы $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ и другие способны образовывать ясно выраженные полииодиды. Последние получаются также, главным образом, с пространственно очень большими органическими основаниями, с алкалоидами, с трифенилметилом $[(C_6H_5)_3C]'$ и т. п., которые могут присоединять даже значительно больше одной молекулы иода. Однако и для этих сильно иодированных веществ не исключена возможность предположить, что дело здесь заключается в образовании твердого раствора иода в низшем полииодиде. Такие полииодиды с катионами, занимающими большой объем, характеризуются иногда трудной растворимостью.

Кроме полииодидов известны также для цезия, рубидия и аммония еще трибромиды, $CsBr_3$, $RbBr_3$ и NH_4Br_3 , однако полихлоридов не найдено. Напротив, существует еще целый ряд полигалогидных соединений щелочных металлов, содержащих по два различных галоида, например:



(Wells и Wheeler, *Z. anorg. Chem.* 1, 442 [1892]). Они очень хорошо кристаллизуются из водных растворов своих компонентов и имеют тем более светлую окраску, чем менее тяжелый галоид в них содержится; их цвет изменяется от темно-черного — для полииодидов, через желто-красный, похожий на бихромат, и до светло желтого — для бромхлоридов. Устойчивость их, которая очень значительна (давление паров иода в CsI_3 достигает 1 атмосферы только при 250°), сохраняется приблизительно на одинаковой степени до тех пор, пока в соединении остается еще один атом иода, затем резко понижается у тех веществ, которые содержат только бром или бром и хлор, и кроме того делает явный скачек вниз при выделении последнего атома брома, так как соответствующих полихлоридов, как мы уже упоминали, получить не удалось (Ephraïm, *B.* 50, 1069 [1917]). При лежании на воздухе или при нагревании эти тела приобретают белый цвет, и в результате остается простое галоидное соединение, причем каждый раз удерживается наиболее отрицательный галоид.

Последний, особенно прекрасно выраженный класс полигалоидных солей образуют соединения формулы MeJCl_4 . Эти пентагалоидные соли можно рассматривать в качестве комплексных соединений иода $\text{Me}[\text{J}(\text{Cl})_4]$, или так же в качестве соединений хлора, которые содержат в присоединенном виде хлористый иод, JCl_3 : $\text{Me}[\text{Cl}(\text{JCl}_3)]$. Они получают самыми различными способами из водных растворов своих компонентов, например из хлористых солей и хлористого иода, или из иодистых солей с хлором, или из солей хлорной кислоты и соляной кислоты, и образуют красивые игольчатые кристаллы желтого цвета, которые на воздухе выделяют хлористый иод и переходят в хлориды. Этот класс солей является среди полигалоидных соединений наиболее богатым по количеству представителей, которые образуются также из натриевых и литиевых соединений (Wells и Wheeler, *Z. anorg. Chem.* 2, 259 [1892]) и даже из соединений тяжелых металлов (Weinland и Schlegelmilch, *Z. anorg. Chem.* 30, 140 [1902]). Все соответственные соли тяжелых металлов содержат много кристаллизационной воды, которую нельзя удалить из них без их разложения. Они являются подтверждением того, что образование комплекса одним ионом не может совершаться без того, чтобы одновременно не наступило образование комплекса и со стороны другого иона. Только благодаря значительному присоединению к катиону воды делается возможным присоединение хлористого иода к аниону; безводная иодхлористая двойная соль также не может существовать, как и безводные нитриты или сульфиты тяжелых металлов.

ГАЛОИДНЫЕ СОЛИ ОДНОВАЛЕНТНЫХ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Трудная растворимость как общая их характеристика. Мы уже знаем, что трудной растворимостью обладают галоидные соли одновалентных элементов — Cu , Ag , Au , Hg и Tl . Эти элементы образуют первую подгруппу периодической системы (Cu , Ag , Au) или же стоят непосредственно справа около нижнего элемента этой подгруппы — золота — и поэтому занимают по отношению друг к другу соседние места.

Трудная растворимость этих галоидных соединений возрастает с увеличением атомного веса галоида, причем фтористые соединения в большинстве случаев еще очень хорошо растворимы, а уже хлористые растворяются очень трудно. Растворимость цианистых и роданистых соединений — различна; в то время как цианистый таллий растворяется легко, все остальные соли — труднорастворимы; впрочем их положение в ряде растворимости предсказать нельзя. Следующая

таблица дает представление о степени растворимости труднорастворимых галоидных соединений. Приведенные в ней цифры означают числа грамм-молей в насыщенном растворе. Для сравнения приведена кроме того растворимость некоторых очень трудно растворимых сульфидов.

	Cl	Br	I	CN	CNS	S
Ag(25°)	$1,5 \times 10^{-5}$	$7,15 \times 10^{-7}$	$1,08 \times 10^{-8}$	$2,2 \times 10^{-7}$	$1,08 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-17}$
Cu(25°)	$1,1 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-4}$	$2,25 \times 10^{-6}$	—	$1,10 \times 10^{-13}$	$3,5 \times 10^{-9}$
Hg ₂	$5,5 \times 10^{-14}$	$6,5 \times 10^{-18}$	$2,9 \times 10^{-21}$	$2,7 \times 10^{-35}$	$1,1 \times 10^{-15}$	$3,3 \times 10^{-42}$
Tl(38°)	$1,61 \times 10^{-2}$	$1,64 \times 10^{-3}$	$1,92 \times 10^{-4}$	легко раств.	$1,2 \times 10^{-2}$	—

Относительно изменения растворимости при образовании комплексов см. стр. 124 и следующие.

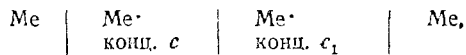
Измерение растворимости. Растворимость этих соединений настолько мала, что ее нельзя определить взвешиванием или аналитическим измерением их осадков. Для этого пользуются электрометрическими методами — определением электропроводности раствора (Kohlrausch и Rose, Z. phys. Chem. 12, 234 [1893]; Holleman, ibid. 125) или измерением электродвижущей силы гальванических, так называемых, концентрационных цепей, в качестве одного из членов которых включают измеряемый раствор.

Если объем, в котором растворена одна грамм-молекула, обозначить в кубических сантиметрах через φ , сопротивление раствора — через w , а через C — емкостное сопротивление сосуда, в котором производится измерение, т. е. то сопротивление, которое оказала бы в сосуде проводник с удельным сопротивлением, равным 1, то электропроводность будет равна:

$$\Lambda = \frac{C \cdot \varphi}{w}, \text{ т. е. } \varphi = \frac{\Lambda \cdot w}{C}.$$

Так как правая сторона этого уравнения содержит только величины, могущие быть измеренными, то из него можно определить φ , т. е. обратную величину концентрации раствора. Необходимым условием такого определения должно быть, чтобы соль в растворе была полностью диссоциирована и не подвергалась гидролизу.

Определение растворимости при помощи концентрационных цепей основано на следующем принципе: если два электрода из одного и того же металла погружены в два раствора ионов этих металлов различной концентрации, которые составляют между собой цепь:



то, благодаря происходящему выравниванию концентраций, возникает гальванический ток. Его электродвижущая сила (E) пропорциональна отношению концентраций у электродов, и при 18° ее величина выражается:

$$E = 0,0577 \log \frac{c}{c_1},$$

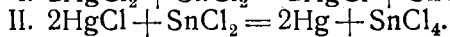
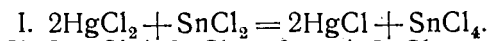
Если пользоваться серебряными электродами, из которых один погружен в раствор азотнокислого серебра с известной концентрацией ионов, а другой — в воду с взвешенным в ней иодистым серебром, причем концентрация ионов серебра в этой суспензии нам — неизвестна, то можно, измерив электродвижущую силу этой цепи, затем из приведенного выше уравнения вычислить концентрацию ионов серебра в растворе иодистого серебра. Величины растворимости, получаемые по обоим методам, показывают между собой хорошее совпадение.

Получение. Трудная растворимость галоидных солей этой группы указывает путь их получения. Последнее обыкновенно производится реакцией обменного разложения какого-нибудь раствора, содержащего ионы металлов этой группы, например азотнокислой соли, с раствором галоидных ионов. Галоидные соединения серебра и галлия получают почти исключительно обменным разложением. Некоторые галоидные соединения получают также и синтетически, обработкой металла галоидом. Так, например, для получения иодистой ртути

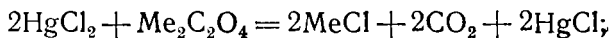
тщательно смешивают ртуть с иодом; или пользуются для введения галоида не свободными галоидами, а каким-либо соединением их с металлом, обнаруживающим свою высшую ступень валентности: иодистую и бромистую ртуть, например, по этому способу удобно получать совместной возгонкой свободной металлической ртути с хлорной ртутью или соответственно бромной ртутью: $\text{Hg} + \text{HgCl}_2 = 2\text{HgCl}$. Аналогичен также метод получения хлористой или бромистой меди, с тем только отличием, что эти соли получают мокрым путем, а именно перемешиванием медных опилок или медной фольги с хлорной медью: $\text{Cu} + \text{CuCl}_2 = 2\text{CuCl}$ в присутствии крепкой соляной кислоты или поваренной соли, которые тотчас же переводят в раствор труднорастворимую хлористую медь, образуя с ней комплексные соединения $(\text{CuCl}_2)\text{H}$ или, соответственно, $(\text{CuCl}_2)\text{Na}$. Если затем вылить эти растворы в воду, то комплексы разлагаются, и нерастворимая хлористая медь выпадает в виде белых кристаллов.

Наконец, некоторые из этих галоидных соединений приготавливают путем отнятия галоида от галоидных же соединений с более высоким содержанием галоида, причем некоторые из последних уже разлагаются с частичным выделением галоида без внешнего вмешательства. Если, например, растворять гидрат окиси золота в синильной кислоте, то вместо ожидаемого $\text{Au}(\text{CN})_3$ немедленно образуется закисная цианистая соль золота, AuCN . Равным образом и медные соли при действии на них цианистого калия немедленно переходят, с одновременным выделением циана, в продукты восстановления, которые при умеренном нагревании разлагаются до закисной медной соли синильной кислоты: $\text{Cu}(\text{CN})_2 = \text{CuCN} + \text{CN}$. Подобным же образом происходит и образование иодистой меди: при прибавлении к солям двухвалентной меди иодистого калия они дают не иодную, а иодистую медь и свободный иод: $\text{CuJ}_2 = \text{CuJ} + \text{J}$, причем часть иода остается, растворенной в иодиде двухвалентной меди с образованием, может быть, соединения, содержащего одновременно одно- и двухвалентную медь, которое несомненно получается в темнотных растворах, образующихся при стоянии растворов хлористой меди на воздухе. В некоторых случаях для отщепления галоида требуется нагревание, например, при переведении галоидных окисных солей золота в закисные. AuCl_3 , при $170-200^\circ$, а AuBr_3 при 115° переходят в AuCl и AuBr , в то время как AuJ_3 разлагается уже при комнатной температуре; поэтому $\text{Au}(\text{OH})_3$ при добавлении иодистого водорода тотчас же выделяет иодистое золото, которое, однако, как довольно сильно эндотермическое соединение (теплота его образования равна $-5,5$ Кал.), уже явственно обнаруживает дальнейший распад на золото и иод, в то время как этот распад у хлорида и бромидов, хотя и происходит, но благодаря улавливанию освободившегося галоида еще неизменившейся закисной солью золота и окислению последней до окисной соли, $3\text{AuCl} = \text{AuCl}_3 + 2\text{Au}$, в этом случае не вызывает потери веса. Поэтому AuJ также не растворяется гладко в иодистом калии, так как при этом вследствие частичной диссоциации иода происходит выделение золота; однако отщепление иода путем диссоциации AuJ может происходить только до определенного значения упругости иода в растворе, и если уже заранее внести иод в иодистый калий, то в таком растворе можно растворить иодистое золото без того, чтобы выделилось металлическое золото; этим путем можно также измерить упругость иода в AuJ , причем, как оказывается, она соответствует осмотическому давлению иода в таком растворе его в иодистом калии, в котором еще может быть растворено иодистое золото без выделения золота. Упругость иода составляет при комнатной температуре 95% его упругости в насыщенном иодом растворе четыреххлористого углерода и, следовательно, она — очень значительна.

В других случаях для восстановления требуется добавление более или менее сильных восстановителей. Так, восстановительный процесс чернокопачной родановой меди в белую роданистую медь, который в отсутствии восстановителей протекает медленно, можно усилить прибавлением сернистой кислоты или раствора двухвалентного серноокислого железа. Еще труднее удается восстановление хлорной меди; оно происходит самопроизвольно только при очень высокой температуре, а именно, при прокаливании, когда хлорная медь теряет один атом хлора. Однако при добавлении некоторых восстанавливающих средств, как бисульфит, хлористое олово, гидразин, фосфористый водород, фосфорноватистая кислота, восстановление протекает хорошо также и в водном растворе, и белый осадок хлористой меди выпадает через короткое время. Те же восстановители применимы также и для перевода хлорной ртути в хлористую; сернистая или фосфорноватистая кислоты вызывают этот переход количественно, хлористое же олово производит, кроме того, еще дальнейшее восстановление, частично переводя хлористую ртуть в металлическую. Поэтому в последнем случае чистая хлористая ртуть получается только при избытке хлорной ртути:



Интересно, наконец, образование хлористой ртути при действии щавелевокислых солей, которое происходит по уравнению:



в темноте эта реакция протекает едва заметно, а на свету — довольно энергично, причем скорость ее в такой мере зависит от силы освещения, что ее можно использовать для актинометрических целей (Eder, Ber. Wien. Akad. [2], 80a, окт. 1897; Roloff, Z. physik, Chem. 13, 329 [1894]).

Внешний вид, точки плавления и кипения. Галоидные соли одновалентных тяжелых металлов кристаллизуются большею частью в правильной системе, соответственные соли серебра или таллия — в октаэдрах, а галоидные соли меди — в тетраэдрах. Кристаллизация, которая в случае медных солей иногда ведет к образованию красивых блестящих кристаллов, часто бывает затруднена быстротой выпадения осадков вследствие труднорастворимости этих солей, так что большинство соединений этой группы обладают склонностью выделяться сначала в коллоидальном состоянии, в виде творожистых хлопьев, и затем только через длительное время переходить в кристаллическое состояние. Это явление наблюдается прежде всего в отношении серебряных солей, коллоидные растворы которых еще долгое время после их образования остаются устойчивыми и лишь медленно светлеют, причем с течением времени творожистый гель переходит в кристаллическое состояние. Наоборот, некоторые уже выкристаллизовавшиеся соли этой группы при промывании их чистой водой переходят опять в коллоидальную форму; так, например, происходит с употребляемым для количественного определения таллия водистым таллием, который, после достаточного его очищения, вдруг начинает проходить в виде коллоида сквозь фильтр. Путем медленного образования галоидных солей из растворов можно, обойдя стадию коллоидного состояния, непосредственно получить кристаллы. Если, например, медленно выпаривать раствор хлористого серебра в аммиаке или соляной кислоте, так, чтобы содержащиеся в нем комплексные соединения распались благодаря недостатку NH_3 или HCl , то хлористое серебро выкристаллизовывается в виде октаэдров. Равным

образом можно добиться, чтобы эти соединения выделялись из расплавленного состояния в виде кристаллов, если только они способны сплавляться без разложения. Эти соединения отличаются следующими точками плавления и кипения:

	Cl	Br	I
Cu точка плавл. . .	434°	480°	590°
точка кип. . .	ок. 1000°	ок. 900°	ок. 765°
Ag точка плавл. . .	455°	422°	552°
Pt точка плавл. . .	451°	463°	446°
точка кип. . .	708°		800°

Соли одновалентной ртути сублимируются не плавясь: хлорид — при 383°; соли золота разлагаются при нагревании с выделением свободного металла. Плотность пара испаряющихся без разложения солей — нормальна. Эти соли все — белого или от светлого до лимонно-желтого цвета. Последний свойственен всем золотым солям, а также иодидам. Зеленый цвет, часто наблюдаемый у иодистой ртути, зависит от разложения ее, при котором образуются иодная ртуть и свободная ртуть. Ярко-желтые иодиды ртути и галлия при нагревании переходят в красные модификации, которые образуют кристаллы другой формы, но при охлаждении переходят обратно в желтые модификации. Иодистое серебро, кроме коллоидной формы, встречается даже в трех кристаллических модификациях: одной светложелтой, гексагональной, которая устойчива ниже 146°, другой золотисто-желтой, существующей выше 146°, и третьей, образующейся лишь при очень высоких давлениях и низких температурах.

Кристаллическое строение. Строение кристаллов галоидных соединений одновалентных тяжелых металлов, в связи с часто встречающейся здесь аллотропией, — крайне разнообразно. До настоящего времени установлены четыре различные атомных группировки. Обычная форма кристаллов хлористого и бромистого серебра принадлежит к типу хлористого натрия (см. стр. 259), а хлористого галлия — к типу хлористого цезия (см. стр. 204). Напротив, все три закисных галоидных соединения меди имеют кристаллическое строение алмаза (см. стр. 29), с которым мы встретимся также в цинковой обманке, ZnS , так что атомы меди образуют углы куба, а галоидные атомы — втиснутые тетраэдры. Одна из исследованных модификаций иодистого серебра отличается, наконец, несколько более сложным строением, которое обозначают „вурцитовым типом“, благодаря тому, что оно встречается у вурцита, одной из модификаций ZnS . Когда будет произведено рентгеноскопическое исследование всех аллотропических форм этих галоидных соединений, вероятно будет найдено для них по несколько различных расположений атомов в решетке.

Образование комплексов. В присутствии незначительных количеств посторонних галоидных солей или кислот растворимость галоидных солей одновалентных тяжелых металлов еще значительно понижается, так как здесь, благодаря закону действия масс, происходит уменьшение концентрации свободных ионов металла в растворе (см. стр. 200). Более значительные количества галоидоводородных кислот или галоидных солей щелочных металлов, напротив, повышают их растворимость, благодаря образованию комплексов (см. стр. 248 и дальше), так что галоидные соединения одновалентных тяжелых металлов становятся в таких растворах даже очень легко растворимыми. Только у ртутных солей увеличение растворимости — слабее, но все-таки и здесь оно явственно обнаруживается; галоидные соли закисной ртути имеют вообще слабую склонность к образованию комплексов.

Некоторые свободные комплексы галоидных кислот можно даже изолировать; так, прежде всего известны кислые фториды (фторокислоты) ртути, таллия и серебра, из которых последняя соответствует формуле $\text{AgF} \cdot 3\text{HF}$, т. е. $[\text{AgF}_4]\text{H}_3$. Свободные комплексные хлорокислоты, например $[\text{CuCl}_2]\text{H}$, в виде жемчужно-серых игл, в большинстве случаев — не очень устойчивы, равно как и другие кислоты этого вида; однако их соли, в особенности с щелочными металлами (двойные галоидные соли), получаются легко. Они выкристаллизовываются из растворов их компонентов; соответственные соли золота получают также при сухом прокаливании комплексных солей трехвалентного золота; они при этом выделяют свободный галоид:



Если раствор комплексных галоидных солей разбавить водой, то галоидное соединение тяжелого металла выпадает вновь, так как расщепление комплекса увеличивается при разбавлении, причем выделяющиеся свободные ионы металла и галоида образуют друг с другом галоидное соединение металла, которое вследствие своей нерастворимости выпадает в осадок.

В особенности прочны комплексы циано-кислот, которые, например, получают при избыточном добавлении цианистого калия к растворам солей металлов, причем цианид металла, выпадающий сначала в осадок, вновь растворяется: $\text{MeCN} + \text{KCN} = [\text{Me}(\text{CN})_2]\text{K}$. Эти комплексы разлагаются от разведения водой настолько незначительно, что осадка цианида металла не выпадает. Небольшое количество свободных ионов металла, находящееся в растворах этих комплексов, делает их особенно ценными для электролитического выделения из них металлов в виде зеркальной поверхности (см. стр. 170; серебрение и золочение посредством растворов цианистого калия). Металлы из этих комплексных соединений осаждаются только при действии немногих из тех реактивов, которые образуют со свободными ионами металла труднорастворимые осадки; наоборот, цианистый калий растворяет также и труднорастворимые соли этих металлов; так например, он растворяет хлористое серебро, благодаря тому, что комплекс $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ не отщепляет достаточного количества ионов Ag^+ , чтобы могло быть превзойдено его произведение растворимости, и, наоборот, немногие находящиеся в водной суспензии хлористого серебра свободные ионы Ag^+ связываются цианистым калием в комплекс, поэтому для поддержания равновесия они должны вновь образовываться в растворе, что возможно только путем растворения новых количеств хлористого серебра. Такие прочные цианистые комплексы известны главным образом, для серебра, меди и золота, т. е. для элементов первой подгруппы периодической системы, и в меньшей степени — для ртути и таллия. Известны также роданистые комплексы этого типа, однако их комплексный характер выражен слабее: роданиды этих металлов, поскольку они труднорастворимы, растворяются в избытке роданистого калия уже не так легко.

Прочными являются также те комплексы, которые серебро и одновалентная медь образуют с остатком тиосульфата. Их растворы также содержат слишком мало свободных ионов металла для того, чтобы последние могли быть осаждены ионами хлора. На них мы подробнее остановимся при обсуждении тиосерной (серноватистой) кислоты.

Металл в этих комплексах связан с отрицательными остатками и является уже составной частью аниона. Существуют, однако, и такие сильно выраженные комплексные соединения, в которых металл входит в состав комплексного катиона. Так, например, аммиак, образует,

в особенности с серебром, а также с медью, и в меньшей степени с другими металлами этой группы, очень прочные катионные комплексы $[\text{Me}(\text{NH}_3)_x]$, водные растворы которых содержат слишком мало свободных металлических ионов, чтобы ионы хлора могли их заставить выпасть в осадок, но все же уже достаточное количество, чтобы образовался осадок при добавлении ионов иода, так как ведь иодистое серебро — труднее растворимо, чем хлористое; поскольку, однако, находящиеся в растворе ионы серебра осаждаются ионами иода, они вновь образуются из находящихся в растворе радикалов серебра до тех пор, пока последние не будут наконец разрушены до конца; поэтому осаждение из аммиачного раствора или совсем не имеет места (Cl^- -ионы в серебряно-аммиачном растворе) или оно практически происходит сполна (I^- -ионы в серебряно-аммиачном растворе). Поэтому то хлористое серебро растворяется в аммиаке, в то время как иодистое в нем — нерастворимо.

В твердом состоянии аммиакаты солей серебра, золота и меди можно получить, пропуская струю газообразного аммиака над твердыми галогенными солями этих металлов. При этом на каждый атом металла присоединяется три молекулы аммиака, так что комплексы имеют формулы $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]$; $[\text{Au}(\text{NH}_3)_3]$ и соответственно $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]$, однако как в твердом состоянии, так и в растворах, доказано существование также и более бедных аммиаком комплексов.

Подобно аммиаку на многие из этих хлоридов действуют комплексообразующим и растворяющим образом также и органические амины, сульфиды, нитрилы, сложные эфиры фосфористой кислоты и др. Следует еще упомянуть о существовании комплексного соединения формулы $\text{AgCl} \cdot \text{AgNO}_3$, которое в присутствии небольшого количества воды разлагается только отчасти.

Отщепление галоида. Во всей этой группе отщепление свободных галоидов происходит очень часто. Если данное соединение металла способно окисляться, то галоид не выделяется в свободном виде, но окисляет неразложившуюся часть этого соединения; например: $2\text{HgJ} = \text{HgJ}_2 + \text{Hg}$; если высшая степень окисления легко поддается обратному восстановлению, то ее образование происходит только до известного равновесного состояния; например $\text{Me}^+ \rightleftharpoons \text{Me} + \text{Me}^{2+}$, как мы это уже заметили на стр. 212 для иодида золота. Некоторое значение при этом имеет и то обстоятельство, что закисные соединения меди и золота восстанавливаются легче, следовательно, легче отдают галоид, чем их окисные соединения; в случаях же, если более высокой (чем одновалентная) степени окисления — не существует, то галоид выделяется в свободном виде, как, например, у хлористого серебра.

Галоидные соединения золота и некоторые галоидные соединения меди имеют склонность распадаться с выделением металла, что легче происходит при нагревании, чем — на холоду, причем образующийся галоид отчасти или целиком связывается еще неразложившимися молекулами этих соединений с образованием более высоких степеней окисления. Благодаря этому вообще нельзя сохранять в чистом состоянии закисных галоидных соединений золота, так как они вскоре выделяют металлическое золото и окисную соль золота: $3\text{Au}^+ \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + 2\text{Au}$. Это разложение происходит даже в растворах двойных хлористых солей одновалентного золота, например KAuCl_2 , в то время как в твердом состоянии последние — вполне устойчивы. Дело в том, что в растворе комплекс уже отчасти разложен, и поэтому в свободном хлористом золоте происходит выделение золота, которое должно продолжаться, так как образовавшееся золото — нерастворимо и поэтому удаляется из реакции.

Из закисных галоидных солей ртути склонностью к самопроизвольному разложению на металлическую ртуть и окисную ее соль отличается в особенности иодид; при этом он принимает сначала зеленую, а затем — темную окраску. При действии соответственных реактивов, например, аммиака, — также и хлорид ртути реагирует, как смесь металлической

ртути и ее окисной галоидной соли. Он переходит при этом, чернея вследствие выделения ртути, в соединение $\text{ClHg} \cdot \text{NH}_2$ ¹⁾ на котором мы еще остановимся дальше.

Под влиянием высокой температуры происходит также расщепление на свободную ртуть и окисную ее соль. Плотность паров Hg_2Cl_2 при 400° указывает на расщепление ее на две молекулы; из этого можно было бы заключить, что здесь произошла реакция $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{HgCl}$; однако, поскольку введенный в эти пары листочек золота тотчас же покрывается амальгамой, то — здесь вероятнее расщепление по формуле $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{HgCl}_2 + \text{Hg}$, которое также дает в результате две молекулы. Совершенно аналогично ведет себя в этом отношении и бромид ртути.

Такой распад следует, по крайней мере в некоторых случаях, отнести за счет перегруппировки валентных сил. Эти галоидные соединения являются ведь бимолекулярными. Хлористая медь, согласно исследованиям В. и К. Мейера, еще при 1560° имеет плотность шаров, соответствующую двойной формуле, а бромистая медь в этилсульфидном растворе также обнаруживает полимеризацию. (В пиридине, правда, бромистая ртуть — мономолекулярна, но это зависит от образования ею комплекса с самим растворителем). Бимолекулярность доказана с достоверностью и для соединений закисной ртути. Можно было бы поэтому принять, что эти соединения являются солями комплексных галоидокислот, что, напр., $[\text{CuCl}_2]$ — есть закисная медная соль хлоромедистой кислоты, $[\text{CuCl}_2]$ Cu; аналогичное толкование можно было бы дать и закисной ртутной соли $[\text{HgCl}_2]$ Hg; однако, тогда пришлось бы обоим атомам ртути в молекуле приписать различные функции, для чего не имеется достаточных оснований. Вторая возможность объяснения строения заключается в придании этим соединениям формулы типа $[\text{Hg}_2\text{Cl}] \text{Cl}$. Можно, наконец, допустить здесь и полимеризацию по схеме, изображенной на рис. 38, где имеет место распределение сродства хлора на два атома ртути, из которых каждый принимает, таким образом, на себя по одной половине связи каждого атома хлора. При этом необходимо принять в качестве предпосылки, что сродство не является силой, действующей линейно, но может распространять свое действие по всему полю. При другом разделении силовых линий сродства может произойти распад на:

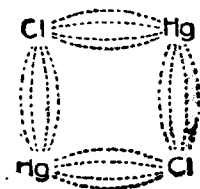
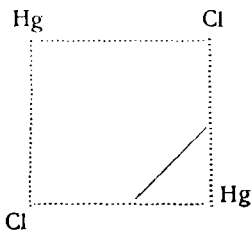
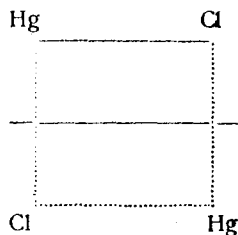


Рис. 38.



т. е. $\text{HgCl}_2 + \text{Hg}$, или



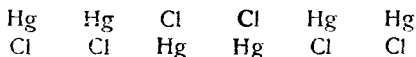
т. е. 2HgCl .

после чего сродство каждого атома хлора будет направлено только к одному атому металла. В действительности все три формы строения будут существовать рядом друг с другом, что выражается, однако, особенно слабо в том случае, когда одна из этих форм отличается своей трудной растворимостью. Такие равновесные состояния изучал Огг (Z. physik. Chem. 27, 285 [1898]) для закисных солей ртути, и ему удалось установить в растворах солей одновалентной ртути беспорочное присутствие в значительных количествах также двувалентных положительных металлических ионов. Он считал их за удвоенные ионы одновалентной ртути, Hg_2^{++} , однако ничто в его исследованиях не препятствует считать их и ионами двувалентной ртути, Hg^{++} , которым тогда будут соответствовать отрицательные ионы $[\text{HgCl}_2]^-$. Ведь соли одновалентной ртути образуются при встряхивании окисных солей с металлической ртутью, и смотря потому, имеет ли ион закисной ртути формулу Hg^+ или Hg_2^{++} , равновесие должно соответствовать формулам:

I $\text{Hg}^{++} + \text{Hg} \rightleftharpoons 2 \text{Hg}^+$ или II $\text{Hg}^{++} + \text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{++}$. Но закон действия масс требует для случая 1-го $\frac{\text{Hg}^{++} \times \text{Hg}}{\text{Hg}_2^{++}} = K$; и для случая 2-го $\frac{\text{Hg}^{++} \times \text{Hg}}{\text{Hg}_2^{++}} = K$, т. е. в первом случае равенство удовлетворяется, если концентрация ионов одновалентной ртути входит в его знаменатель во второй степени, а во втором случае — если она входит в него в первой

¹⁾ Согласно Фейглю (Z. anal. Chem. 67, 134 [1925]), при этом в первую стадию реакции образуется соединение $\text{Hg}_2\text{Cl}(\text{NH}_2)$, которое только потом распадается на Hg и $\text{Cl} \cdot \text{Hg} \cdot \text{NH}_2$.

степени. Результаты исследования показали, что в действительности бесспорно имеет место второй случай, так что в растворах закисных солей ртути приходится допустить присутствие также и двухвалентных ее ионов. Что последние являются, как это принимает Огг, действительно Hg_2^{2+} -ионами, а не $(HgClHg)^+$ -ионами, доказано Шиловым (Z. anorg. Chem. 133, 55 [1923]) путем изучения электропроводности и чисел переноса. Однако, в отношении кало-мели, по крайней мере в твердом ее состоянии, — оба воззрения на строение ее оправды-ваются; это видно из рентгеноскопического изучения строения ее кристаллов (Mauguin, Compt. rend. 178 [1924] 1913). Расположение сгруппированных в прямоугольных призмах атомов здесь оказывается следующим:

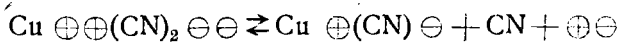


Здесь, следовательно, уже присутствуют как группы (Hg_2) , так и группы $\frac{HgCl}{ClHg}$. Сродство атомов Hg к атомам Cl в этих различных группировках, хотя и различное, но разница не слишком велика, так как расстояние между обоими видами атомов составляет в вертикальном ряду $2,72 \cdot 10^{-8}$ см, а в горизонтальном $3,15 \cdot 10^{-8}$ см.

Разложение галоидных солей одновалентных золота, меди и т. д. на соль металла высшей валентности и на свободный металл не может протекать в присутствии достаточно большого количества соли металла высшей валентности, в виду того, что, например, в растворе при реакции $2Cu \rightleftharpoons Cu^+ + Cu$ устанавливается между Cu^+ и Cu^{2+} равновесие, выражаемой формулой: $\frac{Cu^+}{Cu^{2+}} = k$. Если в водный

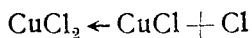
раствор ионов Cu^{2+} внести закисную соль меди, то последняя будет растворяться до тех пор, пока не будет достигнуто равновесие; при дальнейшем прибавлении закисной соли некоторая часть ее должна будет разложиться для того, чтобы вызвать образование большего количества ионов Cu^+ , т. е. для того, чтобы создать условие, при котором только и может быть воспринято раствором новое количество ионов Cu^+ ; при этом разложении, однако, должна выделиться металлическая медь. В осадок закисная соль меди может выделиться только в том случае, если квадрат ее произведения растворимости меньше, чем произведение растворимости окисной соли; в противном случае выпадать будет окисная медная соль, прежде чем раствор успеет насытиться закисной медной солью; новое количество закисной соли вызовет вновь образование ионов Cu^+ , увеличение концентрации последних, в свою очередь, заставит выпасть в осадок часть окисной соли. Таким образом, вся Cu^+ -соль окажется, наконец, разложенной. И, действительно, из водных растворов можно изолировать только труднорастворимые закисные соли меди (галоидные, роданистую, сернистую). При более высокой температуре растворы медных окисных солей могут обогащаться ионами Cu^{2+} ; поэтому они могут содержать также большее количество ионов Cu^+ и, следовательно, растворять в более сильной концентрации металлическую медь; однако при их остывании из них наряду с твердой окисной медной солью выкристаллизовывается и металличе-ская медь.

Тенденция Cu^{2+} -ионов к самопроизвольному переходу в Cu^+ -ионы значительна. Поэтому в присутствии слабых анионов, — например, иона циана — равновесие



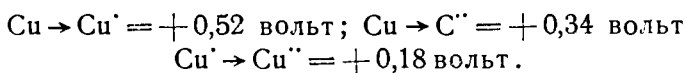
оказывается сильно смещенным вправо: окисная медная соль здесь самопроизвольно отщепляет закисную соль. В присутствии же сильных анионов, которые в разряженном состоянии имеют большую склонность

переходить в ионное состояние, соответственная реакция протекает, главным образом, справа налево:



В последнем случае происходит выделение закисной меди только тогда, если она трудно растворима; это, например, имеет место для CuJ . CuJ_2 самопроизвольно разлагается на CuJ и J потому, что в равновесной реакции $\text{CuJ}_2 \rightleftharpoons \text{CuJ} + \text{J}$ выпадают в осадок уже крайне ничтожные количества CuJ , которые, таким образом и удаляются из равновесия. Расчеты, произведенные Бодлендером и Штробеком (Z. anorg. Chem. 31, 1, 458, [1902]) с учетом электрического сродства и произведений растворимости, доказывают правильность приведенных соображений.

Большой интерес для определения устойчивости степеней окисления Cu' и Cu'' представляет также определение энергии, необходимой для окисления металлической меди и ее закисной соли соответственно до Cu' и Cu'' . Мерой ее является электрический потенциал. Он составляет для



Из этих данных видно, что для перевода металлической меди в ионы Cu'' требуется менее значительная затрата энергии, чем для перевода ее в ионы Cu' . Этот парадоксальный факт является специальным случаем правила Лютера (см. стр. 298).

Подобным образом, как мы это сделали для равновесной реакции $\text{Cu} + \text{Cu}'' \rightarrow 2 \text{Cu}'$, можно, конечно, анализировать и другие равновесные состояния, как, например, $\text{Hg} + \text{Hg}'' \rightleftharpoons 2 \text{Hg}'$ или $2 \text{Au} + \text{Au}''' \rightleftharpoons 3 \text{Au}'$.

Действие лучистой энергии. Благоприятное действие на отщепление галоида оказывает также облучение некоторыми лучами, благодаря которому большинство соединений этой группы на свету разлагается и принимает темную окраску. При этом белые соли сначала окрашиваются в фиолетовый, а желтые — в зеленый цвет. На хлористое серебро разлагающе действует в особенности голубая часть спектра, действие которой можно заметить еще далеко в ультрафиолетовой области, в то время как по направлению к красному концу спектра действие лучей ослабевает или же совсем прекращается. Рентгеновские лучи и лучи, испускаемые радием, также оказывают сильное действие. Хлориды, бромиды и иодиды всей этой группы чувствительны к свету, а из них больше всего иодиды; хотя фторид таллия также чернеет на солнечном свете, но фтористое и роданистое серебро, цианистая и роданистая медь нечувствительны к действию света, а хлористая медь чувствительна к свету только во влажном состоянии. Почернение хлористой меди прекращается также в присутствии хлорной меди, так как оно связано с выделением металлической меди, которая при взаимодействии с окисной медной солью обратно переходит в закисную соль меди. Поэтому вообще действие света доходит только до определенного предела, так как освобождающийся галоид, образующееся соответственно этому соединение более высокой степени окисления, выделившийся металл и еще неизменившееся исходное вещество должны при этой фотохимической реакции находиться в равновесном состоянии.

Явление разложения от действия света лучшем всего изучено для серебряных солей, вследствие их значения в фотографии. Хлористое серебро на свету становится лиловым или фиолетовым, вплоть до грифельно-серого оттенка; при этом явственно обнаруживается запах хлора

и происходит убывание веса, сначала довольно значительное, а затем более слабое, доходящее при полугодовом освещении до 8%. Если освещение производить в замкнутом сосуде, то выделение хлора вскоре прекращается, и в темноте наступает обратная реакция. Устанавливаются при этом равновесное давление хлора может быть измерено, если выставить хлористое серебро на свет не на воздухе или в воде, а в хлорной воде различной концентрации. В известных пределах концентрации тогда еще происходит почернение, а при более высокой концентрации оно уже не наступает (Luther, Z. physik. Chem. 30, 628 [1899]).

Химическая природа „субгалоидных соединений“. Вопрос о химической природе темных продуктов, получающихся при этой реакции, подвергался тщательному изучению. Раньше считали, что они состоят из так называемых „субгалоидных соединений“, которым приписывали, например, формулу Ag_2Cl ; позднее думали, что эти субгалоидные соединения находятся в виде твердого раствора в нормальных галоидных соединениях. В настоящее время, однако, придерживаются мнения, что здесь мы имеем дело с коллоидным металлом, распределяющимся в галоидных соединениях в дисперсном состоянии.

Субгалоидную теорию защищали потому, что, как раньше думали, удалось изолировать кристаллические субгалоидные соединения постоянного состава. Так, Гунц, вводя тонко измельченное серебро в концентрированный раствор фтористого серебра, получил кристаллический порошок бронзового цвета, отвечающий формуле Ag_2F и являющийся бесспорно определенным соединением. При отсутствии избыточного фтористого серебра это соединение разлагается уже при действии влаги воздуха и распадается при 90° по схеме $\text{Ag}_2\text{F} \rightarrow \text{Ag} + \text{AgF}$. Этот субфторид будто бы при нагревании с треххлористым фосфором до 140° переходит в Ag_2Cl . Равным образом при выпаривании на свету раствора хлористого серебра в аммиаке или соляной кислоте получали сильно окрашенные, явственно выраженные кристаллы „субхлорида“; можно, однако, допустить, что выделяющееся при этом хлористое серебро подвергается в последующем тому же самому фотохимическому изменению, которое с ним совершается и в его аморфной модификации. Оказывается, однако, что если растворы коллоидного серебра смешивать с различными количествами хлорной или бромной воды, то удается получить „субгалоидные соединения“ самого разнообразного состава; образующиеся при этом сначала окрашенные коллоидные растворы затем вскоре выделяют в осадок „субхлорид“ в виде порошка. Последний при содержании хлора, отвечающем составу Ag_2Cl , имеет коричневый оттенок, а при меньшем его содержании всегда зеленоватый. С увеличением содержания хлора цвет его изменяется через желто-красный → пурпурно-красный → розово-красный → светлорозовый → лиловый вплоть до белого, когда достигается формула нормальной соли AgCl . Чтобы решить вопрос, образуется ли при составе Ag_2Cl определенное химическое соединение, были произведены измерения потенциалов различных степеней хлорирования серебра. Кривая изменения потенциалов, в случае, если бы при составе Ag_2Cl действительно образовалось определенное химическое соединение, должна была бы иметь в этом месте скачок или, по крайней мере, претерпевать особенно резкое изменение. Одно время и считали, что это действительно удалось установить, (Вауг, Jahrb. der Photogr. 1904, 60). Однако, при более поздних опытах опять зародились сомнения. Во всяком случае металлическое коллоидное серебро и хлористое или бромистое серебро смешиваются между собой в любых соотношениях.

Фотогалоидные соединения. Смеси, содержащие больше хлора, чем это соответствует формуле Ag_2Cl , называют фотохлоридами. Они отличаются замечательным свойством приравливать свой цвет к цвету освещающего их света. Так, в голубом свете они становятся голубыми, а в красном — красноватыми, так что на них можно отпечатать окрашенный спектр. Однако, для цветной фотографии они неприменимы, так как они не передают белого цвета. Весьма вероятно, что различная их окраска стоит в связи с размером выделяющихся частичек серебра.

Еще более чувствительными к свету, чем хлористое серебро, являются бромистое и иодистое серебро. „Суббромид“ образует коричневато-фиолетовый порошок, а фотобромиды окрашены в яркий лиловый до фиолетового цвета. При кратковременном освещении образующиеся в них зерна серебра настолько мелки, что их нельзя обнаружить. Можно, однако, их „проявить“, т. е. увеличить искусственно если в их присутствии

очень медленно выкристаллизовывать серебро из растворов. Тогда они действуют как очаги кристаллизации, на которых почти исключительно и осаждается серебро, при выделении его из растворов от действия восстановителей (пирогаллол, серноокислые двухвалентные железо и др.). В качестве содержащего серебро раствора в фотографии применяют коллоидный раствор галоидных солей серебра в желатине, который наносится на фотографические пластинки, или такой же раствор серебра в коллодии, который однако сильно затрудняет диффузию, благодаря чему получаются снимки более резкие, но зато менее передающие оттенки. При этом восстанавливаются в первую очередь те частички (зерна), которые подвергались освещению и в которых восстановительный процесс уже облегчен, а происходящее от восстановления изменение резко останавливается на границе этих частичек. Это явление находится в связи с широко распространенным наблюдением, что для начала реакции в твердом теле должен быть перейден определенный порог, после чего реакция, раз начавшись, протекает уже с большей легкостью. Подобное явление мы, например, наблюдаем при выветривании содержащих воду кристаллических солей; если оно уже началось в каком нибудь месте кристалла, то оно быстрее оттуда распространяется, не затрагивая однако соседних кристаллов. Чтобы предоставить действию света возможность оказать благоприятный эффект при проявлении, зерна галоидного серебра на пластинке не должны быть слишком мелкими. Поэтому пластинке дают „созреть“, для чего бромжелатинную суспензию размещивают некоторое время при температуре в 45° , при которой желатина еще жидка. При этом большие зерна вырастают за счет менее крупных, подобно тому, как в маточном рассоле кристаллы более значительных размеров еще больше вырастают за счет мелких. Получаемые таким способом пластинки имеют оливково-зеленый цвет. Освещать их до видимого почернения не нужно и даже вредно, так как при слишком сильном действии света возникает явление „соляризации“: на пластинке вместо негатив получается позитив, который уже нельзя проявить. После проявления неизменяющееся от действия света галоидное серебро растворяют в тиосульфате, который образует с ним, как упоминалось на стр. 197, двойное растворимое в воде соединение.

Свет наряду с восстановлением оказывает на галоидные соединения серебра также и расплывающее действие. Освобождающийся при восстановлении галоид вновь соединяется с уже выделившимся металлическим серебром и образует с ним новые зерна галоидного серебра. Если посеребренную стеклянную пластинку поместить в пары иода, так, чтобы образовался только поверхностный слой иодистого серебра, и затем осветить ее, то на освещенных местах выделится серебро, но посеребренная раньше поверхность стекла (под слоем серебра) окажется покрытой слоем иодистого серебра; иод при этом переходит от освещенных мест к неосвещенным и удерживается, так как он связывается находящимся здесь металлическим серебром.

Очень известен впервые примененный в фотографии способ Дагерра. Предварительно иодированную серебряную пластинку подвергают освещению. Выделившееся на освещенных местах серебро отличается способностью амальгамироваться парами ртути и благодаря этому становится видимым. Его можно, однако и проявить, подобно современным фотографическим пластинкам, если обработать пластинку Дагерра смесью азотнокислого серебра и соли двухвалентного серноокислого железа; очень медленно выделяющееся серебро отлагается тогда на освещенных местах в виде кристаллов. При этом закисная соль серноокислого железа переходит в окисную, которая вскоре затрудняет выделение серебра и поэтому должна быть обезврежена переводением ее в комплексные ионы.

Проявление позитивов, отпечатанных с негативов на бром-серебряной бумаге, производится погружением их в раствор соли более благородного металла, чем серебро, предпочтительно золота или платины. Их ионы передают свои заряды серебру, которое переходит при этом в раствор, в то время как выделившийся благородный металл становится на его место: $4 \text{Ag} + \text{Pt}^{++++} = 4 \text{Ag}^+ + \text{Pt}$.

Процесс, происходящий при освещении галоидного серебра, следует представлять себе таким образом, что подвергшиеся действию света отрицательные ионы брома отдают электроны, которые соединяются с положительными ионами серебра; благодаря этому образуются атомы

брома и серебра. Оказалось, что выделенное в осадок при избытке азотнокислого серебра бромистое серебро, гораздо светочувствительнее, чем полученное при избытке бромистого калия. Фаэнс и Франкенбургер (*Z. physik. Chem.* 105, 255 [1923]) объясняют это явление допущением, что в первом случае на поверхности галоидного серебра адсорбируются ионы серебра, а во втором случае — ионы брома, это подтверждается тем обстоятельством, что галоидное серебро, выделившееся из избыточного раствора серебряной соли, является положительно заряженным зольем, в то время как будучи выделено при избытке раствора бромистого калия, оно — заряжено отрицательно. Если же поверхность становится благодаря абсорбированным избыточным ионам брома отрицательно заряженной, то расположенные глубже ионы брома будут с большим затруднением отдавать свои заряды поверхностным ионам серебра, чем в том случае, когда поверхность, благодаря абсорбированным ионам серебра, имеет положительный заряд. Отсюда и происходит большая светочувствительность осадков, выделенных при избытке раствора серебряных солей.

Галоидные соли как вещества, образующие особенно низкие степени окисления.

Если искать у металлов самые низкие степени окисления, то их вернее всего можно найти среди их галоидных соединений. Если даже „субгалоидные соединения“, например серебра, оказались в действительности смесями галоидного соединения и металла (см. стр. 220), то „субгалоидные соединения“ щелочноземельных металлов (см. стр. 224) без сомнения не содержат свободного металла, а для субгалоидных соединений самария, в которых металл оказывается бесспорно двухвалентным, удалось доказать нарушение обычной для самария трехвалентности: действительно их аммиакаты совершенно отличны от аммиакатов соединений Sm X_3 (Klemm и Rockstroh, *Z. anorg. Chem.* 176, 181 [1928]). Особенно устойчивы, однако, — низшие степени окисления в виде двойных цианидов; в них даже доказано присутствие одновалентных марганца, железа, никкеля и кобальта.

Одновалентный марганец получается при восстановлении комплексного цианида марганца и калия сплавом Деварда; при этом раствор интенсивно окрашивается и вероятно содержит $\text{K}_2\text{Mn}(\text{CN})_3$ (Manchot и Gall, *Ber.* 60, 191 [1927]). Что этот раствор обладает очень сильным восстанавливающим действием, — это понятно; он обесцвечивает красящие вещества и восстанавливает растворы солей многих металлов, как Pb, Cd или висмут, до металла. Совершенно аналогично получается одновалентный никкель в двойном его цианиде $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_3$, представляющем собой темно-красное маслянистое вещество; это вещество получается при восстановлении амальгамой калия или электролитическим путем двойного цианида более высокой степени окисления (Bellucci, *Z. anorg. Chem.* 86, 88 [1914]). Этот двойной цианид, который в присутствии воды медленно выделяет водород, способен, впрочем, подобно двойному цианиду двухвалентного кобальта, энергично присоединять CO. И для кобальта можно по тем же методам получить двойной цианид одновалентной степени окисления, который, однако, устойчив только в растворе (Grube, *Z. Elektrochem.* 32, 561 [1927]). Он окрашен в коричнево-зеленый цвет.

Впрочем, согласно воззрению Маншо, также и в продуктах присоединения окиси азота к солям железа, марганца, кобальта и никкеля эти металлы — одновалентны (см. дальше при окислах азота).

ГАЛОИДНЫЕ СОЛИ БАРИЯ, СТРОНЦИЯ И КАЛЬЦИЯ

Хлористый кальций получается в качестве побочного продукта при многих технических процессах, главным образом при добывании соды по способу Сольвея. Для регенерации аммиака из остающихся при этом процессе в большом количестве рассолов хлористого аммония, их обрабатывают известью, которая, выделяя аммиак, образует в растворе хлористый кальций, являющийся малоценным отбросом этого производства.

Остальные галоидные соли этой группы большею частью получают по методу, описанному на стр. 193.

Соли этого класса характеризуются очень значительными различиями их растворимости. Последняя сильно увеличивается, с одной стороны, от бариевых солей к кальциевым, а с другой — от хлористых — к иодистым. Растворимость солей стронция занимает промежуточное положение; в то время как хлористый барий образует при комнатной температуре только 25%-ный, а при 100° — 37%-ный раствор, хлористый кальций легко расплывается на воздухе, при 30° плавится в своей кристаллизационной воде и образует уже при 60° с водой смеси, состоящие больше чем на $\frac{3}{4}$ из безводной его соли. Неодинаковой растворимостью этих солей в спирту (в котором, впрочем, иодиды растворимы все), пользуются для отделения бария от стронция и кальция. Хлористый барий растворяется при комнатной температуре в количестве 1 весовой части только на 7500 частей абсолютного спирта, в то время как хлористый кальций значительно растворим в спирту при этих условиях, вступая со спиртом в соединения. Также и с водой он соединяется легче, чем хлористый барий, присоединяя при комнатной температуре шесть молекул воды и образуя большие прозрачные кристаллы, в то время как хлористый барий кристаллизуется только с двумя молекулами воды в виде мелких кристаллов.

Галоидные соли щелочно-земельных металлов отличаются особенно выраженной способностью присоединять к себе аммиак. Из всех неорганических солей тяжелых металлов они, наряду с галоидными соединениями редких земель, являются единственными, которые присоединяют больше 6 молекул аммиака, а именно — восемь молекул.

Стремление хлористого кальция соединяться с водой настолько значительно, что он служит наиболее распространенным водоотнимающим средством. Для этой цели пользуются преимущественно пористым хлористым кальцием, который получают, если осторожно обезвоживать его, не давая ему при этом плавиться. Присоединение хлористым кальцием шести молекул воды сопровождается очень значительным выделением тепла, равным 21,7 калорий на грамм-моль. Напротив, гидратизованная его соль растворяется в воде с значительным поглощением тепла в 7,5 калорий, так что полный тепловой эффект при растворении безводного хлористого кальция в большом количестве воды равняется $21,7 - 7,5 = 14,2$ калорий. Очень низко лежащая, а именно при -55° , криогидратная точка смеси гексагидрата хлористого кальция с водой, которой соответствует состав: 1 моль $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на 8,5 молей H_2O позволяет с удобством пользоваться кристаллическим хлористым кальцием для составления охлаждающих смесей.

Обезвоживание галоидных солей щелочных земель происходит без их значительного разложения. При высокой температуре они плавятся: хлористый кальций — при 710° , хлористый барий — при 690° , а иодистые, как и соответствующие соединения щелочных металлов — при еще более низких температурах. Смесью галоидных солей щелочных и щелочноземельных металлов отличаются, конечно, еще более низкими точками плавления и ими пользуются поэтому как флюсами при проведении какого-нибудь процесса с расплавленными щелочно-земельными солями при возможно низкой температуре, например, при электролитическом получении кальция (см. стр. 151) Особо важное значение имеет фтористый кальций как примесь, понижающая точку плавления для различных металлургических процессов; в чистом виде он плавится не особенно легко, а именно — при 1330° , но отличается свойством образовывать с дру-

гями солями легкоплавкие и жидкоплавкие смеси, которому он и обязан своим названием „плавикового шпата“.

Фториды щелочноземельных металлов выделяются, как уже было сказано, среди других галоидных солей своей значительной труднорастворимостью. Прекрасно образованные кубы природного плавикового шпата практически — нерастворимы. Растворимость плавикового шпата настолько мала, что он не растворяется даже в более сильных кислотах, чем плавиковая, по крайней мере, в присутствии воды, которая удерживает выделяющуюся плавиковую кислоту. Если же применять концентрированную серную кислоту, то плавиковый шпат разлагается, так как образующаяся плавиковая кислота при этом удаляется из сферы реакции.

Однако подобно тому, как наряду с природным кварцем (SiO_2) существует и осаждающаяся из водных растворов коллоидная, более или менее студнеобразная модификация кремнекислоты, так и фтористый кальций при осаждении образует опалесцирующий, с трудом улавливаемый на фильтре, студень (гель), а при достаточном разведении раствора он и вообще из него не выпадает, но получается в виде коллоидного раствора, который можно сконцентрировать путем диализа до содержания в нем нескольких процентов фтористого кальция. При продолжительном выпаривании плавиковый шпат также переходит в мелкие кубические кристаллы, но этот процесс протекает медленно и неполно; напротив, при очень медленном образовании, например при постепенном смешивании растворов посредством диффузии, фтористый кальций выделяется непосредственно в кубических кристаллах.

Фтористые стронций и барий очень похожи на фтористый кальций, но только они немного более растворимы. Поэтому они не образуются в виде нестабильной коллоидной модификации и могут, хотя и с трудом, растворяться в водных кислотах.

Пространственное расположение атомов в кристалле плавикового шпата в том виде, как оно устанавливается диаграммой Лауэ, показано на рис. 39. Кружками обозначено положение атомов кальция, а точками — атомов фтора. Как видно из рисунка, атомы кальция расположены в углах и на серединах граней куба; если последний разделить на восемь также кубических ячеек, то атомы фтора займут их центры.

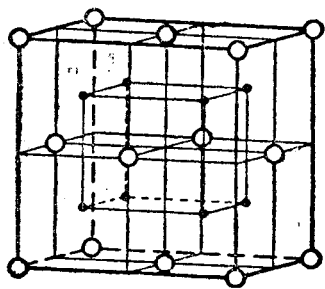
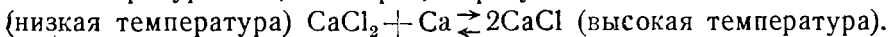


Рис. 39. Строение плавикового шпата.

Цианиды и роданиды щелочных земель являются легко растворимыми солями и не имеют особо характерных свойств.

Субгалоидные соединения щелочноземельных металлов. Кроме галоидных соединений двухвалентных щелочноземельных металлов известны еще их субгалоидные соединения, в которых щелочноземельные металлы являются повидимому одновалентными и из которых в особенности исследованы соединения CaCl , CaJ , CaF и BaCl . Эти субгалоидные соединения при обыкновенной температуре нестабильны и легко распадаются на свободный металл и на нормальную галоидную соль, в то время как при высокой температуре они, наоборот, образуются из этих составных частей:



Однако, при быстром охлаждении расплавленной смеси, содержащей субгалоидные соединения, последние можно заставить как бы „перескочить“ через область быстрого превращения, так что они получают тогда (мета) стабильными также и при комнатной температуре (Wöhler и Rodewald, Z. anorg.

CaSO₄·2H₂O; гипс;
 8 Na₂SO₄·MgSO₄; вантгоффит;
 3 K₂SO₄·Na₂SO₄; глазерит;
 MgSO₄·H₂O; кизерит;
 MgSO₄·6H₂O; гексагидрат;
 MgSO₄·7H₂O; рейнгардит;
 K₂SO₄·CaSO₄·2H₂O;
 полигалит.

K₂SO₄·MgSO₄·4H₂O; леонит;
 Na₂SO₄·MgSO₄·2½H₂O; левеит;
 KCl·MgSO₄·3H₂O; кайнит;
 K₂SO₄·2MgSO₄; лангбейнит;
 K₂SO₄·MgSO₄·6H₂O; шёнит;
 Na₂SO₄·MgSO₄·4H₂O; астраханит;
 Na₂SO₄·CaSO₄; глауберит;
 K₂SO₄·CaSO₄·H₂O; сингенит.

Каждый из этих гидратов и двойных солей имеет свою область устойчивого существования (стр. 189, 236), которая ограничена максимальной температурой, однако изменяется также и от присутствия посторонних солей. Так, например, верхняя граница определяется следующими температурами:

	глауберит	шёнит	астраханит	леонит	кайнит
в отсутствии NaCl:	32,5°	47,5°	71°	89°	85°
в присутствии NaCl:	18°	26°	59°	61,5°	83°

Гораздо сложнее становятся соотношения распада и кристаллизации в присутствии нескольких посторонних солей; данная Вант Гоффом (Ver. Berl. Akad. [1904] 518) схема (рис. 40 стр. 225) показывает, например, как происходит при 83° в отсутствии солей кальция, но в присутствии насыщенного раствора NaCl, кристаллизация раствора, содержащего ионы „отбросовых“ солей.

Стрелки на схеме (рис. 40) обозначают направление кристаллизации; так, например, они указывают, что из соответственной смеси сначала кристаллизуется Na₂SO₄, затем вантгоффит, затем левеит, после него кизерит и, наконец, MgCl₂·6H₂O, после чего (кружок на схеме) кристаллизация заканчивается. Цифрами обозначены давления пара растворов при прекращении или соответственно в начале выделения тех видов кристаллических соединений, в углах которых стоят эти цифры. Эти давления пара соответствуют такому состоянию раствора, при котором он, согласно правилу фаз, не обладает степенями свободы (см. стр. 189) и при котором изменение хотя бы одного из внешних условий вызовет уже исчезновение одного из кристаллических соединений, а именно, одного из тех двух или трех соединений, области существования которых соприкасаются в данном углу. Наконец, взаимное расположение полей показывает, какие соли могут совместно выпадать на дно; это — те соли, поля которых соприкасаются. Существовать в присутствии друг друга могут, например, кизерит и лангбейнит, но не кизерит, лангбейнит и вантгоффит.

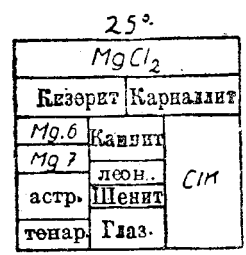


Рис. 41.

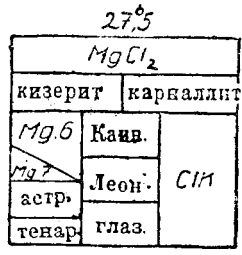


Рис. 42.

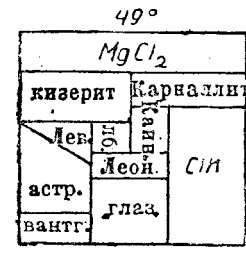


Рис. 43.

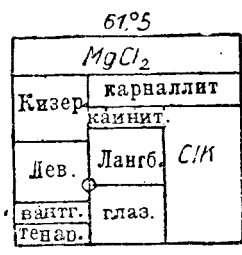


Рис. 44.

Процесс кристаллизации при различных температурах. При более низких температурах не способен существовать. Зато при двойные соли; при 61,5°, например, существует вантгоффит, который при более низких температурах уже распадается.

Хлористый магний, как оказывается, выкристаллизовывается из маточных рассолов в последнюю очередь.

Получение других галоидных солей двухвалентных металлов производится по обычным общим методам (см. стр. 193), однако следует отметить, что те из них, у которых соединения двухвалентного ряда особенно склонны к окислению, удобнее получать посредством восстановления соединений высших степеней окисления. Сюда прежде всего относятся галоидные соединения металлов группы хрома (Cr, Mo, W и близкого к ним V), а в некоторых отношениях также и металлов группы платины. Хотя хлористый хром и можно получить по мокрому способу, путем растворения металлического хрома в HCl, но большею частью для этой цели восстанавливают раствор соединений трехвалентного хрома водородом *in statu nascendi* (цинком и соляной кислотой), или это восстановление производят путем электролиза, применяя свинцовые катоды (В. Траубе). По сухому методу все эти низшие галоидные соли получают нагреванием высоковалентных соединений до температуры выше их точки разложения; это нагревание производят или непосредственно (Mo, Pt) или в токе водорода (V, Cr, W, Sm); иногда для той же цели нагревают металл в токе газообразного галоидоводорода (Fe, Cr), причем образующийся вместе с галоидным соединением водород препятствует окислению его до более высокой степени. Так как галоидные соли двухвалентных металлов нередко сублимируются при сравнительно невысоких температурах, то это обстоятельство допускает одновременное отделение их и очищение от примеси металла или галоидного соединения высшей степени окисления. Применяемую при этом температуру, конечно, изменяют в зависимости от свойств очищаемого материала. График, изображающий области существования хлористых платины и иридия (см. стр. 198) показывает, в какой малой степени можно предвидеть величину температуры разложения. Если вести работу в токе постороннего индифферентного газа, например CO₂, то для получения галоидных соединений уже достаточно температуры, при которой давление галоида будет ниже атмосферного давления, так как выделяющийся галоид, даже в том случае, если его давление — незначительно, увлекается током газа и должен поэтому для восстановления равновесия реакции образовываться вновь.

Для иллюстрации различия температур распада приведем несколько примеров: MnCl₄, PbCl₄, FeJ₃ и CuCl₂ распадаются уже при комнатной температуре; PtJ₄ переходит в двухвалентное соединения при температуре немного более высокой, чем комнатная температура, PtBr₄ — несколько выше 100°, а PtCl₄ — при температуре плавления олова; чтобы получить из VCl₄ соединения двухвалентного металла, VCl₂, необходимо уже пропускать VCl₄ в смеси с водородом через раскаленную трубку.

Свойства. Влияние нагревания. В некоторых случаях галоидные соли двухвалентных металлов могут и дальше отщеплять галоид. При этом медные соли переходят в соединения одновалентной меди. Процесс $\text{CuCl}_2 \rightarrow \text{CuCl} + \text{Cl}$ протекает при температуре красного каления, разложение бромида меди — уже при несколько более низкой температуре, а иодид и цианид меди — разлагаются уже при комнатной температуре (роданид при этом еще некоторое время остается устойчивым). Если к раствору окисной соли меди добавить иодистого калия, то в осадок выпадает закисная ее соль, которая впрочем с выделившимся иодом образует полииодид. Так как эта реакция $\text{CuJ}_2 \rightarrow \text{CuJ} + \text{J}$ протекает в растворе, то она может — поскольку иод не удаляется, — протекать также и в **р о т и в о - п о л о ж н о м** направлении; поэтому она протекает не совсем количественно. Наоборот, при перемешивании чистой, находящейся в избытке CuJ с небольшим количеством иода, получается зеленовато-голубой раствор, который не содержит свободного иода, но в котором находятся ионы Cu⁺. Цианид ртути при нагревании тотчас же распадается на свобод-

ный металл и циан, минуя при этом одновалентную степень окисления. Роданид ртути, $Hg(CNS)_2$, при нагревании чрезвычайно сильно вспучивается („фараоновы змеи“), выделяя при этом сернистую ртуть, сернистый углерод и „меллон“, $N_3(C_3N_3)_3$.

Те галоидные соли двухвалентных металлов, которые не распадаются с отщеплением галоида, плавятся при температуре в несколько сот градусов, причем точки плавления иодистых соединений здесь — наиболее низки. Многие из этих соединений кипят без разложения, и при этом опять-таки легче всего — иодиды; однако существуют и исключения, например — для ртути. Некоторые из них сублимируются, не разлагаясь, и предварительно не плавясь, как, например соединения никкеля, железа, молибдена и ванадия.

Приведем в качестве примера точки плавления и кипения следующих соединений:

	Цинк				Олово	
	F	Cl	Br	J	Cl	J
Точка плавления	734	262	394	446°	250	246°
Точка кипения	—	730	650°	—	606	295°
	Кадмий			Ртуть		
	F	Cl	Br	J	Cl	J
Точка плавления	520	563	580	404°	277	235 255°
Точка кипения	1200	964	860	713°	302	318,5 351°

Аллотропия среди галоидных солей этой группы до сих пор обнаружена лишь в немногих случаях; особенно замечательный случай в этом отношении представляет собой иодид ртути (иодная ртуть). Последний при выпадении из водных растворов имеет желтый цвет, который немедленно затем переходит в красный. Если же эту красную модификацию нагревать в сухом состоянии, то при 126° она опять превращается в нестабильную форму; при охлаждении последняя при точно той же самой температуре снова переходит в красную модификацию. Хотя и удается удержать желтый иодид в метастабильном состоянии и при более низкой температуре, например, очень быстро охлаждая его пары, но достаточно немного его растереть или подвергнуть действию света, чтобы началось его превращение в красную модификацию, которое тогда совершается очень быстро. Третья его модификация получается при почти мгновенном охлаждении его паров при пониженном давлении. При этом выделяется бесцветная снегообразная масса, переходящая в течение немногих секунд в красную модификацию. — Другой случай аллотропии мы наблюдаем у черного безводного иодида кобальта, который при выпаривании в вакууме переходит в некоторой части в охряно-желтый сублимат постоянного состава и при растворении в воде образует бесцветный раствор.

Способность к окислению. Галоидные соединения двухвалентных хрома, ванадия и вольфрама имеют настолько большую склонность переходить обратно в соединения более высокой степени окисления, что их подкисленные водные растворы самопроизвольно выделяют водород (см стр. 118). Средство к положительным зарядам у Cr⁺ больше, чем у атома H; поэтому он отнимает заряд у H⁺-иона, переводя последний в атом. Этот процесс для закисных солей ванадия протекает так энергично, что их нельзя даже временно получить из металлического ванадия и соляной кислоты, так как при попытке это сделать немедленно образуются соли трехвалентного ванадия; однако приготовленную сухим путем закисную соль ванадия можно растворить в воде и такой раствор может, по крайней мере в течение некоторого времени, существовать в таком

виде; из этого раствора непрерывно происходит выделение водорода, которое, если в этот раствор опустить платиновую пластинку, принимает весьма бурный характер. Галоидные закисные соединения самария, подобно субгалоидным солям щелочноземельных металлов, настолько неустойчивы, что их нельзя даже временно молочить в водном растворе. С упомянутым выше переходом связано также и изменение окраски: синие растворы закисных соединений хрома и фиолетовые — ванадия переходят в зеленые, а коричневые растворы закисных солей самария обесцвечиваются от действия воды. Что такие соединения низших степеней окисления вообще обладают сильным восстанавливающим действием, — ясно само собой; хлористый хром является одним из наиболее сильных неорганических восстанавливающих средств, а хлористый ванадий обесцвечивает красящие вещества, например, индиго или лакмус.

Объем. Сокращение объема, происходящее при образовании этих солей из металлов и галоидов, выраженное в процентах, во многих случаях сохраняет постоянную величину для соединений с одним и тем же металлом, но сильно изменяется для различных металлов при одном и том же галоиде (Erdmann, Helv. 7, 298 [1924]), как это видно из следующей таблицы:

	Mn	Fe	Ni	Co	Zn	Cd	Hg
Cl ₂	20,1	23,8	26,2	29,2	14,3	22,8	16,2
J ₂	20,5	23,9	26,0	29,0	15,5	20,5	12,8
Br ₂	19,7	23,0	25,6	28,6	13,3	20,4	12,4

Такая правильность наблюдается, естественно, только тогда, если кристаллические решетки соединений близки между собой. Из таблиц можно видеть, что она нарушается уже для галоидных соединений ртути. Это явление находится в связи с тем, что атомные объемы этих металлов по сравнению с атомными объемами галоидов настолько незначительны, что сжатие происходит, главным образом, за счет последних. Обратное соотношение мы наблюдали для щелочных галоидных соединений (см. стр. 207), где приблизительное постоянство сжатия наблюдается при сравнении соединений с одинаковым анионом, в последнем случае преобладающее значение имеет объем металла. Для тех соединений галоидов с металлами, у которых объемы металлов имеют среднюю величину (щелочно-земельные металлы, свинец, олово), сжатие, соответственно сказанному, не подчиняется в этом отношении никакой правильности, так как влияние обоих упомянутых факторов взаимно друг на друга налагаются. Напротив, очень близки друг к другу величины сжатия при образовании гексааммикатов солей, величина которых зависит от аниона, в связи с тем, что в этом случае преобладает по своему размеру — катион. Из сказанного следует, что сжатие, происходящее при присоединении аммиака, будет тем большим, чем менее значительным оно было при образовании соли, не содержащей аммиака, так как только путем такого выравнивания может получиться в конечном итоге равномерное полное сжатие для всех соединений этого класса.

Строение и величина молекул. Величина молекул галоидных солей двухвалентных металлов в парах и растворах этих соединений соответствует их простой формуле. Мы дальше увидим, что у галоидных соединений трехвалентных металлов склонность к полимеризации больше, чем — у двухвалентных. Только для SnCl₂ плотность паров оказалась при низкой температуре несколько выше нормальной, но для соединений молибдена величина плотности паров указывает на сильную полимеризацию. Соединения молибдена, равно как и соединения вольфрама и тантала, тримолекулярны: Mo₃O₉, Mo₃Br₉, Mo₃J₉, что доказывается также формулами продуктов, получающихся при реакциях их взаимодействия, а также их трудной растворимостью в воде, их умеренной окисляемостью и их трудной летучестью.

Молекулярный вес галоидных солей двухвалентных металлов, измеренный путем определения повышения точки кипения их растворов (в хинолине) или точки замерзания (в уретане), также оказался нормальным. Однако, если в качестве растворителя пользоваться кипящим хлоридом висмута, то получаются другие результаты; так, например, оказалось, что хлористый кадмий при этих условиях — мономолекулярен, а хлористый магний, мономолекулярный в растворе уретана, является здесь тримолекулярным. Что степень полимеризации сильнее всего

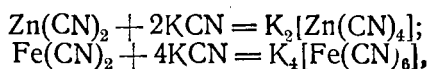
зависит от природы растворителя, является широко распространенным наблюдением, и поэтому из найденной в растворе величины молекулы нельзя делать заключения об ее величине в кристалле или о величине молекулы данного вещества в расплавленном виде; она может оказаться в этих условиях состоящей из нескольких молекул, соединенных в группы; еще в меньшей степени достоверны такого рода заключения, сделанные на основании значений, полученных путем измерения плотности пара, так как группировка молекулы вещества при переходе его в парообразное состояние очень часто изменяется.

Таким образом, многое говорит за то, что по крайней мере некоторые из обсуждаемых здесь галоидных солей построены таким образом, что в них две или три отдельные молекулы соединены в большие структурные образования, и что такие группы встречаются не только в кристаллах, но содержатся также и в ионах. Для цинковых солей, например такое заключение может быть сделано на основании содержания в них воды; соединения с точно установленным составом $ZnCl_2 \cdot 1,5 H_2O$ и $ZnCl_2 \cdot 2,5 H_2O$ имеют по меньшей мере удвоенную формулу $Zn_2Cl_4 \cdot 3H_2O$ и $Zn_2Cl_4 \cdot 5H_2O$. Равным образом и для наиболее важного гидрата хлористого цинка $ZnCl_2 \cdot 3H_2O$ правильнее было бы принять его удвоенную формулу, так как тогда он оказался бы, как и большинство встречающихся в этой группе гидратов—гексагидратом. Если моно-и димолекулярные соединения отличаются неодинаковым цветом, то о полимеризации можно судить и по изменению цвета. Такой случай мы имеем для галоидных соединений меди. Безводный хлорид меди (2) — коричнево-желтого цвета, а очень сильно разбавленный водный раствор — синий; в лажный хлорид меди (2) $CuCl_2 \cdot 2 H_2O$, равно как и его концентрированный раствор — зеленого цвета и становится при добавлении крепкой соляной кислоты опять коричневым. Этот зеленый цвет раньше рассматривали как смешанный, получающийся из коричнево-желтого цвета безводной соли и синего цвета соли, содержащей воду, но такое объяснение — неправильно, поскольку твердая совершенно сухая соль $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ уже сама по себе — светлосинего цвета. Кольшюттеру (Ber. 37, 1160 [1904] удалось показать, что в крепком солянокислом коричневого цвета растворе $CuCl_2$, смешанном с бесцветным раствором другой галоидной соли, медь переходит при электролизе к аноду, следовательно, медь содержится в анионе; это было бы трудно объяснить иначе, как тем, что этот раствор содержит такие анионы, как $[CuCl_4]'$ и что хлорид меди представляет собой, таким образом, медную соль этого аниона, $[CuCl_4] Cu$. Однако эти комплексные анионы с возрастом разведения раствора распадаются, образуя синие (гидратизованные) ионы Cu^{++} и анионы $[CuCl_4]'$ $\rightleftharpoons Cu^{++} + 4Cl'$, и вновь образуются при концентрировании раствора или при прибавлении к нему ионов Cl' . Вероятно, многие галоидные соединения этой группы ведут себя аналогично, а некоторые из них имеют даже сильную склонность к самопроизвольному образованию комплексов. Определеннее всего это доказано для иодистого кадмия путем исследования его электропроводности. Последняя в концентрированных растворах (которые, следовательно, содержат наибольшее число комплексных ионов) — чрезвычайно мала; с разведением же раствора электропроводность возрастает сильнее, чем этого можно было бы ожидать по норме в соответствии с происходящим при этом распадом комплекса. При децинормальной крепости раствора она достигает только $\frac{1}{5}$ той величины, которую следовало бы ожидать из сравнения с другими аналогичными солями; здесь, следовательно, еще не диссоциировано 80% иодида. Также и для иодида цинка еще заметны признаки такой полимеризации; при переходе же к бромидам и, в особенности, к хлори-

дам, полимеризация все более и более уменьшается. Гальваническая цепь скадмиевыми электродами, с находящимися между ними раствором дионида кадмия и эквимолекулярным раствором хлористого кадмия, обнаруживает электродвижущую силу, которая соответствует соотношению концентраций ионов кадмия у электродов, 1: 3,6. В этом случае, впрочем, можно показать, что меньшую роль играют ионы $[CdJ_4]''$, чем ионы $[CdJ_3]'$.

Двойные галоидные соединения. Такие автокомплексные галоидные соединения являются следовательно солями, содержащими катион того же самого элемента, который образует и центральный атом аниона: $[CdJ_3]_2Cd$; $[CuCl_4]Cu$. Но, конечно, катион в них может быть замещен и другими металлами: $[CdJ_3]Na$; $[CuCl_4]K_2$. Подобные соли, которые можно обозначить — двойными галоидными соединениями — так как они получаются из $CdJ_2 + NaJ$; $CuCl_2 + 2KCl$, — встречаются в большом количестве и во всевозможных видоизменениях. Их растворы еще содержат комплексные ионы, однако значительная часть последних уже распадается при растворении, так что они часто обнаруживают реакции на металлический ион. Нам придется еще подробнее остановиться на этих соединениях при обсуждении аналогичных соединений трехвалентных металлов.

Двойные цианиды. Сильно комплексными из этой группы, т. е. такими, которые обнаруживают незначительное количество свободных металлических ионов, являются, главным образом, двойные цианиды. Они часто уже не обнаруживают целого ряда реакций на металлические ионы, ибо эти ионы содержатся в растворе в слишком недостаточном количестве для того, чтобы произведение растворимости реактива могло бы быть при этом превзойдено. Это, например, имеет место в отношении двойных цианидов цинка, никкеля, кобальта, марганца, кадмия и — прежде всего — железа. Если в растворы солей этих металлов добавить цианистого калия, то сначала образуются недостаточно определенные аморфные осадки цианидов, плохая растворимость и аморфная структура которых уже тем самым указывает на их полимеризацию. Однако эти осадки очень легко растворяются в избыткеосаждающего их агента:



образуя соединения, в которых тяжелый металл в большей или меньшей степени утрачивает способность обнаруживать обычные характерные для него реакции. Так, например, из раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ не удастся заставить выпасть в осадок $Fe(OH)_2$ действием едкого натра (OH' -ионы) или осадить сернистое железо при действии сернистого аммония. Однако другие двойные цианиды дают полностью осадки при действии сернистого аммония, так как они несколько менее сильно комплексны, т. е. содержат немного большее количество свободных металлических ионов. Ведь для этого необходимо только, чтобы наличное количество свободных металлических ионов едва лишь превышало бы то, которое точно соответствует произведению растворимости сульфида; это небольшое количество должно будет все время пополняться путем распада комплекса, благодаря нарушению равновесия, в результате выпадения осадка, осадок будет опять выпадать и, таким образом, весь комплекс окажется, наконец, разрушенным, так что реакция в конечном итоге протечет так, как будто комплекса совсем и не существовало. Если же концентрация свободных металлических ионов хотя бы на самую незначительную величину не достигает той, которая необходима для достижения произведения растворимости осадка, то последний вообще не выпадает, и данный реактив не

даст никаких указаний на присутствие свободных ионов металла. На практике поэтому реакция в данном случае или протекает полностью или совсем не обнаруживается. Произойдет ли реакция или нет, зависит в данном случае от величины произведения растворимости того соединения, которое желают получить, а также от степени комплексности, так как—ясно, что очень сильно комплексное соединение не может образовывать хотя бы очень трудно растворимых осадков, из входящих в его комплекс отдельных ионов, между тем как менее сильное комплексное соединение, раствор которого уже содержит довольно значительное количество этих ионов, может образовывать даже и такие осадки, которые—не очень трудно растворимы; в последнем случае в растворе имеется достаточное количество свободных ионов. Формально различают комплексные соединения от двойных соединений в том смысле что двойными соединениями называют соединения, степень комплексности которых настолько мала, что они явственно обнаруживают еще большинство реакций их отдельных составных частей. Однако строгой границы здесь провести нельзя, так как существуют всевозможные градации в степени комплексности, и переход от одних соединений к другим в этом отношении совершается постепенно.

Иногда комплексный характер соединения замечен уже по цвету, который отличается от цвета составляющих его ионов. Так, $Mn(CN)_2$ в присутствии большого избытка KCN образует соединение формулы $K_4Mn(CN)_6$, которое отличается великолепным темносиним цветом. Однако это комплексное соединение в этой форме существует только в твердом виде; уже при растворении в воде оно изменяется, так как раствор получается почти бесцветный, лишь слегка желтоватый. Этот раствор содержит свободный цианистый калий, который благодаря своей щелочной реакции окисляет на воздухе вскоре двухвалентный марганец, переводя его в более высокую степень окисления.—Довольно слабо комплексным в растворе является также соединение $K_2[Ni(CN)_4]$, оно хотя и не осаждается едким натром, но все-таки при одновременном окислении его, например, бромной водой, может выделять в осадок $Ni(OH)_2$; его раствор разлагается также при действии $(NH_4)_2S$. Наиболее известной и вместе с тем наиболее сильно комплексной солью этой группы является железистосинеродистый калий, гексацианоферр(2)ат калия, $K_4[Fe(CN)_6]$, который, как мы упоминали, не осаждается ни OH^- -ионами, ни действием $(NH_4)_2S$. Даже кислоты не разлагают этого комплекса, но при их действии получается устойчивая, в твердом состоянии окрашенная в белый цвет кислота $H_4Fe(CN)_6$, которая выпадает в присутствии эфира из солянокислого раствора желтой кровяной соли в виде двойного соединения с 2 молекулами эфира и при стоянии в вакууме теряет этот эфир. $H_4Fe(CN)_6$ легко окисляется на воздухе.

Желтая кровяная соль $K_4[Fe(CN)_6]$ получается, как и все другие соли этой группы, если осадок цианида, образующийся при добавлении небольшого количества цианистого калия к раствору какой-нибудь закисной соли железа, растворить в избытке цианистого калия. В прежнее время эту соль получали путем прокаливания азотосодержащих отходов животного происхождения (как, например, рогов, крови, обрезков кожи), с поташом и железными стружками без доступа воздуха и путем последующего выщелачивания водой („красная соль“). Кроме того ее изготовляют из так называемой газоочистительной массы, состоящей из известки и гидроксида железа (2), в этой массе образуются при ее употреблении комплексные цианиды железа. Эти последние извлекаются путем вываривания отработанной массы с известковым молоком; при этом гексацианоферр(2)ат кальция или железистосинеродистый кальций

переходит в раствор, который затем обрабатывается KCl; при этом образуется труднорастворимая соль состава $K_2Ca[Fe(CN)_6]$, наконец, последнюю кипячением с K_2CO_3 переводят в $K_4[Fe(CN)_6]$. Гексацианоферр(2)ат калия (железистосинеродистый калий) образует большие светложелтые кристаллы, которые при прокаливании, выделяя азот, разлагаются на KCN, уголь и железо. Его раствор, даже очень сильно разбавленный, с солями меди образует объемистый бурый осадок гексацианоферр(2)ата меди (железистосинеродистоводородной меди), коллоидный характер которого был использован для изготовления полупроницаемых пленок для исследований осмотических явлений; эти пленки получали или приводя в непосредственное соприкосновение растворы $CuSO_4$ и $K_4[Fe(CN)_6]$, при чем они образовывались путем диффузии и оказывались, разумеется, крайне непрочными; или же глиняный пористый сосуд, наполненный раствором $K_4[Fe(CN)_6]$ помещали в другой сосуд с раствором $CuSO_4$; стенка пористого сосуда, становясь в последнем случае носителем пленки, делала эту пленку более прочной. С другими свойствами комплексного иона $[Fe(CN)_6]^{4-}$ мы подробнее познакомимся при обсуждении комплексного иона $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

Двойные хлориды, бромиды и иодиды двухвалентных металлов в большинстве случаев — не сильно комплексны; многие из них в большей или меньшей степени распадаются на свои компоненты уже при перекристаллизации из чистой воды, как это мы видели для карналлита, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (см. стр. 225), который вообще во многих отношениях может служить образцом для этого класса соединений. Другие из них устойчивы также и в водных растворах, и присутствие их может быть установлено, между прочим, по их окраске. Так, темнокоричневый концентрированный раствор бромистого меди при добавлении к нему ионов брома (HBr, бромидов щелочных металлов — лучше всего LiBr) окрашивается в красивый пурпурокрасный цвет; при его последующем выпаривании получается комплексное соединение, например $Li_2(CuBr_4) \cdot 6H_2O$. Литиевое соединение $Li(CuCl_4) \cdot 2H_2O$ — гранатовокрасное, но его раствор окрашен в цвета от зеленого до синего цвета. Калийное соединение $K_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$ является, однако, определенно менее прочным комплексом, так оно уже в твердом состоянии — синезеленого цвета, в то время как безводная соль $KCuCl_3$, кристаллизуется в коричневых иглах (цвет безводной $CuCl_2$). Состав этих двойных галоидных солей — очень разнообразен; в качестве примера приведем сводку двойных бромидов цинка.

Цезий	Калий	Натрий	Аммоний
—	$KZnBr_2 \cdot 2H_2O$	$NaZnBr_2 \cdot H_2O$	$(NH_4)_2ZnBr_4 \cdot aq$
Cs_2ZnBr_4	$K_2ZnBr_4 \cdot 2H_2O$	$Na_2ZnBr_4 \cdot 5H_2O$	$(NH_4)_2ZnBr_4$
Cs_3ZnBr_5	—	—	$(NH_4)_3ZnBr_5 \cdot H_2O$

Типы галоидных солей, образуемых различными тяжелыми металлами — далеко не одинаковы; так, например, бромид кобальта имеет крайне слабо выраженную склонность к образованию двойных солей; это как будто не вызывается никакой особой причиной. Более сильно комплексными являются иногда двойные фториды. Это обнаруживается уже из того, что трудно растворимые фториды металлов часто растворяются легче во фтористоводородной кислоте, чем — в чистой воде, так как в первой образуются комплексные металлофтористоводородные кислоты. Вообще увеличение растворимости при прибавлении постороннего вещества с одинаковыми ионами всегда указывает на образование комплекса; ведь если бы оба растворенных вещества не вступали бы между собой в реакцию, то величина произведения ионов должно была бы увеличиться, а это благоприятствует выпадению осадка.

Поведение в растворах. Диссоциация. Гидролиз. Вещества с сильной склонностью к образованию ионов большей частью — малорастворимы в органических растворителях; поэтому то обстоятельство, что галоидные соединения двухвалентных тяжелых металлов имеют способность в значительной степени растворяться в спирте и даже в эфире, в кетонах, нитрилах, в уретане и других органических растворителях (во всяком случае только в безводном состоянии, — не в виде гидратов, и нередко с образованием комплекса с растворителем), — уже указывает на их склонность к ассоциации (см. стр. 230). Это, в первую очередь, относится к классу наименее диссоциирующих солей, к галоидным солям ртути, которые к тому же всегда кристаллизуются без кристаллизационной воды. В то время как при комнатной температуре хлорид ртути (2) растворяется приблизительно в 15 частях воды, он растворяется в 4 частях спирта и даже в 3 частях эфира; он растворяется даже в бензоле. Подобным же образом ведет себя и бромид ртути; наиболее ярко указанное свойство выражено у иодида, который хотя и мало растворим в этиловом спирте, но уже очень сильно растворяется в горячем амилловом спирте и образует растворы с многими органическими растворителями, при чем замечательно, что эти растворы — безцветны, в то время как сам иодид ртути (2) красного цвета. Он растворяется впрочем также в жидких NH_3 , SO_2 , SOCl_2 , SO_2Cl_2 , и во всех этих растворителях, включая и органические, величина его молекулы, как равно и молекул других металлических галоидных соединений, оказывается нормальной. В расплавленных галоидных металлических солях в значительном количестве содержатся свободные ионы металлов; в расплавленном виде эти соли являются поэтому хорошими электролитами и при действии тока выделяют металл на катоде.

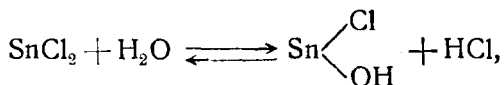
От слабой способности к диссоциации, находящейся в связи с автокомплексобразованием, следует отличать слабо выраженную склонность к диссоциации некомплексных солей. Для соединения типа $[\text{CuCl}_4]\text{Cu}$ понятно, что половина ионов меди не диссоциирует. Но еще в гораздо меньшей степени способность диссоциации обнаруживается в водных растворах иодистого кадмия и главным образом ртутных солей, растворимость которых в ряду хлорид \rightarrow бромид \rightarrow роданид \rightarrow иодид \rightarrow цианид убывает настолько быстро, что соединения, стоящие на последних местах этого ряда, вообще уже не обнаруживают большинства реакций на ионы Hg^{++} . Так, например, цианид, обладающий в растворе лишь крайне ничтожной электропроводностью больше уже не осаждается ионами OH' или J' , но разлагается при действии на него H_2S , так как растворимость HgS — необыкновенно мала. Но даже при работе с несколько более диссоциированным хлоридом ртути все-таки наблюдаются затруднения, выражающиеся в том, что при его осаждении эквивалентными количествами, это осаждение уже не проходит количественно. Реакция $\text{HgCl}_2 + 2\text{KOH} \rightleftharpoons \text{HgO} + 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$, например, имеет уже заметную склонность протекать и в обратном направлении, и получающиеся при этом из HgO ионы Hg^{++} вновь соединяются с ионами Cl' , образуя плохо диссоциирующую сулему HgCl_2 . Чем больше склонность галоидных ионов соединяться со ртутью, тем меньше будет количество их при равновесии. Если встряхивать нормальные растворы галоидных соединений калия с избытком окиси ртути, то получается свободный KOH , а именно при применении:

	KCl	KBr	KCNS	KJ
в количестве:	0,24	6,36	8,73	76,0%

Поэтому то Hg^{++} -ионы и растворяют труднорастворимые хлориды, как, например, хлористое серебро: они отнимают из раствора столько ионов Cl' , что последние должны все время образовываться вновь, и этим пере-

водят хлорид серебра в раствор. Благодаря этому в качественном анализе при необходимости обнаружить ионы серебра в присутствии иона Hg^{++} , например в растворе $Hg(NO_3)_2$, легко возникают затруднения: $AgCl$ при этих обстоятельствах перестает выделяться от прибавления HCl . Окисный ион ртути повышает растворимость такого рода трудно растворимых хлоридов, подобно тому, как это делают водородные ионы сильной кислоты в отношении солей слабых кислот; в борьбе за ион Cl' , ион Hg^{++} в этом случае оказывается более сильным. Поэтому также и трудно растворимые окисные ртутные соли, как например, фосфат или арсенат способные все-таки еще выделять Hg^{++} -ионы в растворе, растворяются в растворах $NaCl$ или KCl : здесь ионы Hg^{++} улавливаются ионами Cl' и должны поэтому постоянно образовываться вновь из нерастворенной соли. По той же причине сама сулема $HgCl_2$ не подвергается действию кипящей серной кислоты и не выделяет при этом HCl ; дело в том, что HCl может непрерывно образовываться только в том случае, если присутствует столь большое количество ионов Cl' , что будет превзойдено произведение растворимости для HCl , и тогда HCl будет выделяться в газообразном состоянии. — Еще в большей мере, чем для $HgCl_2$, сказанное приложимо и к цианиду ртути (2) $Hg(CN)_2$, который диссоциирован еще гораздо меньше.

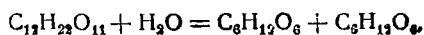
Фторид ртути по своим свойствам отличается от остальных галоидных солей ртути; он в большей степени диссоциирован в растворах и особенно сильно расщеплен гидролитически, приближаясь, таким образом, в этом отношении к не содержащим галоида солям двухвалентной ртути (сульфату, нитрату). У хлорида гидролитическое расщепление еще можно обнаружить по покраснению лакмуса, но, например, с метилоранжем, гидролиза уже обнаружить не удастся: степень гидролиза — очень невелика; у бромида и иодида степень гидролиза еще меньше. Напротив, у галоидных солей всех остальных двухвалентных металлов этой группы гидролитическое расщепление можно обнаружить во всех случаях, и для олова оно достигает такой степени, что основная соль олова выпадает уже в твердом виде. В небольшом количестве воды $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ дает еще прозрачные растворы, но при увеличении разбавления образуется осадок, который при добавлении кислоты растворяется вновь, при новом разбавлении выпадает опять и т. д. Здесь образуется равновесное состояние:



которое в отношении $SnCl_2$ сдвигается тем больше влево, чем больше воды содержится в системе.

Для галоидных солей остальных двухвалентных металлов гидролиз не вызывает выпадения их основных солей, но останавливается раньше. Степень гидролиза, который качественно обнаруживается по кислой реакции раствора, можно измерить и количественно путем определения содержания находящейся в растворе кислоты (определением концентрации водородных ионов). Для этого пользуются, между прочим, следующими методами:

1. Инверсия тростникового сахара. Тростниковый сахар, $C_{12}H_{22}O_{11}$, вращает в растворах плоскость поляризации света вправо, на угол, величина которого — почти точно пропорциональна концентрации сахара. Под каталитическим действием ионов H^+ (а также и ионов OH') сахар гидролитически расщепляется на правовращающую декстрозу (глюкозу) и левовращающую левулозу (фруктозу) по уравнению:



при чем равнодействующая вращения перемещается влево и раствор при достаточной степени гидролитического расщепления сахара становится левовращающим, так как левулеза вращает влево сильнее, чем декстроза—вправо. Так как скорость расщепления здесь почти пропорциональна количеству активных ионов H^+ , то можно, измерив ее, определить по крайней мере относительную концентрацию ионов H^+ , т. е. их концентрацию по сравнению с таковой в какой-нибудь жидкости, взятой для сравнения.

2. Омыление сложных эфиров. Омыление сложных эфиров протекает, например по уравнению:



также с той скоростью, которая, при прочих равных условиях, приблизительно пропорциональна концентрации H^+ -ионов (или $(OH)^-$ ионов). Если поэтому смешать испытуемый раствор с каким-нибудь сложным эфиром, то постепенно будет образовываться свободная кислота, количество которой можно определять путем титрования щелочью. Еще удобнее подобрать такой сложный эфир, кислота которого в свободном виде неустойчива и разлагается с выделением газа; это происходит, например, с диазоуксусным сложным эфиром, $N_2=CH \cdot COOC_2H_5$, свободная кислота которого при ее образовании распадается с выделением азота; количество последнего измеряют в эвдиометре.

Пользуясь принципами учения о химическом равновесии, можно из такого рода измерений вычислить не только относительную, но и абсолютную величину гидролиза; подробное изложение методов такого вычисления читатель найдет в руководствах по физической химии. Упомянем здесь только, в качестве примера, что степень гидролитического расщепления $\frac{1}{100}$ нормального раствора $ZnCl_2$ при комнатной температуре равняется около 0,09%, а для $\frac{1}{333}$ нормального раствора — при тех же условиях — 0,12%. Таким образом гидролиз, как и следовало ожидать, возрастает с разведением, т. е. с количеством присутствующей воды, и кроме того также и с повышением температуры.

Гидраты. Громадное большинство галоидных солей этой группы кристаллизуется из водных растворов в гидратизированной форме. Исключениями являются только соли ртути (однако фторид содержит 2 молекулы H_2O), иодид кадмия, труднорастворимые в воде соли свинца, нерастворимые галоидные соединения платины и, наконец, пожалуй, еще бромид ртути, который однако при очень низких температурах еще может присоединять воду. Прочность, с которой удерживается вода, — здесь не очень значительна; многие соли, как соли никкеля, а также хлорид меди, уже при нагревании на водяной бане теряют полностью воду, другие — при температуре, немногим выше 100° и только немногие, как, например, соли магния — выше 200° . Все эти соли можно при тщательной работе обезвоживать без разложения, хотя те из них, которые отдают воду только при высокой температуре, выделяют, вследствие происходящего гидролиза, некоторое количество кислоты, и в остатке образуется при этом некоторое количество основной соли. Если этого хотят избежать, то безводные соли готовят путем прокаливания соответственных двойных аммонийных солей; так, например, из соединения NH_4MgCl_2 , которое кристаллизуется в безводном состоянии, при подходящем нагревании улетучивается NH_4Cl , а остается чистый $MgCl_2$. Следует, однако, при этом следить, чтобы содержащие воду газы пламени не приходили в соприкосновение с галоидной солью, так как они также вызывают гидролиз, который при достаточно продолжительном действии может полностью перевести каждую галоидную соль многовалентного металла — в окисел.

В отношении содержания воды в аморфных цианидах нельзя сказать ничего определенного, так как эти разбухшие вещества всегда содержат воду. Кристаллические цианиды содержат максимально 4 молекулы, а труднорастворимые фториды — большей частью 2 молекулы кристаллизационной воды, и только фториды цинка и железа содержат 4 молекулы воды.

Среди хлоридов, бромидов и иодидов выделяются соли молибдена по их незначительному содержанию воды. Хлорид имеет формулу $MoCl_5 + 1H_2O$ или иногда $2H_2O$. Если, однако, принять для него и в гидратизированном состоянии утроенную формулу (сравни стр. 229) то мы должны будем представить эту соль в виде $Mo_3Cl_5 + 3H_2O$ или, соответственно, $+6H_2O$. Равным образом и хлорид меди (2) (оксидной меди) содержит только 2 молекулы кристаллизационной воды. Далее, соли олова, цинка и кадмия содержат, также, конечно, благодаря их

полимеризации, лишь небольшое количество кристаллизационной воды, а именно для солей олова и цинка максимум 2 или 4, а для солей кадмия — 3 или 5 молекул.

Наоборот все остальные галоидные соли, при их кристаллизации в стабильных при комнатной температуре формах, присоединяют обычно 6 молекул воды. У железа, марганца, магния и хрома эти гексагидраты при более высокой температуре отдают сначала две молекулы воды, а затем — еще две и таким образом переходят в тетра- и дигидраты; у никкеля и кобальта гексагидраты непосредственно распадаются с образованием дигидратов, а во многих случаях образуются также и моногидраты. Прочность удержания воды уменьшается от хлоридов к иодидам; последние всегда обезвоживаются всего легче. Тем не менее именно они при низких температурах удерживают наибольшее число молекул воды, а именно девять. Такие нонагидраты известны для иодидов марганца, железа, кобальта, а также для бромида никкеля. Наконец, магний выделяется своей особенной способностью образовывать гидраты; его хлорид в состоянии связывать двенадцать, а бромид и иодид — по десяти молекул воды; при нагревании эти гидраты распадаются всегда ступенчато таким образом, что каждый раз выделяются из соли сразу по две молекулы воды. Однако установить какое-нибудь соотношение между природой металла, входящего в состав соли, и способностью этой соли к гидратации в этой группе, совершенно не удастся; нередко оказывается, — как, например, для бромида никкеля, — что соли, которые особенно богаты кристаллизационной водой, отдают на протяжении небольшого температурного интервала, хотя иногда и ступенчато, но полностью всю содержащуюся в них воду; часто наоборот, более бедные водой соли, как хлористый цинк, способны удерживать ее на протяжении значительно большего температурного интервала.

Ни в какой связи с содержанием кристаллизационной воды не находится явление расплывания солей. Концентрированный раствор хлористого цинка отличается особенно низким давлением пара, более низким, чем обычное давление пара воды в атмосфере; поэтому сухой хлористый цинк поглощает из воздуха влагу, расплываясь при этом; им часто пользуются также как отнимающим влагу и высушивающим средством. Однако это вовсе не доказывает того, что и в его кристаллах вода связана более прочно, чем в кристаллах других солей. В атмосфере, насыщенной водяными парами, расплываются, впрочем, и многие другие соли этого класса; мы обычно не считаем их расплывающимися, так как насыщенность водяными парами комнатного воздуха встречается только, как переходящее явление. Однако между хлористым цинком и, например, хлористым никкелем в этом отношении существует только сравнительно незначительное количественное различие. И расплывающиеся обезвоженные соли могут с успехом применяться в качестве водоотнимающих средств; при этом они не образуют раствора, а переходят в твердый гидрат, но часто склонность у данной соли образовывать гидрат бывает больше, чем у другой соли переходить в раствор, и если чаще всего в качестве водоотнимающих средств пользуются именно расплывающимися веществами, то это зависит от вызванного внешним видом солей предрассудка об интенсивности их водоотнимающего действия.

Установление формулы гидратов чисто аналитическим путем не всегда дает однозначные результаты, так как выветривание или включение маточного рассола иногда достигают столь значительной степени, что ставят даже формулу данного вещества под вопрос. Для этого гораздо лучше пользоваться методом их исследования, основанном на следующих соображениях:

Как известно, правило фаз (см. стр. 189) допускает одну степень свободы для системы, в которой число фаз равняется числу химически различных составных частей + 1. Такой случай имеет место, если какой-нибудь соляной гидрат находится в замкнутом пространстве. При этих условиях $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, например, будет выделять водяной пар до насыщения им замкнутого пространства, в котором он находится, и соответственно останется небольшое количество более бедного водой гидрата, $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Здесь у нас имеются две химически различные составные части (NiCl_2 и H_2O), которые сосуществуют рядом друг с другом в трех фазах ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; пар). Если мы теперь одну остающуюся в системе степень свободы закрепим тем, что будем соблюдать постоянство температуры, то тем самым станут

постоянными и все ее остальные свойства в этой системе, например давление пара. Если последнее сделать длительно повышенным, то исчезнет дигидрат, и образуется гексагидрат; если давление в течение продолжительного времени держать пониженным, то образуется дигидрат, а гексагидрат исчезнет. Однако при незначительном понижении давления, хотя и будет исчезать некоторое количество гексагидрата, но только до тех пор, пока не установится снова необходимое давление, при новом удалении паров образуется несколько большее количество дигидрата, но все-таки еще останется и некоторое количество гексагидрата. Пока в системе еще будет оставаться гексагидрат, будет, таким образом, все время возрастать давление, при отнятии небольшого количества пара, прежние давление пара и только при исчезновении последних следов гексагидрата произойдет длительное понижение давления, которое понизится теперь уже скачкообразно до величины, соответствующей давлению дигидрата. Это новое давление будет опять оставаться постоянным до тех пор, пока в системе не останется только следующий определенный, более бедный водой, гидрат — моногидрат и пока дигидрат не будет разрушен окончательно; тогда произойдет новое скачкообразное понижение давления.

Если, например, будет установлено, что данное вещество при содержании 2,1 молекул воды обнаруживает то же самое давление пара, как и при содержании 6H₂O, то отсюда будет следовать, что никакая степень гидратации между содержанием в 6 и 2,1 молекул воды не соответствует определенному соединению; с другой стороны, те степени гидратации, при которых при их разложении происходит скачкообразное падение давления пара, являются вполне определенными веществами, а не смесями.

Изменение давления пара (p) у хлористого никкеля в связи с изменением состава его гидратов происходит, следовательно, следующим образом (см. рис. 45).

По этому методу Лекер (Lescœur, Ann. Chim. Phys.) в своих многочисленных исследованиях пытался установить существование гидратов многих солей. Следует, однако, отметить, что данный метод иногда дает недостоверные результаты благодаря тому, что при образовании

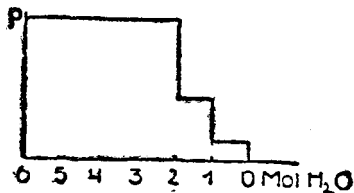


Рис. 45. Давления H₂O гидратов хлористого никкеля.

твердых растворов между двумя гидратами скачки в изменении давления пара становятся несколько сглаженными или, если гидраты в сильной степени смешиваются, образуя твердые растворы, то скачки даже совершенно исчезают; в этом случае мы уже не имеем больше дела с сравнительно небольшим числом определяемых законом постоянных соотношений фаз, сосуществующих одна наряду с другой, но имеем дело с непрерывным рядом бесчисленного количества фаз с крайне ничтожными областями устойчивости. Равным образом при работе по этому методу расплавления, часто не удавалось установить присутствия фаз, индивидуальное существование которых было бесспорно доказано другими соображениями и которые можно было даже получить синтетически.

Аммиакаты. Более закономерные явления, чем при образовании гидратов, обнаруживаются при поглощении аммиака соединениями этого рода, т. е. при образовании аммиакатов. Безводные галоидные соли поглощают в струе газообразного аммиака значительные количества этого газа; при этом они чрезвычайно сильно разбухают и распадаются в мелкий порошок. Такие аммиакаты получают также и из водных растворов; в этом случае — в виде хорошо кристаллизующихся соединений, часто однако содержащих меньшее количество аммиака, так как здесь вода вступает с аммиаком в конкуренцию, с одной стороны, удерживая его при себе, а с другой, сама присоединяясь к растворенной соли. Аммиакаты образуют также различные, вполне определенные, ступени; так, например, аммиакаты хлористого никкеля содержат 6, 2 и 1 молекул аммиака. Здесь в отношении к самой высокой ступени присоединения удалось установить правило, что температура ее распада обнаруживает заметный параллелизм с атомным объемом входящего в соль металла. (Erhaim, Ber. 45, 1322 [1912]). Галоидные соли тех металлов, атомный объем которых ниже 14, присоединяют максимальное количество, т. е.

6 молекул аммиака; при большем атомном объеме металла (Hg, Sn, Pb, Ca, Sr, Ba) не образуются уже гексааммиакаты, а соли с наибольшими атомными бъемами входящих в них металлов (Ba, Sr, Ca) образуют особый класс аммиакатов, которые при своем распаде, минуя ступень гексааммиакатов, сразу теряют очень много аммиака. В следующей таблице приведены в виде водки те температуры, при которых гексааммиакаты распадаются при давлении аммиака в 500 мм; эти сведения даны для иодидов (бромиды и хлориды ведут себя вполне аналогично) и для сульфатов, которые иногда содержат только 5 молекул NH₃.

Из этих данных усматривается понижение температуры диссоциации с возрастанием атомного объема металла; исключения в этом ряду составляют только иодид меди (2) и соли кадмия.

Соединение	Температура распада	Соединение	Температура распада	Атомный объем металла
NiJ ₂ ·6NH ₃	225,5°	NiSO ₄ ·6NH ₃	125°	6,6
CoJ ₂ ·6NH ₃	188°	CoSO ₄ ·6NH ₃	105,5°	6,8
FeJ ₂ ·6NH ₃	174°	FeSO ₄ ·6NH ₃	96°	7,1
CuJ ₂ ·6NH ₃	115°	CuSO ₄ ·5NH ₃	91,5°	7,1
MnJ ₂ ·6NH ₃	164°	MnSO ₄ ·6NH ₃	67°	7,4
ZnJ ₂ ·6NH ₃	55,5°	ZnSO ₄ ·5NH ₃	9°	9,1
CdJ ₂ ·6NH ₃	97,5°	CdSO ₄ ·6NH ₃	60,5°	12,9
MgJ ₂ ·6NH ₃	20°	MgSO ₄ ·6NH ₃	< -2°	14,0

Цвета этих насыщенных аммиакатов являются особенно характерными в том случае, когда окрашены и гидраты, но эти цвета аммиакатов часто сильно отличны от окраски гидратов. Аммиакаты никкелевых солей — прекрасного фиолетового цвета, а для медных солей они — темноссапфирового цвета, с гораздо более насыщенным оттенком, чем — у гидратов. Соответственные соединения кобальта окрашены в розовый цвет, соединения же марганца и железа — белые. Соединения с более низким содержанием аммиака отличаются уже другим цветом; так, для никкеля они — светлосиние, зеленые и коричневые. Аммиакаты Ni, Co, Cu, Zn и Cd либо непосредственно растворимы в воде, либо растворяются в избытке аммиака; для соединений кобальта этот избыток должен быть значительным. Аммиакаты солей магния, марганца и железа в водном растворе так сильно выделяют аммиак благодаря диссоциации, что в растворе оказывается уже достаточное количество ионов Mg^{··} (Mn^{··} или Fe^{··}) для их выделения в виде гидроокисей от действия ионов OH['], присутствующих в водном аммиаке. Однако у других соединений этой группы в водных растворах находится так много ионов металлоаммиаката, что реакции на ионы гидратов металлических окислов уже не удаются или бывают затушеваны. Так, медноаммиачные растворы не осаждаются уже от небольшого количества едкого натра, и, наоборот, уже осажденный гидрат окиси меди растворяется в аммиаке, так как молекулы NH₃ овладевают в этом случае ионами Cu^{··}, так что последних оказывается уже недостаточно для того, чтобы могло быть превзойдено произведение растворимости Cu(OH)₂. Однако эти соединения не очень сильно комплексны; так, все они разлагаются, например, ионами S['] (из H₂S или (NH₄)₂S). Равным образом и при кипячении выпадает гидроокись, ибо вместе с водяными парами всегда увлекается немного аммиака, который для поддержания равновесного состояния должен поэтому непрерывно вновь выделяться из комплекса. Избыток аммиака, как и избыток отрицательных ионов должен увеличивать их устойчивость, как это вытекает из закона действия масс, и вместе с тем он настолько уменьшает их растворимость, что многие из этих аммиакатов, в особенности аммиакаты иодидов, кото-

рые отличаются минимальной растворимостью, осаждаются из водных растворов при добавлении щелочных галоидных соединений и аммиака. На воздухе эти аммиакаты более или менее быстро теряют свой аммиак или обменивают его на воду, которую они притягивают из влаги воздуха, и которая также должна, благодаря закону действия масс, постепенно заместить в них весь аммиак, так как выделяющийся аммиак путем диффузии уходит из равновесной системы в воздушное пространство, в то время как содержание влаги в воздухе все время остается постоянным. Равным образом могут разлагаться, благодаря окислению, и те аммиакаты, в которых входящие в их состав металлы или металлгидратные ионы способны в присутствии ионов гидроксила окисляться кислородом воздуха (аммиакаты закисных солей железа, марганца и кобальта).

ГАЛОИДНЫЕ СОЛИ ТРЕХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

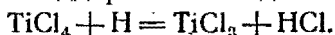
При рассмотрении этих солей следует делать различие, с одной стороны, между солями безводными, свободными от других присоединенных веществ и, с другой стороны, между солями, соединенными с водой, аммиаком или другими галоидными солями. Свойства и поведение обоих этих классов между собой существенно различны.

Безводные и свободные галоидные соли трехвалентных металлов.

Эти соли получают исключительно сухим путем. Получение их из раствора или путем обезвоживания их гидратов не удастся, потому что при этом всегда выделяется галоидоводород и образуется примесь основной соли. Поэтому их приготавливают или путем обработки свободных металлов галоидом, или путем галоидирования соответствующих сульфидов, или обработкой окислов галоидом в присутствии угля, наконец, в некоторых случаях путем разложения высших галоидных соединений:



иногда при этом реакция поддерживается действием водорода



Эти соединения отличаются от своих гидратов между прочим своим цветом. Цвета их следующие:

	F ₃	Cl ₃	Br ₃	I ₃
Al	белый	белый	белый	белый
Fe	зеленоватый	фиолетово-черные листочки с зеленоватым отблеском	темно-красный	неизвестен
Cr	темно-зеленый	персиково-красно-красный до светлофиолетового; слоистые блестящие листочки	темно-красные с полуметаллическим блеском чешуйки	красные кристаллы
Mn	вишневого цвета	неизвестен	неизвестен	неизвестен
V	неизвестен	похож на CrCl ₃	черно-серый	неизвестен
Ti	фиолетовый	блестящие чешуйки темно-фиолетового цвета	неизвестен	неизвестен
As	неизвестен	красно-коричневый	коричневый	серо-зеленый
Bi	белый	белый	оранжево-желтый	блестяще-черный; в виде осадка коричнево-черный

Хлориды этой группы, следовательно, бывают окрашены (поскольку они вообще являются окрашенными) в преобладающем большинстве случаев в фиолетовый или близкий к фиолетовому цвет. Они часто сублимируются, образуя чешуйки, которые нередко отличаются значительным блеском. Бромиды и иодиды — темнее, чем хлориды. Цвет фторидов часто заметно отличается от хлоридов и похож на цвет гидратизованных солей.

В отличие от остальных солей все хлориды имеют очень высокие точки кипения, которые лежат выше 1000° , и немногим более низкие точки плавления. Вообще, все вещества этого класса обнаруживают уже в твердом состоянии столь высокие давления пара, что при нагревании они сублимируются, не плавясь. Исключениями являются только бромистый и иодистый алюминий и соединения висмута:

	$AlCl_3$	$AlBr_3$	AlI_3
Точка плавления	193°	90°	185°
Точка кипения	183°	265°	$> 350^\circ$
	$BiCl_3$	$BiBr_3$	BiI_3
Точка плавления	225°	210°	439°
Точка кипения	447°	453°	—

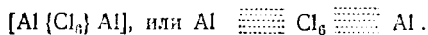
Наоборот, без предварительного плавления сублимируются хлориды железа (280° при атмосферном давлении), хрома (ок. 950°), титана, золота и ванадия; хлорид последнего — наиболее трудно. Некоторые из них при сублимации уже обнаруживают склонность к отщеплению галоида, особенно хлорное золото, для которого давление пара при $256,5^\circ$ равняется одной атмосфере; это давление, впрочем, складывается из давления пара собственно $AuCl_2$, равного $\frac{1}{4}$ атм. и давления Cl_2 в $\frac{3}{4}$ атм., так как $AuCl_3$ при этой температуре уже разлагается с отщеплением хлора. $AuBr_3$ достигает этого давления пара уже при 180° . И другие галоидные соединения этой группы имеют склонность отщеплять галоид, поскольку они вообще способны образовывать низшие степени окисления; однако это отщепление немного выше точек кипения большею частью происходит еще в незначительной степени и становится заметным только при очень высоких температурах. Так, например, заметная диссоциация $CrCl_3$ начинается только выше 1200° , а для $FeCl_3$, — при несколько более низкой температуре. Представляет интерес расщепление MnF_3 на закисную марганцевую соль и свободный фтор, как один из очень немногих способов, позволяющих получать фтор помимо электролиза.

Соединения, испаряющиеся без разложения, обнаруживают здесь при высоких температурах плотности пара, отвечающие простому молекулярному весу. Это, например, происходит в отношении высококипящего $CrCl_2$ при 1200° , а также и в отношении гораздо более низкокипящего $BiCl_3$ при температуре немного выше его точки кипения. Напротив, $AlCl_3$, AlI_3 и $FeCl_3$ обнаруживают при низких температурах удвоенную формулу молекулы, и не подлежит сомнению, что и близко родственный им $CrCl_3$ оказался бы также бимолекулярным, если бы можно было измерить его плотность пара при низкой температуре. Удвоенная формула молекулы для упомянутых галоидных соединений наблюдается ниже 440° , а при более высокой температуре происходит все возрастающее расщепление молекул, которое для $AlCl_3$ при 660° , а для $FeCl_3$ при 750° приводит уже к простой молекулярной формуле. Многие из этих галоидных соединений растворяются в неводных растворителях и в этих растворах обнаруживают мономолекулярность; так, $FeCl_3$ растворяется в эфире, а $AlCl_3$ в пиридине; только $AlBr_3$ в сероуглеродном растворе имеет удвоенный молекулярный вес.

Растворители вообще всегда отличаются способностью вызывать в большей или меньшей степени деполимеризацию растворенных в них веществ; эта деполимеризационная способность их, как показал Вальден (Z. Elektr., 26, 60 [1920]), находится в тесной связи с их диэлектрическими постоянными. Это обстоятельство, как кажется, приводит к заключению, что в явлениях полимеризации главную роль играют электрические силы, подобно тому, как это происходит при соединении ионов в нейтральную молекулу, которое, как уже давно известно, в очень сильной мере зависит от диэлектрической постоянной среды. Раньше полимеризованные галоидные соединения изображали формулами в роде следующей

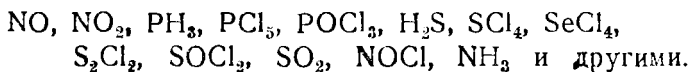


допускавшей образование при этом цепи, подобно цепям, образуемым в органических соединениях. Однако вовсе нет каких-либо указаний на то, что валентность металла в этих соединениях повысилась, и гораздо правильнее принять, что в них каждый атом хлора распределяет свое средство между двумя различными атомами Al и что он поэтому действует на атом металла только половиной своего средства, так что каждый металлический атом может связать шесть (половинных) атомов хлора соответственно формуле



Мы вскоре увидим, что случай соединения шести кислотных остатков с металлом встречается особенно часто. В этом случае соль представлялась бы как алюминиевая соль комплексной хлороалюминиевой кислоты, $(\text{AlCl}_3)_3\text{H}_3$.

Растворимость этих соединений в органических растворителях выражена умеренно. Впрочем некоторые из них растворяются в эфире, пиридине и других растворителях, вступая с ними в соединения. Так, например, были изолированы соединения VCl_3 с бензолом и с эфиром (голубое) и BiBr_3 с эфиром; о соединениях с аминами мы скажем дальше подробнее. Замечательной является способность многих из этих веществ растворяться в галоидных соединениях неметаллов или полуметаллов. Так, AuCl_3 растворяется в SbCl_3 , AsCl_3 , SnCl_4 и др. и может быть из них перекристаллизовано и получено в виде кристаллов. С хлоридами неметаллов хлориды металлов образуют двойные соединения; совершенно исключительной способностью в этом отношении отличается хлористый алюминий, который и с другими вообще трудно присоединяемыми соединениями неметаллов дает вполне определенные соединения. Таковые он образует, например, с:



По отношению к воде соединения этой группы ведут себя очень различно. Фториды, полученные сухим путем, обнаруживают значительную нерастворимость в ней: они или совсем не растворяются или едва растворяются и оказываются устойчивыми даже по отношению к кислотам, в том числе и к кипящей серной кислоте, и к щелочам. В лучшем случае, они лишь слегка растворяются в плавиковой кислоте, образуя с ней комплексные фториды. Напротив, осажденные гидраты окисей металлов при обработке их водной плавиковой кислотой часто переходят в растворы, из которых с большим трудом можно осадить фториды; только фторид висмута осаждается даже из разведенных растворов. Если выпарить такой раствор, то получают гидраты фторидов, отличающиеся другими свойствами, чем соли, полученные сухим путем.

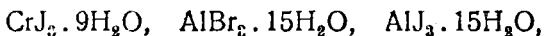
Хлориды относятся к воде самым различным образом. Некоторые из них присоединяют ее с большой жадностью; галоидные соединения алюминия растворяются в воде с сильным шипением и с выделением большого количества тепла. Они очень быстро расплываются на влажном воздухе и при этом дымят, так как при проникновении в них воды уже начинается их гидролиз, а образующаяся соляная кислота — труднее растворима в концентрированном растворе соли; равным образом и

$AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (см. стр. 200) осаждается из водного раствора при введении в него соляной кислоты. Также и хлориды железа (трехвалентного), висмута и ванадия очень гигроскопичны, в меньшей степени, однако, чем хлористый алюминий. Напротив, хлористый хром, а также хлористый титан отличаются замечательной способностью долгое время оставаться в холодной воде, не изменяясь при этом и не растворяясь. Эти вещества, повидимому, оказывают сопротивление смачиванию их водой, и, может быть, это свойство и предохраняет их от ее действия. Влияние некоторых катализаторов, которые, возможно, оказывают химическое действие, а может быть только изменяют поверхностное натяжение воды и тем облегчают это смачивание,—вызывает очень легкое растворение хлоридов. Поэтому, если к нерастворимому $CrCl_3$ добавить ничтожное количество $CrCl_2$ или $TiCl_2$, то он тотчас же растворяется, что происходит также и в присутствии металлического олова, которое, вероятно, путем восстановления образует необходимое количество соли двухвалентного хрома.

Безводные цианиды этой группы неизвестны, а из роданидов известна только желтая растворимая в воде соль висмута.

ГИДРАТНЫЕ И КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГАЛОИДНЫХ СОЛЕЙ ТРЕХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Содержание воды. Хлориды, бромиды и иодиды этой группы кристаллизуются большей частью с 6 молекулами H_2O и только соли висмута более бедны ею; хлористый висмут содержит 2 молекулы воды, а другие его галоидные соединения кристаллизуются в безводном состоянии. Из высших гидратов здесь известны:



которые, однако, распадаются уже при очень низких температурах. Обстоятельное изучение гидратов хлорного железа, произведенное Розебумом (*Z. phys. Chem.* 10, 477 [1892]), дает пример исследования существования низших степеней гидратации этой группы; оно представляет также исторический интерес, как одна из первых попыток приложения термического анализа (см. стр. 191) специально для исследования гидратов солей. Розебум подверг изучению точки застывания всех возможных смесей $FeCl_2$ и H_2O .

При А (см. рис. 46), т. е. при составе в 100 молекул H_2O и 0 молекул $FeCl_2$, точка застывания находится при 0° : это—точка замерзания чистой воды. При добавлении небольшого количества $FeCl_2$ она очень сильно понижается и доходит до В, причем при застывании раствора, отвечающего по содержанию $FeCl_2$ участку кривой между А и В, всегда сначала выкристаллизуется чистая вода, а маточный рассол обогащается $FeCl_2$. При содержании $FeCl_2$ соответствующем отрезку кривой между В и С, уже выкристаллизовывается гидрат $Fe_2Cl_4 \cdot 12H_2O$, а в маточном рассоле содержание $FeCl_2$ понижается. В точке В происходит однородное застывание: лед и Fe_2Cl_4 выделяются совместно, и состав маточного рассола здесь не изменяется; в этой точке лежит эвтектика. Равным образом и в точке С происходит вполне однородное застывание жидкости в кристаллы чистого соединения $Fe_2Cl_4 \cdot 12H_2O$. Здесь расположено максимум кривой, причем, как это всегда наблюдается—тогда, когда достигается состав определенного соединения, в то время, как наиболее низкие точки кривой всегда соответствуют эвтектикам. При максимумах и минимумах кривой происходит однородное застывание, а на протяжении восходящих или нисходящих участков кривой кристаллизуются вещества, состав которых — иной, сравнительно с составом их маточного рассола и которые, выкристаллизовываясь, изменяют последний таким образом, что он все больше приближается к составу ближайшей эвтектики. Когда состав последней — достигнут, то весь оставшийся рассол однородно выкристаллизовывается при неизменной температуре.

Нормальная кривая застывания приведена (рис. 46) в виде сплошной кривой ABCDEFGHIKL. Однако вследствие явлений перенасыщения возникают лабильные состояния; особенно часто из кривой выпадает участок DEF, при чем при прослеживании кривых, исходящих из С и G, обыкновенно можно видеть, что они переходят за точки D и F и таким образом взаимно пересекаются в N; однако N — эвтектика для соединений С и G — является

лабильной. В место нее, действуя надлежащим образом, можно получить соединение, соответствующее точке E с некоторой примесью маточного рассола, область существования которого представлена участком PEO кривой. Замечательно, что соединение E имеет более низкую точку плавления, сравнительно с точкой плавления более богатого водой соединения C. Состав гидратов приводит к заключению, что в них FeCl₂ находится в бимолекулярной форме. Точки плавления гидратов и эвтектик лежат при следующих температурах:

Г и д р а т ы			Э в т е к т и к а		
Точки	Г и д р а т	Точка плавления	Точки	Э в т е к т и к а	Точка плавления
C	Fe ₂ Cl ₆ · 12 H ₂ O	37°	B	Лед и Fe (12)	ок.—55°
E	Fe ₂ Cl ₆ · 7 H ₂ O	32,5°	D	Fe (12) и Fe (7)	27,4°
G	Fe ₂ Cl ₆ · 5 H ₂ O	56°	F	Fe (7) и Fe (5)	36°
J	Fe ₂ Cl ₆ · 4 H ₂ O	73,5°	N	Fe (12) и Fe (5) (лабильн.)	ок. 15°
			H	Fe (5) и Fe (4)	
			K	Fe (4) и Fe (0)	55° 66°

Фториды в большинстве случаев—беднее водой, чем остальные галоидные соли; так, фтористая соль марганца кристаллизуется с 3, железа — с 4 молекулами воды.

Особенности солей марганца. Фторид марганца выделяется своей устойчивостью в растворах, превосходя в этом отношении все остальные соли трехвалентного марганца. Рубиновокрасная соль эта кристаллизуется из темнокрасного раствора, получающегося при растворении высших окислов марганца в плавиковой кислоте. Она образуется также (в виде двойного фторида), если к раствору перманганата в плавиковой кислоте прибавить какой-нибудь соли двухвалентного марганца. Интересно, что в отсутствии и плавиковой кислоты перманганат с солями двухвалентного марганца всегда образует Mn(OH)₂, и можно принять, что и в данном случае сначала образуется соль трехвалентного марганца, которая, однако, не сохраняется, если ее не зафиксировать в виде слабо диссоциированного или комплексного фторида. Это разложение солей трехвалентного марганца лучше всего может быть изучено на MnCl₂. Последний разлагается гораздо легче, чем MnF₃, однако его можно получить, или же предотвратить его разложение, если поддерживать незначитель-

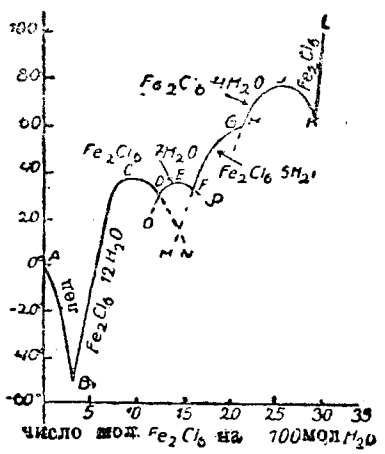
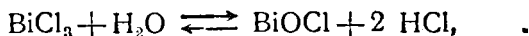


Рис. 46.

ную концентрацию ионов Mn⁺⁺⁺ путем переведения их в комплекс. Обратимую реакцию 2 Mn⁺⁺⁺ + 2 Cl⁻ ⇌ 2 Mn⁺⁺ + Cl₂, которая при обычных условиях почти целиком протекает слева направо, можно таким путем явственно проводить справа налево. Другая трудность для предотвращения распада соединений ионов Mn⁺⁺⁺ заключается в их склонности к самопроизвольному распаду на соединения двух- и четырехвалентного марганца. 2 Mn⁺⁺⁺ ⇌ Mn⁺⁺ + Mn⁺⁺⁺⁺. Так как соединения иона Mn⁺⁺⁺ чрезвычайно склонны к гидролизу, то они вскоре выпадают в виде Mn(OH)₂ и поэтому должны для поддержания равновесия вновь образовываться из соединений ионов Mn⁺⁺⁺, чтобы затем опять подвергнуться гидролизу и т. д., так что в конце концов все ионы Mn⁺⁺⁺ окажутся распавшимися и останутся только

ионы Mn^{++} и $Mn(OH)_2$. Если добавлением очень крепкой кислоты подавить гидролиз, то можно при помощи кристаллизующихся двойных солей щелочного хлорида доказать, что в растворах, содержащих ионы Mn^{+++} , наряду с ними присутствуют также и ионы Mn^{++++} и Mn^{++} (Мейер и Бест), и что, с другой стороны, солянокислые растворы, содержавшие сначала только соединения четырехвалентного марганца, теперь содержат также и ионы Mn^{+++} .

Гидролиз.—Так как с повышением валентности электроположительный характер металлов уменьшается, то при этом одновременно усиливается гидролиз. Мы наблюдаем его в довольно сильной степени для всех галоидных солей трехвалентных металлов, а у цианидов он иногда уже настолько выражен, что их получение (например, для солей Al) вообще становится невозможным, поскольку цианистоводородная кислота отличается лишь умеренной силой. И только в том случае, когда цианиды вступают в комплексы, они могут быть сохранены в виде таковых. Равным образом и фториды и роданиды, как соли слабых кислот, обнаруживают способность к далеко идущему гидролизу, так что они поэтому с успехом применяются в качестве протравителей в красильном деле, где именно требуется выделить на волокне гидрат окиси металла. У хлоридов гидролиз происходит в меньшей степени, но все-таки для висмутовых солей он ведет к полному разложению раствора, сопровождающемуся выделением труднорастворимой кристаллической основной соли $BiOCl$:



которая при добавлении соляной кислоты переходит в раствор, но при последующем разведении водой вновь выпадает в осадок. У хлоридов других элементов гидролиз на холоду не становится еще явственно заметным, но он обнаруживается и у них при нагревании растворов до высокой температуры при повышенном давлении. В этом случае выделившиеся основные соли или гидраты окислов вновь растворяются при охлаждении или при новом добавлении кислоты, но только не полностью, так как после выпадения они превращаются в другую, труднорастворимую модификацию, с которой мы ближе познакомимся при обсуждении явления гидролиза. Степень гидролиза была измерена, например, для хлористого алюминия; она оказалась в этом случае для $1/_{1024}$ N раствора при комнатной температуре равной 4,5%; здесь, следовательно, жидкость имеет уже очень сильно кислую реакцию; при 99°, однако, гидролиз даже для $1/_{512}$ N раствора вызывает расщепление уже в размере 41,4%. При еще более высокой температуре выделяется нерастворимый гидрат окисла.

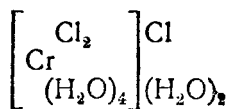
Строение. Изомерия. Водные растворы этих соединений, поскольку они не бесцветны (таковы соединения Al и Bi), отличаются совершенно другим цветом, сравнительно с самими безводными солями. Цвет этих солей для железных и золотых солей желтый до коричневого, а остальные соли (Cr, Mn, V, Ti) обнаруживают, в результате далеко не случайного совпадения, по две различных окраски, а именно фиолетовую и зеленую. Эта фиолетовая и зеленая изомерия вновь проявляется и для двойных галоидных солей этих элементов. Она объясняется различным способом соединения остатков хлора и воды с атомом металла и наиболее точно изучена для соединений хрома.

Хлориды хрома. Оба хлорида хрома имеют формулу $CrCl_3 \cdot 6H_2O$. В водных растворах они могут присутствовать оба одновременно в определенном равновесном состоянии, устанавливаемом не мгновенно; положение этого равновесия зависит от температуры, концентрации и присутствия других ионов. Зеленая модификация образуется при восстановлении хроматов соляной кислотой и последующем выпаривании раствора,

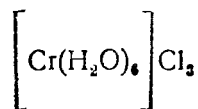
чаще всего путем осаждения пропусканием газообразного HCl. Фиолетовая модификация образуется из зеленой, если 50%-ный раствор последней нагревать несколько минут до 80°; если затем охладить его до 0° и насытить газообразным HCl, то выпадает фиолетовая соль. Можно также получить ее путем осаждения на холоду фиолетовых хромовых квасцов соляной кислотой.

Зеленая соль образуется в зернах или чешуйках, а фиолетовая (слегка сероватая) получается в виде порошка. Обе они очень легко растворимы в воде и расплываются,—фиолетовая в более сильной степени, чем зеленая. Точно определить их растворимость не удастся, так как их превращение происходит в концентрированном растворе слишком быстро. Зеленая соль, впрочем, может при низкой температуре поглощать еще дополнительно 4 молекулы воды, она растворима и в спирте, но — не в эфире.

Согласно исследованиям Вернера и Губзера (Ber. 34, 1579 [1901]), оба этих хлорида отличаются друг от друга тем, что в зеленой модификации два атома хлора сцеплены с атомом металла более прочно, чем гретий атом хлора, в то время как в фиолетовом все три атома хлора соединены непрочно и могут отщепляться путем диссоциации. Далее,— в зеленом — четыре молекулы воды, а в фиолетовом шесть молекул воды довольно прочно связаны с атомом металла. Это выражается следующими структурными формулами:



зеленая соль



фиолетовая соль.

Те составные части формул, которые заключены здесь в квадратные скобки, обнаруживают особенно тесную связь в том отношении, например, что они передвигаются совместно при электролизе и, следовательно, составляют вместе один ион.

Доказательства именно такого строения формул опираются на следующие факты:

1. При прибавлении азотнокислого серебра весь содержащийся в фиолетовой соли хлор выпадает в осадок в виде AgCl и, следовательно, в легко неонизируемой форме. Из зеленой же соли выпадает в виде AgCl только одна треть хлора, а остальные две трети его находятся в неонизированном состоянии¹⁾.

2. Определения электропроводности и молекулярного веса можно доказать, что фиолетовый хлорид распадается на большее число ионов, чем — зеленый. Так, электропроводность в 1/125-N растворе при 0° равняется:

после числа часов	0	24	88
зеленой соли	52,6	115,9	164,2
фиолетовой соли	174,7		

Начальная электропроводность для зеленой соли, таким образом меньше, чем — для фиолетовой; она постепенно возрастает, так как при низкой температуре стабильной формой является фиолетовая модификация и поэтому зеленая переходит в первую. Можно также установить и число ионов, именно — криоскопическим путем. Точка заморзания воды при введении в нее зеленого хлорида понижается приблизительно в двояе сильнее, чем это соответствует депрессии теоретически вычисленной при допущении, что CrCl₃ растворялся без диссоциации. Так как точка заморзания понижается пропорционально кол-ву растворенных частиц, то необходимо принять, что каждая молекула в этом растворе распалась на

¹⁾ Этот опыт удается только в присутствии небольшого количества азотной, серной или хлорной кислот. В нейтральном растворе или в присутствии слабых кислот в осадок выпадает большее количество хлорида серебра, чем это соотв-ствует одному атому хлора. Образующееся хлористое серебро должно быть немедленно отфильтровано, так со временем его количество увеличивается сверх ожидаемого в виду того, что зеленая соль для достижения равновесия реакции должна образовывать фиолетовую, которая сильнее ионизирована. Равным образом и осаждение, превышающее ожидаемое, может быть вызвано и значительным избытком азотнокислого серебра; причины этого явления еще не выяснены.

две части, т. е. что зеленая соль является бинарным электролитом. Напротив, раствор фиолетовой соли обнаруживает понижение точки замерзания, вчетверо большее, чем при допущении присутствия недиссоциированных молекул CrCl_3 в растворе. Здесь, следовательно, произошло расщепление молекулы на четыре части.

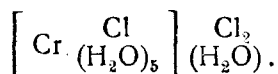
3. Фиолетовый хлорид в оксиклаторе над серной кислотой не теряет воды, в то время как зеленый при этих условиях теряет 2 молекулы воды; эти 2 молекулы, следовательно, удерживаются в нем слабее, чем — в фиолетовом. При этом зеленая соль не изменяет своего цвета, и значит ее структура не подвергается существенному изменению; однако при очень длительном высушивании она отдает еще две молекулы воды и при этом становится фиолетовой, так как теперь уже подвергается изменению самое ядро $[\text{Cr}(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ обуславливающее зеленый цвет соли. Но при увлажнении водой этот фиолетовый порошок опять приобретает зеленый цвет; это указывает на то, что ядро не сделалось идентичным с ядром фиолетового гексагидрата, который и в воде образует фиолетовый раствор; следовательно, находящиеся внутри ядра атомы хлора при обезвоживании не удалились от атома хрома.

Как было сказано выше, в растворе при обычной температуре между обоими формами устанавливается равновесие. Это последнее было изучено Оли (Olie, Z. anorg. Chem. 51, 41 [1906]), который точно установил вероятный уже и с первого взгляда факт, что высокая температура благоприятствует существованию зеленой соли; фиолетовые растворы, как оказалось, при нагревании заметно зеленеют. Далее, образование зеленой формы вызывается также увеличением концентрации. Из приведенной ниже таблички, видно, что при более низких температурах и при сильном разведении раствора практически существует только фиолетовая, в то время как при очень больших концентрациях обе формы присутствуют приблизительно в равных количествах:

Общая концентрация раствора в % при 25°	Раствор содержит в %	
	фиолетовой соли	зеленой соли
9,22	100,00	0,00
32,4	89,91	10,09
49,6	74,23	25,77
60,05	58,57	41,43

Кроме того и присутствие ионов H^+ заметно задерживает образование фиолетовой формы из зеленой, в то время как раствор зеленой модификации тотчас же становится фиолетовым, если из него удалить достаточное количество ионов H^+ .

Промежуточную ступень между обеими солями образует, по видимому, светлозеленая соль, которая растворяется в воде, образуя раствор сине-зеленого цвета (Bjerrum, Ber. 39, 1599 [1906]; Z. physik. Chem. 59, 596 [1907]; Weinland и Schumann, Ber. 40, 3093 [1907]). Эта соль вступает в реакции обменного разложения, которые заставляют придти к тому заключению, что в этой соли один из атомов хлора связан особенно прочно с атомом хрома. Бьеррум приписывает ей следующую формулу:

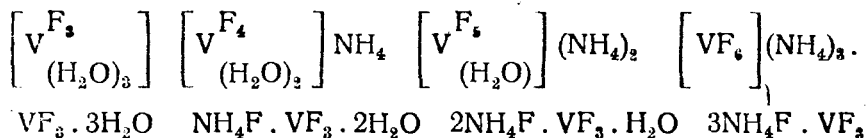


То, что здесь было сказано относительно хлоридов хрома, полностью приложимо и к другим галоидным его солям. Фторид и роданид его также обнаруживают фиолетовую и зеленую изомерию, а бромид дает отчасти синие, отчасти зеленые гидраты (Werner и Gubser, Ann., 322, 343 [1902]). Однако и двойные галоидные соли встречаются с обеими окрасками, впрочем не только у хрома, но также у ванадия (зеленая и малиново-красная) и титана (зеленая и фиолетовая), у которых эта гидратационная изомерия наблюдается совершенно аналогичным образом, с тем только отличием для титана, что из его солей устойчивее — фиолетовая модификация. В зеленых двойных галоидных солях хрома ион зеленого хлорида хрома присутствует в неизменном виде, так как два из его хлорных атомов не осаждаются азотнокислым серебром, а четыре молекулы воды соединены с ним прочно; фиолетовые соли здесь

известны почти исключительно в твердом состоянии; в растворе они немедленно или очень скоро переходят в зеленую модификацию; этот переход совершается немедленно — при добавлении кислоты, а в нейтральном растворе — тем скорее, чем меньше в нем присутствует щелочных галоидных соединений; зеленые же соли, наоборот, при кристаллизации переходят в фиолетовую модификацию. Так как в этом случае содержание воды в фиолетовых солях соответствует не шести, но, большую часть, меньшему числу молекул, то эти соли не могут быть вполне аналогичными с фиолетовыми хлоридами хрома.

КООРДИНАЦИОННАЯ ТЕОРИЯ ВЕРНЕРА

Замечательно, что во многих из этих двойных галоидных соединений сумма атомов галоида и молекул воды составляет 6. Как пример этого приведем ряд двойных фторидов ванадия:

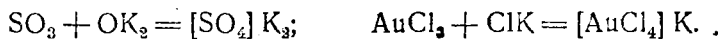


Здесь принимается, что атомы галоида и молекулы воды соединились с атомом металла в такой комплекс, в котором к атому металла присоединено по шести составных частей. Мы докажем несколько позднее, что это допущение, к которому приводит не только эмпирический состав упомянутых выше соединений, но и состав бесчисленного ряда других соединений можно считать вполне подтвержденным.

Соединения второго порядка. А. Вернер показал, насколько велико сходство двойных галоидных солей с солями кислородсодержащих кислот. Так, подобно тому как к окислам может присоединяться вода, причем происходит образование кислот, так и к хлоридам может присоединяться хлористый водород, и это также приводит к образованию кислот:



и подобно тому, как окислы металлов соединяются с окислами неметаллов, образуя содержащие кислород соли (оксосоли), также и хлориды металлов соединяются с хлоридами менее сильно положительных элементов с образованием двойных хлоридов (хлоросоли):



Но с другой стороны, наоборот, соляная кислота способна соединяться с окислами, подобно тому, как это способны делать хлориды с водой.

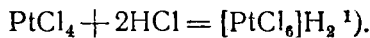


Эта аналогия не является только внешней в смысле способов образования этих сложных соединений, но и характер продуктов присоединения в обоих случаях во всех отношениях оказывается одинаковым. Вступает ли в такое соединение вода или хлористый водород, всегда получаются кислоты, причем водород в обоих случаях переходит в состояние, допускающее его ионизацию, он становится „ионогеном“. Помещение, его в предыдущих формулах вне квадратных скобок обозначает, что он, находясь в растворенном состоянии, способен отделяться в виде иона от той части молекулы, которая заключена в скобки. С другой сто-

ионы, как кислород из H_2O , так и хлор из HCl настолько тесно связываются с комплексом, находящимся внутри скобок, что образуют с ним один общий ион и не могут уже быть больше сами обнаружены в растворах:

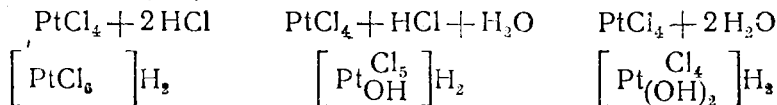


Такие комплексные ионы, к которым присоединен только кислород или только хлор, или же одновременно как тот, так и другой, и притом в различных количествах, не отличаются между собой ни по своему отрицательному характеру, ни по способу образования солей. Между ионами $[AuCl_4]'$ и $[SO_3Cl]'$ с одной стороны, и остальными ионами с другой стороны, — на первый взгляд наблюдается разница, заключающаяся в том, что первые — одновалентны, а остальные — двухвалентны, но это зависит только от того, что в присоединении здесь принимает участие только одна молекула HCl ; в тех случаях, когда в других комбинациях присоединяются две молекулы HCl , получаются такие же двухосновные кислоты, как и при присоединении воды.



Такие образования, получившиеся в результате присоединения, обозначают как соединения второго порядка или как комплексные соединения; под таковыми подразумеваются такие из этих образований, которые заключают в себе составные части, способные существовать и самостоятельны. Так, SO_3 , $SbCl_5$, H_2O , HCl , $AuCl_3$, KCl могут существовать в качестве вполне самостоятельных веществ; продукты их присоединения поэтому являются „комплексами“. Наоборот, такое соединение, как HCl , не является комплексным, ибо составляющие его атомы H и Cl сами по себе в атомном состоянии устойчиво существовать не могут. Иногда отдельные комплексы связаны друг с другом очень прочно, а иногда их связь бывает слабая. Количество комплексных соединений очень велико; к ним, например, принадлежат гидраты солей, как $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ($MgCl_2$ и H_2O как самостоятельные соединения устойчивы), аммиаки солей как $AgCl \cdot 3NH_3$, „двойные соли“, как K_2PtCl_6 (т. е. $2KCl + PtCl_4$) или $K_2Co(NO_2)_6$ (т. е. $3KNO_2 + Co(NO_2)_3$) и многие другие классы соединений, с которыми в отдельности мы познакомимся в дальнейшем изложении. Ионы также могут быть комплексными, как, например, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$; так как ион Ni^{2+} , так и остаток NH_3 устойчивы сами по себе, независимо друг от друга. Часто, однако, бывает, что устойчивость входящих в комплекс составных частей становится возможной только благодаря образованию комплекса. Так, например, K_2MnCl_4 (т. е. $2KCl + MnCl_2$) является устойчивым соединением в то время, как получить $MnCl_2$ в изолированном состоянии не удается. Поэтому точнее было бы обозначить „комплексными“ такие соединения, которые состоят из нескольких компонентов, из которых каждый является сам по себе насыщенным.

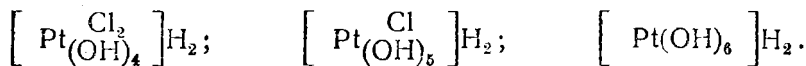
Аналогия между продуктами присоединения к $PtCl_4$ молекул H_2O и HCl еще более удивительна: две молекулы HCl , или две молекулы H_2O , или, наконец, одновременно по одной молекуле HCl и H_2O , могут присоединиться к $PtCl_4$: во всех случаях получается двухосновная кислота, причем остаток Cl и OH от HCl и HOH оказываются настолько тесно связанными с $PtCl_4$, что не могут от него уже отщепляться при электролитической диссоциации:



Как мы видим, сумма всех остатков Cl и OH , присоединяемых к платине, везде равняется шести, и Cl и OH здесь могут, повидимому, замещать друг друга в любых соотношениях, причем общий характер соединения от этого не изменяется. Миолати (*Z. anorg. Chem.* 22, 445 [1900]) удалось продолжить этот ряд еще дальше; он получил целый ряд соеди-

^{1) Чт бы не нарушать связности изложения, мы уже здесь коснемся и галондных соединений четырехвалентных элементов.}

нений, в которых удалено еще больше атомов Cl и на их место введены остатки OH; для некоторых из них он установил лишь теоретически возможность существования их по аналогии с другими, уже известными соединениями:



Таким образом существует полный „ряд переходов“ между $[\text{PtCl}_6]\text{H}_2$ и $[\text{Pt}(\text{OH})_6]\text{H}_2$; отдельные члены этого ряда получают последовательным замещением остатков Cl на остатки OH. Один только средний член этого ряда $\left[\text{Pt} \begin{matrix} \text{Cl}_3 \\ (\text{OH})_3 \end{matrix} \right] \text{H}_2$ до сих пор еще не получен, но он хорошо известен для других рядов аналогичных соединений. Такие же ряды переходов можно установить и для соответствующих соединений бромидов, иодидов и т. д.; из этого следует, что галоидные атомы в комплексных галоидных солях могут быть замещаемы остатками OH или другими галоидами без того, чтобы от этого произошло изменение электрохимического характера комплексного остатка: все эти соединения образуют двухосновные кислоты, и Cl, Br, I и OH могут в них быть заменены друг другом равноценно.

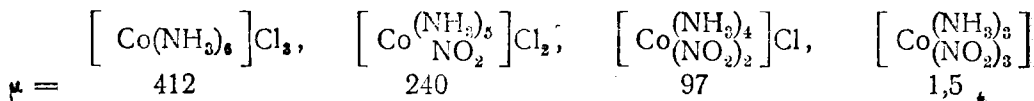
Однако не всякий из таких заместителей, могущих быть введенными в комплекс, является безразличным в смысле изменения электрохимического характера всего соединения. Если мы сравним обсуждаемый нами ряд с упоминавшимся на стр. 248 рядом двойных ванадиевых фторидов, то в обоих случаях обнаружим существенное различие: и там галоид подвергался последовательно замещению — в том случае на H_2O , — но молекулы воды замещали при этом фтор в электрохимическом отношении неравноценно: при отрывании каждого атома фтора валентность комплексного иона понижалась на одну единицу. Особенно многочисленны и хорошо изучены те случаи, когда атомы галоида замещаются аммиаком. При этом выяснилось, что аммиак играет одинаковую роль с водою и что при каждом замещении одного атома галоида на одну молекулу аммиака отрицательная валентность комплексного остатка уменьшается на единицу. Наоборот, отрицательная валентность возрастает, или же уменьшается положительная валентность на единицу, каждый раз в тех случаях, когда аммиак или вода в комплексе замещаются одним атомом галоида.

Следующий ряд иллюстрирует сказанное:



Первый из этих комплексов представляет собой трехвалентный катион. С вхождением каждого нового атома хлора валентность его уменьшается на единицу, так что после вхождения третьего атома хлора последний член этого ряда достигает нулевой валентности: мы уже больше не имеем здесь иона, а — электрически нейтральное соединение, которое не может вступать во взаимодействие с другими ионами с образованием соли. Оно уже не является также и проводником электрического тока, между тем как предыдущие соединения этого рода проводят ток тем лучше, чем ближе они отстоят от начала ряда, причем электропроводность здесь возрастает приблизительно пропорционально числу молекул аммиака, присутствующих в ядре, т. е. пропорционально валентности иона. Совершенно такие же явления наблюдаются в тех случаях, когда вместо атома Cl в комплекс вступают другие отрицательные остатки, аналогично тому

как это было нами установлено выше для случая замещения Cl на OH. Приведем в качестве примера данные, характеризующие изменение электропроводности в приблизительно 1/500 N растворах для одного из таких рядов хлоридов; при последовательном замещении в комплексном катионе групп NH₃ на отрицательный остаток NO₂ происходят следующие изменения электропроводности:



Последний член здесь является, следовательно, практически уже непроводником тока. Однако, он еще содержит молекулы NH₃, и поэтому возникает вопрос, что произойдет, если мы продолжим замещение этих молекул на остатки NO₂ еще дальше, уже перейдя стадию образования нейтрального соединения. Имея в виду, что введение остатка NO₂ каждый раз уменьшало валентность на единицу, можно предвидеть, что когда в соединении не окажется уже больше положительных единиц валентности, то дальнейшее введение еще новых остатков NO₂ будет теперь уже повышать отрицательную валентность — каждый раз на одну единицу. Это означает, что после того как положительный ион благодаря постепенному вхождению в него групп NO₂ будет, наконец, нейтрализован, то дальнейшее их вхождение обратит его в отрицательный ион. Так на самом деле и происходит. Действительно, можно образовать такие отрицательные ионы, как:

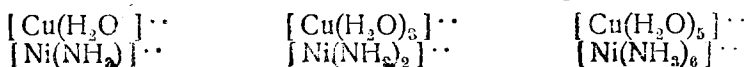


которые теперь уже способны реагировать с ионами металлов образуя с ними соли; последним членом ряда будет теперь соединение, не содержащее уже больше совсем молекул NH₃, но одни только кислотные остатки; это соединение характеризуется уже трехвалентным комплексным анионом: [Co(NO₂)₆]K₃. Электропроводность его вновь возрастает до значения $\mu_{500} = 418$.

Таким образом, существуют остатки, которые своим вхождением вызывают появление отрицательного заряда комплексного иона или, соответственно, его повышение. Это — такие остатки, которые могут существовать в качестве самостоятельных отрицательных ионов, например Cl', Br', J', F', CN', CNS', O'OH', NO₂', SO₃'', SO₄'', C₂O₄'', CO₃'', NO₃' и т. д.

Однако таких остатков, которые бы увеличивали положительный заряд ядра или соответственно уменьшали его отрицательный заряд, не существует.

Наоборот, существуют соединения, которые могут оттеснять от ядра отрицательные остатки и, не вызывая сами по себе ни более отрицательного, ни более положительного характера этого соединения, все-таки увеличивают его положительный характер, благодаря тому, что оттесняют от него отрицательные остатки. Такими соединениями, так называемыми „нейтральными частями“, являются например, H₂O, NH₃, SO₂, NO, NO₂, CO, S, C₂H₅OH, C₆H₆, PH₃, N₂H₄, NH₂OH и многие другие. Эти вещества уже в самостоятельном виде являются устойчивыми, в то время как негативирующие остатки в свободном виде сами по себе неустойчивы, но могут существовать как таковые только в виде ионов, или в полимеризованном виде, в качестве молекул. Поэтому присоединение нейтральных частей не изменяет валентности центрального атома:

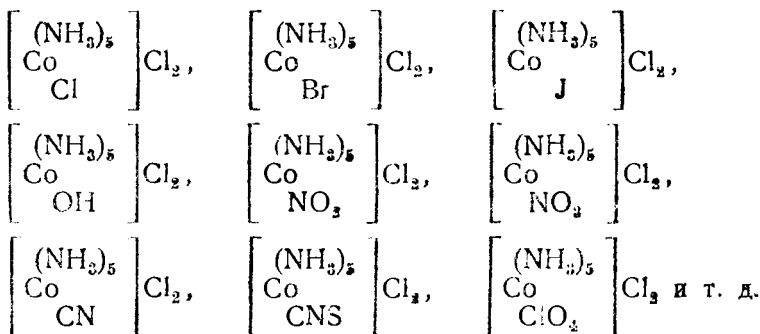


Если же „нейтральные части“ вытесняют из комплекса какой-нибудь негативирующий комплекс, то комплексный ион при каждом присоединении нейтрального тела становится более положительным на одну единицу:

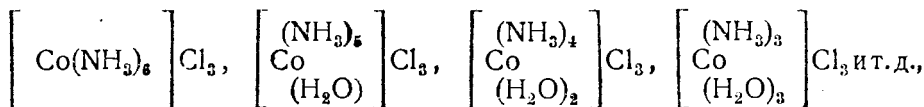


Нельзя при этом считать, что, например, NH_3 оказывает позитивирующее действие на ток основани, что он в воде образует положительные ионы $(\text{NH}_4)^+$; всегда следует делать различие между нейтральным NH_3 и положительным ионом $(\text{NH}_4)^+$, который в таком виде никогда в комплексы не вступает.

Негативирующие остатки способны замещать друг друга, причем это не вызывает изменения валентности иона:

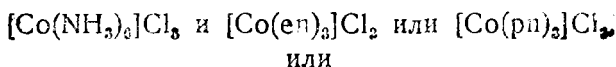


То же самое можно сказать и относительно „нейтральных частей“, так как последние ведь сами по себе совсем не оказывают влияния на валентность:

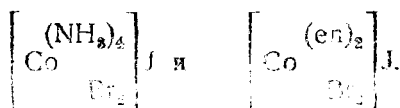


при чем в особенности NH_3 и H_2O в широкой мере могут быть замещены органическими аминами, напр. CH_3NH_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, пиридином, анилином и т. д.

Координационная валентность радикалов. Особенно интересным представляется то обстоятельство, что если в комплекс вступает какой-нибудь амин, который содержит две группы NH_2 , то он способен замещать две молекулы NH_3 . Так, например, этилендиамин, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ (сокращенно обозначен дальше, через „en“) или пропилендиамин, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ (сокращение — „pn“) принадлежат к таким соединениям, которые могут занимать место двух молекул NH_3 . Таким образом, следующие соединения соответствуют друг другу:

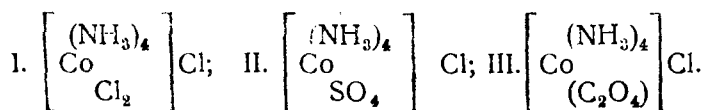


или

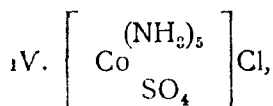


Про такие радикалы или молекулы, которые образуют комплексный ион с атомом, характеризующим все соединение, так наз. „центральный атомом“ (здесь — кобальт), Вернер говорит, что они являются радикалами „координированными“; вскоре мы увидим, что число остатков могущих быть координированными — ограничено. В то время как каждая молекула NH_3 или H_2O занимает в комплексе одно „координационное место“, молекула (en) или (pn) , занимает два таких места. Так как вода равноценно замещает NH_3 , то следует признать, что ее молекула занимает также только одно такое место. Соединения же, содержащие несколько гидроксильных групп, часто занимают два координационных места. К таким соединениям принадлежит гликоль, $\text{OH} \cdot \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$; в связи с этим иону $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]$ соответствует, например, ион $[\text{Me}(\text{гликоль})_3]$. Однако глицерин, имеющий три гидроксильные группы, занимает тем не менее только два координационных места, как этого и следовало ожидать по некоторым стереохимическим соображениям (см. ниже).

По несколько координационных мест занимают часто радикалы многоосновных кислот. Так, например, в соединении (I) иону Cl' соответствует в производном (II) ион SO_4' или в производном (III) ион оксалатный:

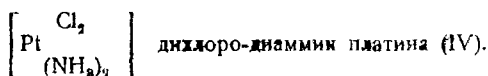
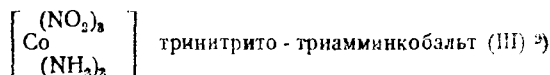


Однако, известны также и такие случаи, когда остаток многоосновной кислоты занимает только одно координационное место, как, например, в случае соединения IV:



в котором, как и в соединении (II) комплексный ион — одновалентен.

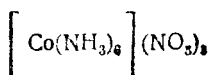
Номенклатура координационных соединений. За исключением „нейтральной части“ NH_3 , которую обозначают термином „аммин“¹⁾ все встречающиеся в комплексе координированные остатки независимо от того, являются ли они „нейтральными частями“ или отрицательными остатками, обозначаются названием этих остатков с прибавлением соединительной гласной буквы „о“. Таким образом, термины хлоро-,сульфато-, карбонато — означают координированные остатки Cl , SO_4 , CO_3 . Термин „аquo“ обозначает координированную воду, а термин „гидроксо“ (вместо „гидроксильно“) — координированный OH . Термин „оксо“ обозначает координированный O и т. д. Названия координированных остатков ставят при наименовании впереди названия центрального атома, а число их обозначают первыми слогами названий греческих чисел, напр.:



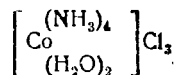
1) Валентность самого центрального атома обозначается цифрой в скобках; эта цифра ставится в конце названия центрального атома.

2) По предложению Московской номенклатурной комиссии вместо слова „аммин“ следует писать „аммиак“, а вместо предложенных Вернером соединительных гласных и слогов: „о“, „и“, „ен“ и т. д. ставить после названия комплексобразующего металла в скобках цифру, указывающую его валентность. (Прим. ред.)

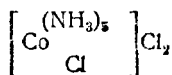
Если комплекс является катионом, то его название ставится на первом месте, а название аниона — на втором:



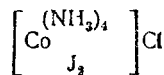
Нитрат гексаммиак - кобальта (III)



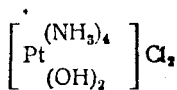
Хлорид диакво - тетраммиака - кобальта (III)



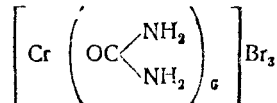
Хлорид хлоро-пентаммиака-кобальта (III)



Хлорид динод - тетраммиака - кобальта (III)



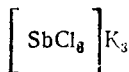
Хлорид дигидроксо - тетраммиакаплатины (II)



Бромид гексауретохрома (III)

При этом особенно часто встречающийся слог „аммин“ („аммиак“) большею частью ставят непосредственно перед названием металла, следовательно раньше ставятся названия остальных координированных остатков.

Если же, комплексным является анион, то ставят его название вперед, а за ним ставят название катиона; например.



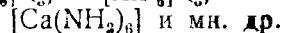
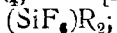
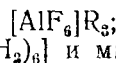
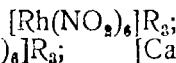
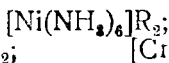
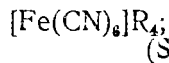
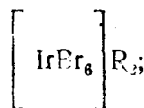
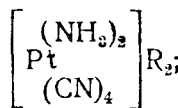
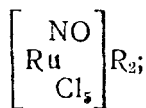
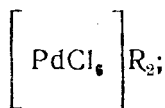
Гексахлороантимон(III)ат калия



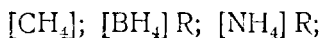
Диоксотетрабромуранил(VI)ат калия.

Несколько иная, может быть более логичная, но очень непривычная номенклатура, предложена Вернером (см. *Neuere Anschauungen*, 4-е изд., стр. 94).

Координационное число. Если число могущих быть сгруппированными около одного центрального атома остатков или молекул обозначить координационным числом, то в очень многих случаях оно оказывается максимально равным шести. Хотя могут, конечно, вокруг атомов кобальта, хрома, платины и т. д. собираться и меньшее число групп чем 6—и тогда мы говорим о координационно - ненасыщенном соединении; но никогда число групп, собранных у одного атома названных выше элементов не превышает 6. Следующие соединения являются примерами такого рода координационно-насыщенных соединений:



Существуют, однако, некоторые элементы, для которых максимальное координационное число равняется 4; это — углерод, бор и азот:



с другой стороны, существуют и другие элементы, с максимальным координационным числом 8; сюда относятся, прежде всего, молибден, образующий характерное соединение $[\text{Mo}(\text{CN})_8] \text{K}_2$, затем еще щелочноземельные металлы, галогидные соли которых способны связывать 8 молекул NH_3 ,

из него осаждается при действии BaCl_2 , а во втором, наоборот, SO_4 не осаждается действием BaCl_2 , но Br выпадает в осадок при действии AgNO_3 . Эта изомерия зависит лишь в той мере от пространственного расположения, поскольку частицы, стоящие ближе к кобальту (в первой сфере), связаны с ним прочнее, а те, которые его непосредственно не окружают (стоят во второй сфере), связаны с ним менее прочно.

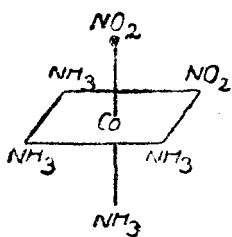
Однако, наблюдаются также формы изомерии, которые зависят только от разницы в расположении частиц в первой сфере. Так, например, существуют два ряда соединений, которые в обоих случаях содержат одно-

валентный катион $\left[\begin{array}{c} (\text{NH}_3)_4 \\ \text{Co} \\ (\text{NO}_2)_2 \end{array} \right]^+$ и существенно не отличаются между

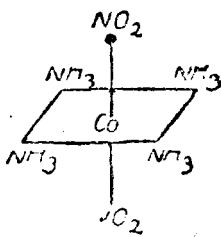
собой по своим реакциям, но различны по физическим свойствам их производных. Согласно Вернеру такая изомерия легко объясняется взаимным пространственным расположением, которое занимают остатки NO_2 внутри октаэдра друг относительно друга. Здесь представляются две возможные группировки групп NO_2 : они могут или занимать в октаэдре соседние места (в положении *cis*), или же находиться в противоположных его углах (в положении *trans*) (см. рис. 47); третье размещение их здесь — невозможно.

И в действительности известно очень много соединений типа $\left[\begin{array}{c} a_2 \\ \text{Me} \\ b_4 \end{array} \right]$

обнаруживающих этого рода изомерию, причем ни в одном случае не удалось обнаружить больше двух изомеров для соединения одного и того же эмпирического состава, что и находится в соответствии с окта-



cis



trans

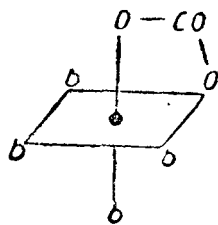


Рис. 48.

Рис. 47.

эдрической формулой. Можно даже установить, который из двух изомеров соответствует *cis*-форме и который формуле *trans*; в одном из них, можно заместить обе группы *a* остатком двухосновной кислоты, например остатком CO_2 , между тем как в другом изомере это замещение не удается. Представляется очень вероятным, что это замещение может происходить только в том случае, если замещаемые остатки занимают соседние места, так что получающееся соединение соответствует формуле (рис. 48), так как если бы они находились в положении *trans*, то пришлось бы для возможности замещения допустить для остатка CO_2 способность к весьма значительному растягиванию, а это противоречит данным из органической химии о характере этого остатка. Тот из изомеров, в котором оба остатка *a* способны замещаться остатком двухосновной

кислоты, представляет, следовательно, собою *cis*-форму, а другой — *trans*-форму. Это заключение подтверждается также и другим путем:

для соединений типа $\left(\begin{matrix} \text{Me} & a_3 \\ & b_3 \end{matrix} \right)$, должны существовать, согласно окта-

эдрической формуле, также два изомера (рис. 49), что вполне подтверждается экспериментальными данными. В соединении (I) мы здесь имеем только *cis*-положения, в соединении (II) — кроме того одно *trans*-положение, именно только одно, третья возможность строения исключена. Если теперь заместить только один из остатков *a* — на *b*, то в первом случае мы безусловно получим только одно *cis*-соединение; во втором же может кроме *cis*-соединения образоваться и *trans*-соединение: эти соображения также подтверждаются опытом. Из сказанного вытекает вывод в отношении того, который именно из изомеров представляет собой *cis*-соединение; таковым будет тот

из них, который даст при замещении только один продукт, в то время как при замещении *trans*-изомера будет присутствовать также и продукт замещения *cis*-соединения. Оказывается, что тот изомер, которому согласно гипотезе, объясняющей замещение остатком двухосновной кислоты, приходится приписать *cis*-строение, совпадает с *cis*-изомером, определяемым в качестве такового из опытов замещения трехзамещенных соединений.

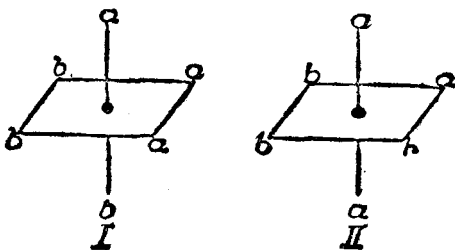


Рис. 49.

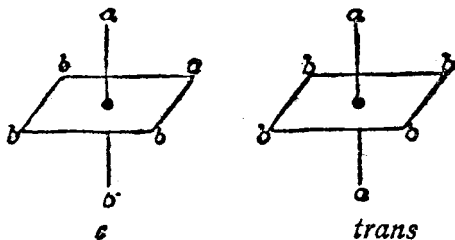


Рис. 50.

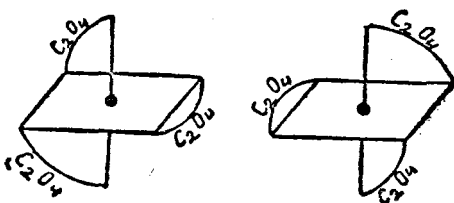
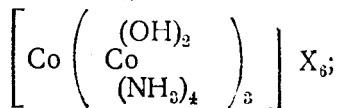


Рис. 51.

Второй факт, доказывающий правильность октаэдрической формулы состоит в существовании оптически деятельных изомеров и совпадении их свойств с данными теории. Соединения обладают способностью вращать плоскость поляризации света в том случае, если для них может быть получено зеркальное изображение, которое никаким вращением не может быть с ними совмещено. Такого рода зеркальные изомеры получаются, например, из октаэдрической формулы для комплексов типа $[\text{Me}(\text{R}_2)_2]$, где R_2 означает остаток, занимающий два координационных места, как, например, радикал щавелевой кислоты или этилендиамин. На рис. 51 показана зеркальная изомерия таких комплексов.

Оба приведенных на этой фигуре рисунка не могут быть совмещены никаким вращением, — они находятся между собой в отношении предмета к его зеркальному изображению. Вернер (1912 — 1918) во многих случаях произвел разделение на оптические компоненты соединений этого типа, получаемых сначала в виде оптически нейтральной (рацемической) смеси; он это осуществил путем кристаллизации с оптически активными кислотами, например, с бромкамфорсульфокислотой, — если они представляли

собой основания или с оптически деятельными основаниями, как, например, со стрихнином, если они представляли собой кислоты. В качестве центрального атома он пользовался родием, иридием, кобальтом, хромом и др., а в качестве двухвалентных остатков вводил этилендиамин, пропилендиамин, щавелевую кислоту и, что заслуживает особого интереса, (В. 47, 3087 [1914]) соединение:



в этом соединении две гидроксильные группы занимают два соседних угла октаэдра. Полученные при помощи этого соединения оптически активные вещества совершенно не содержат углерода, так что этим было опровергнуто предположение, что оптическая активность этого рода соединений, будто бы, связана с содержащимся в них углеродом. Удельное вращение этого соединения необычайно велико, оно достигает многих тысяч градусов и, следовательно, в этом отношении намного превосходят органические соединения.

О многоядерных комплексных соединениях см. стр. 283; относительно внутренних комплексных соединений — см. стр. 298.

Главная и побочная (дополнительная) валентности. Характер химических связей, который господствует в координационных соединениях, служил предметом многочисленных споров. Ту силу, которая соединяет молекулы, способные к самостоятельному устойчивому существованию, часто обозначали как силу побочной (дополнительной) валентности. Отличается ли она от силы, удерживающей атомы Na и Cl в молекуле NaCl и каким именно образом? В пространственном отношении, как показал Вернер, не существует решительно никаких различий в положении присоединенных остатков, удерживаемых главной и побочной валентностями. Все такие остатки, независимо от того, являются ли они радикалами или целыми молекулами, могут уместиться в октаэдрическую схему; поэтому отдельные члены, составляющие октаэдр, могут быть связаны как при посредстве главной, так и при посредстве побочной валентностей. Даже в кристаллах простых соединений, как NaCl, образуются эти комплексы. На рис. 52 представлена кристаллическая решетка одного щелочного галоидного соединения; темными кружками на ней обозначены атомы щелочного металла, а светлыми — галоидные атомы. Если обратить внимание на находящийся в середине куба атом щелочного металла, то видно, что он окружен шестью атомами галоида, находящимися в одинаковом в отношении его положении; он, таким образом, образует центр октаэдра, углы которого заняты атомами галоида. Если мысленно распространить эту решетку на ближайшие атомы, то окажется, что и атомы галоида совершенно аналогичным образом могут быть рассматриваемы как находящиеся в центрах октаэдров, углы которых теперь образуются атомами металла. Таким образом, например, в кристалле поваренной соли находятся не отдельные, имеющие самостоятельное существование молекулы NaCl, но имеется непрерывная гигантская молекула, в которой можно обнаружить как группы NaCl, так и группы $[\text{Na}(\text{Cl})_6]$ и равным образом $[\text{Cl}(\text{Na})_6]$. Сообразно с этим, для кристаллического состояния можно и соединения с главными валентностями рассматривать также в качестве молекулярных соединений (Pfeiffer, Z. anorg. Chem. 97, 161 [1916]). Однако,

можно всегда делать различие между главными и побочными валентностями, поскольку те остатки, которые мы выше обозначили термином „нейтральные части“, никогда не могут стать ионами, между тем как несамостоятельные остатки могут существовать и в виде ионов. Таким образом после их отделения от центрального атома они обнаруживают некоторое различие. Когда прежде говорили о валентности, то главным образом имелось в виду число зарядов, которое может принять тот или иной атом или, соответственно, радикал. Валентность в электрохимическом смысле, присуща, таким образом, только несамостоятельным остаткам, и число их зарядов именно и обозначалось, как главная валентность, так как присоединение электрически нейтральных остатков рассматривалось как нечто второстепенное, как побочная деятельность атома или молекулы, которая для появления способных к существованию образований не должна обязательно проявляться. Очевидно, что против такого разделения можно многое возразить, и что оно является до некоторой степени произвольным. Процесс соединения $\text{AuCl} + \text{Cl}_2$ с образованием AuCl_3 или же $-\text{Ca}$ и H_2 с образованием CaH_2 происходит в обоих случаях между двумя

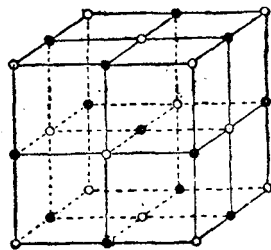


Рис. 52. Кристаллическая решетка NaCl .

и тем не менее этот процесс все-таки рассматривают большую часть, как изменение главной валентности, так как нам, кроме того, известны другие соединения золота, в которых последнее электрохимически трехвалентно, а также соединения кальция, где он является двухвалентным. Если же положить в основание образования соединений воззрения, изложенные нами на стр. 20, то различие между главной и побочной валентностями почти совершенно исчезает, так как и при соединении веществ также имеющих самостоятельное существование происходит перегруппировка электрического силового поля, и всего электронного сооружения. Если поэтому, из соображений удобства, представляется пока желательным сохранить противопоставление главной и побочной валентности, то это различие может быть основано только на определенном соглашении, а именно в том смысле, что главная валентность вызывается той химической связывающей силой, которой можно противопоставить силу электрического тока; соединения с главными валентностями разлагаются при действии электролиза, подчиняясь при этом закону Фарадея, или же они обнаруживают по крайней мере очень далеко идущую аналогию с соединениями, которые претерпевают также разложение. Связи же побочной валентности являются местами разрыва, при котором в виде осколков первоначальной сложной молекулы образуются не ионы, а самостоятельно существующие составные части. Часто последние, впрочем, подвергаются дальнейшему изменению, так что их нельзя длительно удержать в том первоначальном состоянии, в котором они образовались в момент разрыва связи.

Прочность связей побочной валентности бывает чрезвычайно различной и в зависимости от этого различной бывает и прочность самого комплекса. Наряду с чрезвычайно непрочными комплексами, которые мы наблюдаем в виде двойных галогидных соединений двух- и трехвалентных металлов ($\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), известны и такие, разложение которых на их компоненты не удается уже никакими способами без того, чтобы одновременно не наступило далеко идущее распадение и самих составных частей комплекса $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$; существуют также и все промежуточные степени прочности.

В числе причин, обуславливающих устойчивость комплексов, немалую роль играют стерические (пространственные) соотношения, однако последнее слово в этом отношении еще не сказано. Существенное влияние на побочную валентность оказывают также и те части соединения, которые находятся в нем вне комплекса; так, например, катионные комплексы $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]^+$ бывают наиболее устойчивыми в тех случаях, когда с ними связаны ионы J' или ClO_4' и, наоборот, они мало прочны, находясь в связи с ионом $\text{CH}_3\text{CO}_2'$, а в сочетании с ионом CO_3'' они даже совсем неспособны к существованию. На этих соотношениях мы еще остановимся в дальнейшем изложении.

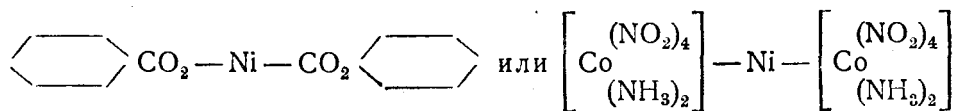
Побочные валентности по своему действию не являются в каком либо отношении „подчиненными“ главным: они, например, вовсе не „слабее“ их. Энергия, освобождающаяся при их появлении, например, в виде образования тепла, иногда значительно больше, чем энергия многих главных валентностей. Так окись серебра Ag_2O , обычно принимаемая за соединение, в котором проявляются главные валентности, разлагается несравненно легче, чем комплекс $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$; комплекс $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ гораздо стабильнее, чем простое соединение CuJ_2 , и таких примеров можно было бы привести сколько угодно. Не следует также считать, что побочные валентности являются в некотором роде как бы остатками валентности, которые остаются после исчерпания активности главных валентностей. Наоборот, возможность действия побочных валентностей даже возрастает, и притом — в значительной степени, уже и тогда, когда главные валентности проявились уже в максимальной возможной степени.

Это видно уже по прочности, с которой связываются нейтральные части с различными степенями окисления одного и того же металла. NH_3 , например, гораздо крепче связан с соединениями Cu^{2+} , чем с соединениями Cu^+ , с соединениями Cr^{3+} , чем с соединениями Cr^{2+} , с соединениями Co^{3+} , чем с соединениями Co^{2+} , с солями Pt^{4+} , чем с солями Pt^{2+} и т. д.; только для железных солей, по видимому, соотношения здесь обратные, так как более устойчивыми являются аммиакаты двухвалентного железа. Наоборот, часто соединения с главными валентностями могут стабилизироваться только при том условии, если в них участвуют и побочные валентности; так, сам по себе непрочный иодид двухвалентной меди CuJ_2 становится устойчивым, если в его молекулу вступает NH_3 ; нам известно очень стабильное соединение с формулой $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_2$. Целый ряд солей, как, например, нитриты тяжелых металлов, вообще невозможно получить без одновременного введения в их молекулу нейтральных частей и поэтому совершенно бесцельно пытаться получить в обезвоженном состоянии некоторые соединения, существующие только при наличии в них кристаллизационной воды, как, например, сульфиты тяжелых металлов; при попытке отнять от них нейтральную часть, образующую комплекс, их молекулы разрушаются, или подвергаются изменению, в данном, например, случае они разлагаются на сульфиды и сульфаты.

Мы не знаем цианидов трехвалентных металлов, однако нам известны их двойные цианиды; кроме $\text{Co}(\text{OH})_3$ неизвестно ни одного соединения трехвалентного кобальта, которое бы не было комплексным, и наоборот, существует очень много комплексов трехвалентного кобальта; то же самое можно сказать и относительно соединений четырехвалентного марганца и многих других. Таким образом, мы видим, что самое образование высших степеней валентности какого-нибудь элемента часто вообще бывает обусловлено образованием комплекса: без образования комплекса эти высшие степени валентности некоторых элементов в этих случаях вообще не наблюдаются. Поэтому неправильно рассматривать побочную валентность как только остаточную валентность и принимать, как это, на-

пример, ошибочно делали раньше, что побочные валентности наблюдаются еще тогда, когда центральный атом уже больше не в состоянии проявлять свою главную валентность (полную валентность, электрохимическую валентность). Побочные валентности, не представляют собой главных валентностей раздробленных на части и, по крайней мере, они не должны обязательно считаться таковыми.

Мы видели, что побочные валентности возбуждают проявление главной валентности; однако их действие в этом смысле распространяется также и на другие, новые, побочные валентности, которые образуются в других местах молекулы. Молекулы, которые проявили действие уже достаточного числа побочных валентностей, могут в этом случае присоединять еще другие нейтральные части, к чему они до этого не были способны. Это как бы новообразованная способность к присоединению обнаруживается, повидимому, особенно сильно в тех случаях, когда присоединенные нейтральные части имеют очень большой объем. Так, например, соли, содержащие в качестве нейтральных частей объемистые кофеин или гексаметилентетрамин, могут связывать необычайно большие количества кристаллизационной воды; щелочные полииодиды присоединяют кроме того еще анлин, в то время как щелочные иодиды это делать не способны. Еще не выяснено, в каких именно местах молекулы происходит присоединение этих добавочных нейтральных частей. Следует еще упомянуть, что координационное число возрастает в том случае, если присоединяющий атом находится между двумя очень объемистыми остатками; так, например, координационное число атома Ni равняется 6; между тем никкелевые соли одноосновных кислот, отличающихся большим объемом, как, например,



способны присоединять 8 или даже большее число нейтральных частей. (Erg. Chem. Ber. 51, 644 [1918]; 53, 548 [1920]). Быть может это зависит от того, что пространственные соотношения вокруг центрального атома в таких молекулах особенно благоприятны, причем центральный атом в таких случаях располагается как бы в своего рода полости, которая может быть заполнена нейтральными частями.

В заключение скажем еще несколько слов об электрохимическом действии главных и побочных валентностей на валентность самого комплекса. Побочные валентности не отличаются способностью насыщать и возбуждать электрохимическую (фарадическую) валентность. Последняя возникает и существует независимо от одновременного существования нейтральных частей в молекуле. Сколько бы ни прибавлялось нейтральных тел к соли закиси железа, она от этого никогда не перейдет в окисную соль. Однако, в тех случаях, когда остаток, связанный при посредстве главной валентности, вступает в координацию со своим электрическим антиподом, то его валентность, проявляющаяся в отношении внешнего проства, уменьшается благодаря этому на число, выражающее валентность остатка. Обремененный побочными валентностями атом хрома $[\text{Cr}^{III}(\text{N}_x)]$ всегда по своей главной валентности оказывается трехвалентным; если, однако, один из связанных этой главной валентностью радикалов как бы перейдет на ту же сторону молекулы, где расположен и сам Cr^{III} , то эта сторона (часть) молекулы делается двухвалентной $[\text{Cr}^{III}(\text{N}_x-1)\text{Cl}']$, а после притягивания второго отрицательного атома — даже и одновалентной $[\text{Cr}^{III}(\text{N}_x-2)\text{Cl}_2'']$. Побочные валентности при этом играют роль только в той мере, поскольку их число ограничено координационным числом 6 и поэтому на каждый присоединяющийся к центральному атому хрома отрицательный остаток должна быть удалена от этого центрального атома одна нейтральная часть так, чтобы максимальное координационное число не оказалось превзойденным. И, наоборот, можно сказать, что нейтральные части при их вступлении оттесняют отрицательные остатки от центрального атома и благодаря этому изменяют валентность комплекса. Однако не сами они обуславливают это изменение, но последнее вызывается только изменением положением отрицательных

остатков. Общая же сумма главных валентностей центрального атома и связанных с ним остатков, независимо от того, находятся ли они внутри или вне комплекса, всегда остается постоянной.

Теория „валентности поля“. Если мы будем определять соединения с главными валентностями в качестве таких, при образовании которых происходит переход электронов от одних из их комплексов к другим, то тогда и ковалентные соединения нам придется рассматривать (стр. 20) в качестве соединений, образованных благодаря проявлению побочных валентностей. Будем ли мы действительно считать, напр., молекулу хлора или вообще всякое неполярное соединение за соединение с побочными валентностями, — или нет — это дело вкуса и зависит от довольно произвольных определений, которые логически не являются вполне обоснованными. Поэтому в последнее время вообще склонны уничтожить разницу между главными и побочными валентностями и вместо этого разделять химические соединения на — электровалентные и ковалентные (стр. 20). Однако кроме этих двух классов соединений существует еще третий, и к тому же наиболее обширный, в который бесспорно входят только те соединения, которые раньше обозначали в качестве „соединений с побочными валентностями“, причисляя между тем значительное число несомненно ковалентных соединений к соединениям с главными валентностями. Этот класс составляют „соединения с валентностью поля“.

Если считать, что вещество построено из положительных и отрицательных электрических частиц, то, между ними, в виду того, что эти частицы находятся друг от друга на известном, хотя бы и крайне незначительном расстоянии, должны образовываться электрические поля, которые заполняют пространство между положительными и отрицательными частицами. В этом смысле уже элементарный атом имеет электрическое поле, так как в нем имеются отдельные положительные и отрицательные области (Томсон, Штарк, Кауфман). Еще обширнее — эти поля в полярных молекулах: в молекуле NaCl атом натрия образует положительный, а атом хлора отрицательный полюс, а между ними находится силовое поле. Вторая молекула хлористого натрия, которая приблизится к первой, будет поэтому стремиться принять такое положение, чтобы ее отрицательный полюс занял положение возможно близкое к положительному полюсу первой молекулы, а положительный полюс — приблизился бы к отрицательному полюсу первой. При этом получится образование, соответствующее схеме строения молекулы Hg_2Cl_2 , представленной на рис. 38 (стр. 217). Этим, однако, не исчерпываются возможности присоединения, но действие поля будет простирается и дальше, также вверх, вниз, вперед, назад, направо и налево, другими словами — по всем направлениям пространства. Новые молекулы будут, таким образом, присоединяться по трем направлениям пространства, и в результате получится гигантская молекула, в которой нам трудно узнать кристалл. Последний, следовательно, образуется благодаря действию валентности поля, которая может, со своей стороны, обнаружить все переходы к электро- или к ковалентности, поскольку ее действие может быть связано с отклонением электронных орбит в отдельных молекулах. Наиболее чистый тип продуктов присоединения будет встречаться у тех соединений, у которых это отклонение (электронных орбит) происходит всего меньше.

Таким образом, благодаря действию валентности поля, могут протекать реакции присоединения, в которых переход электронов и не играет существенной роли и для которых равным образом не является характерной общей принадлежность одних и тех же электронов к различ-

ным атомам (ковалентность). К этого рода процессам принадлежит, например, наряду с многими другими, образование гидратов, аммиакатов, или двойных солей. Покажем на нескольких примерах, к каким выводам здесь приводит принятие связи при посредстве валентности поля (Ergain. *Chemische Valenz-und Bindungslehre*, Leipzig, 1928, стр. 259).

Представим себе, что, например, в соединении типа $[Me(H_2O)_x]R$ электронный эффект центрального атома, Me, находящегося по нашему предположению в ионизированном состоянии, распределен по поверхности его внешней оболочки. Разумеется не следует думать, что эти электроны неподвижны: они находятся в определенном движении, однако некоторые средние точки их действия при их движении могут выделяться, как особые места проявления энергии, и последние можно рассматривать как угловые точки октета. Согласно этому в таких углах будет особенно сильно обнаруживаться электроотрицательное действие составных частей атома; наоборот, на средних точках плоскостей куба октетов это электроотрицательное действие выражено наиболее слабо. Может быть здесь это электроотрицательное действие под влиянием атомного ядра даже прямо таки переходит в электроположительное действие. Во всяком случае атом представляется окруженным силовыми полями, которые, соответственно положению шести средних точек плоскостей куба, имеют шесть наиболее положительных полюсов. Это представление можно, конечно, помимо октета, который здесь рассмотрен лишь в качестве примера, — приложить и ко всякой иной конфигурации электронов.

Если теперь какаянибудь молекула, вроде H_2O или NH_3 , представляющая из себя диполь (а ведь чрезвычайно большое количество молекул являются биполями), приблизится к центральному атому, то ее отрицательные полюс, в наших случаях, следовательно, кислород и, соответственно, азот, будет испытывать притяжение со стороны средних точек плоскостей куба; поэтому он расположится вокруг центрального атома в положении углов октаэдра. Этим и объясняется координационное число шесть, или, если центральный атом образует тетраэдр, — координационное число четыре. Координационное число шесть не может быть превышено в том случае, если шесть нейтральных частей уже полностью окружают центральный атом; если же они при этом оставляют достаточно места для вступления еще новых нейтральных частей, то вокруг центрального атома может сгруппироваться и больше шести нейтральных частей, так как ведь силовые поля являются положительными не только в средних точках плоскостей куба. Если место на плоскости куба достаточно велико для принятия по две нейтральных части, то координационное число шесть обращается в число двенадцать.

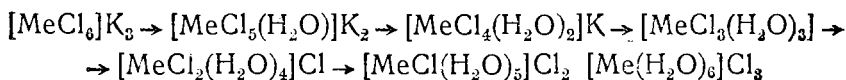
Если термическая энергия колебаний присоединенных нейтральных частей — велика, то они будут преодолевать притяжение положительных полей и начнут, частично или полностью отщепляться в результате диссоциации. Если путем диссоциации удаляются только некоторые из них, то остающиеся при помощи своих атомов, образующих отрицательные полюсы, будут в особенно сильной степени концентрированы на себе положительное действие центрального атома. На долю каждой прикрепившейся отрицательной частицы теперь будет приходится уже не одна шестая часть положительного силового поля, но освободившаяся энергия положительного поля с мест отщепления оторвавшихся частиц добавится к энергии притяжения остающихся; она будет, правда, действовать не с той силой, как в наиболее благоприятных местах ее приложения, так как центр ее возникновения будет теперь отстоять дальше от нового места ее приложения.

До сих пор мы ограничивались рассмотрением таких соединений, в которых присоединенные молекулы являлись „нейтральными“. Перейдем теперь к соединениям типа $(AlF_6)Na_3$, где соединенные с центральным атомом остатки являются заряженными ионами ($[F]'$). Наблюдающиеся здесь соотношения совершенно такие же. Атом алюминия является окру-

женным электронным октетом, который образуется уже при возникновении соединения AlF_3 . Этот октет имеет шесть плоскостей куба, обладающих наиболее электроположительными серединными точками. Три из них электростатически притягивают три атома входящих в молекулу AlF_3 . Три остальных являются в электростатическом отношении ненасыщенными и могут, поэтому, притягивать какие-нибудь другие отрицательные ионы, например, ионы фтора, находящиеся в молекулах NaF . Дело здесь заключается, следовательно, также только в электростатическом притяжении наиболее положительных частями атома Al , как и в предыдущем случае дело сводилось к притяжению H_2O или NH_3 наиболее положительными частями атома Me . Также и здесь, при октетной форме атома, произойдет октаэдрическое расположение ионов фтора. Для того, чтобы здесь могло быть в наличии достаточное число ионов фтора одновременно должны, конечно, здесь же оказаться и атомы натрия; ведь они в равном числе содержатся в тех молекулах фтористого натрия, из которых почерпнуты присоединенные к комплексу ионы фтора. Между тем надо заметить, что нет большой разницы в том, притянуты ли, как в первом классе, положительными плоскостями атома (при помощи отрицательных полюсов) нейтральные части или, как в данном классе, такому притяжению подвергаются отрицательные ионы. Вся разница состоит только в том, что когда притягиваются отрицательные ионы, то соответственно и положительные ионы должны оставаться где-то, например во внешней сфере. При этом самое ядро также может функционировать, как положительный противовес в отношении присоединенных отрицательных ионов. Существенным при этом является только, чтобы ядро при этом приобрело замкнутый октет, у которого шесть плоскостей могли бы действовать в качестве положительных мест прикрепления (или чтобы ядро приобрело квартет, у которого четыре тетраэдрические плоскости могли бы также функционировать в качестве плоскостей прикрепления).

Соответственно с этим, в соединениях подобных $(AlF_6)Na_3$, несомненно существует разница между главными и побочными валентностями. А именно, здесь все атомы проявляют главную валентность в том смысле, что они отдают или принимают электроны, благодаря чему они приобретают структуру атомов благородных газов. Но сверх того атом алюминия и атом фтора проявляют еще и побочную валентность в том отношении, что первый из них электростатически притягивает своими положительными местами прикрепления отрицательные ионы фтора; располагая их вместе с тем вокруг себя в виде наиболее геометрически правильного тела.

Теперь мы переходим к рассмотрению соединений, в которых, как например, в $[MeCl_3(H_2O)_3]$, собраны как нейтральные части, так и отрицательные атомы. Никакой разницы в действии побочной валентности на включенные части здесь не существует. Как молекулы H_2O , так и ионы Cl' удерживаются электростатическим притяжением средних точек плоскостей Me -октета. Когда при переходах в ряду:



атомы хлора шаг за шагом вытесняются молекулами воды и при этом те из них, которые в первых членах не способны к ионизации, становятся в следующих членах все более и более способными к ионизации, — то это происходит от того, что при конкуренции между Cl' и H_2O за место около центрального атома, по мере возрастания внедрения воды, последняя в отно-

шении своего притяжения к полю приобретает перевес и оттесняет Cl^- от атома Me . Поскольку хлор уже перестает удерживаться валентностью поля, он начинает обнаруживать свои ионные свойства. Можно было бы ион $[\text{MeCl}_6]^{2-}$ рассматривать, как внутренний комплекс; действительно, хотя атомы Cl , благодаря отнятию у них атомом Me электронов, и образуют здесь полные октеты, но все же они удерживаются атомом Me и не могут перейти в состояние свободных ионов, так как средние точки плоскостей октета Me одновременно удерживают эти отрицательные атомы Cl . Только тогда, когда средним точкам плоскостей будет предоставлен в качестве замены атомов Cl (ионов) другие объекты, например, молекулы H_2O , от их притяжения освобождается хлор и при том именно в том виде, в котором он был до этого прикреплен к атому Me , т. е. в виде иона. Таким образом, связанный ион, который не мог в этом виде обнаружить своих свойств, становится теперь свободным ионом.

Таким образом мы здесь наблюдаем в первую очередь молекулярную связь. Только после ее разрушения становится доступной для наблюдения полярная природа отдельных составных частей. В противоположность прежним воззрениям, мы здесь утверждаем, что при выходе одного атома из ядра, он отнюдь не приобретает заряда; он им обладал и до этого, только не мог его обнаружить. Он в такой же мере осуществлял свою „главную валентность“ и находясь внутри комплекса, тем, что участвовал в образовании октета, как и после своего отщепления. Изменение валентности комплекса при выходе этого атома хлора является поэтому вполне понятным.

С этой точки зрения не является уже неожиданным и то, что даже благородные газы, как известно, способны образовывать гидраты. Ведь и они образуют полные октеты, которые также, как у ионов, должны быть в средних точках своих плоскостей более положительными, чем у углов. Эти октетные плоскости становятся уже неспособными к восприятию нейтральных частей только в той мере, в которой они перекрываются другими атомами или полями.

Так как все атомы имеют поля, то они, в сущности, должны были бы все быть способными образовывать молекулярные соединения. Если этого не наблюдается, то это зависит от того, что многие поля — очень слабы и поэтому термические колебания нейтрализуют их способность к образованию соединений. Положительный полюс плоскости октета должен быть конечно тем более действенным, чем ближе от него находится атомное ядро, т. е. он наиболее активен у небольших атомов; далее, чем сильнее положительная нагрузка — что имеет место у металлов — тем выше будет степень валентности. Оба этих факта вполне подтверждаются наблюдениями.

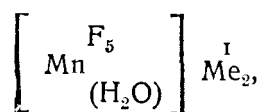
Таким образом, положение Вернера, что между главной и побочной валентностями не существует различия, оправдывается постольку, поскольку части, связанные в комплексе главными валентностями, всегда связаны также и побочными валентностями. В комплексе не существует соединения, образованного исключительно при посредстве главной валентности, и все в нем связано при помощи одной и той же валентности, а именно валентности поля, которую, поскольку она проявляется между целыми молекулами, часто обозначают как молекулярную валентность. Однако, кроме того, в атомах или радикалах наблюдается и переход электронов, т. е. проявляется и главная валентность. Представление о связи отдельных частей при помощи молекулярной валентности требует допущения о равноценном пространственном расположении связанных частей, которое действительно и было установлено исследованиями Вернера. Если же

в каком-нибудь случае мы можем принять проявление действия главной валентности (полярной валентности) без участия молекулярной валентности, то в этом случае — нет необходимости в допущении пространственно однородного расположения частей; такие связи главной валентности вполне могут отличаться от тех, которые содержат также и молекулярные валентности.

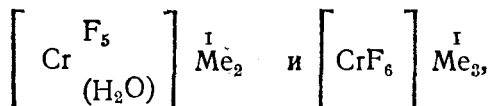
При толковании неустойчивых соединений аддитивного типа в качестве соединений только валентности поля, получающихся без существенного смещения электронов — не встречается никаких затруднений. Наоборот, в прочных комплексных соединениях переход электронов играет, возможно, все таки некоторую роль. Сэдживик (*Z. Elektrochem.*, **34**, 445 [1928]) принимает, что в таких соединениях происходит присоединение электронов составных частей, связанных с ядром, к основной электронной структуре центрального атома, в результате чего эта структура принимает характер, похожий на структуру благородных газов. В пользу этого, может быть, говорит то обстоятельство, что при присоединении иногда изменяются магнитные свойства веществ. Дело в том, что парамагнетизм обнаруживается там, где промежуточные электронные оболочки атомов — не заполнены (стр. 50), в особенности у элементов „переходных рядов“. Так, например, у кобальтиаков парамагнитные свойства иногда бывают иными, чем у обычного иона кобальта, и если верно, что такое изменение действительно связано с изменением электронного строения промежуточной оболочки, то из этого можно было бы сделать вывод, что в образовании кобальтиаков принимают участие не только одни валентности поля.

Двойные галоидные соединения. Вернемся теперь к исходному пункту нашего обсуждения (стр. 248), к рассмотрению двойных галоидных солей. После сказанного нам теперь ясно, что эти соли должны играть более значительную роль среди соединений трехвалентных элементов, среди чем двухвалентных, так как с повышением валентности увеличивается и способность к образованию комплексов. Поэтому мы среди двойных галоидных соединений трехвалентных металлов можем ожидать появления более устойчивых и поэтому более характерных комплексов, чем среди двухвалентных элементов, и можем предвидеть, что у четырехвалентных элементов, их устойчивость будет проявляться еще в большей степени. Однако не все галоиды в одинаковой мере способны образовывать устойчивые двойные соли. Самыми устойчивыми здесь являются цианиды, за ними следуют фториды; роданиды, часто также очень сильно комплексны; наоборот хлориды, бромиды и иодиды, за исключением их соединений с золотом образуют менее прочные комплексы, и только у их солей с четырехвалентными элементами мы также встретимся с соединениями наивысшей комплексности.

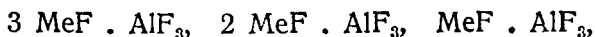
Из двойных фторидов трехвалентных металлов, кроме уже упомянутых двойных солей ванадия (стр. 248 и дальше) известны соединения марганца, например:



отличающиеся темнокрасным, почти черным цветом; они устойчивы также и в виде темнокрасных растворов. Далее известны двойные фториды хрома, например следующих типов:



которые в воде нерастворимы; некоторое значение имеют встречающиеся в природе, также нерастворимые, двойные фториды алюминия, которые подобно соответствующим соединениям железа, встречаются в виде типов:

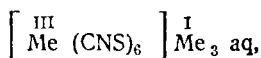


при чем содержание в них воды не всегда соответствует количеству, требуемому координационным числом 6.

Двойные хлориды, бромиды и иодиды, как уже было упомянуто на стр. 245, обнаруживают явления изомерии, которая хорошо объясняется координационным учением. Эти соединения не особенно сильно комплексны, однако всетаки настолько, что например, BiCl_3 при добавлении к раствору достаточного количества хлорида щелочного металла растворяется без заметного гидролиза. Большой интерес представляют здесь соединения типа

$2 \overset{\text{III}}{\text{MeCl}_3} \cdot 3 \overset{\text{I}}{\text{MeCl}}$, которые подтверждают, что даже и в этих соединениях может происходить полимеризация MeCl_3 в двойную молекулу. Такие вещества встречаются, например, среди соединений алюминия и висмута. Сильнее всего комплексны соединения золота, свободная комплексная кислота которых — золотохлористоводородная (тетрахлорозолотая) кислота $[\text{AuCl}_4]\text{H}$, может быть даже изолирована в кристаллической форме с 4 молекулами кристаллизационной воды. Она получается при растворении золота в избытке царской водки и образует светложелтые иглы, как и соли, комплексный характер которых в водных растворах был доказан еще в 1859 году Гитторфом (Pogg. 106, 523); этот исследователь установил в таких соединениях перенесение золота при электролизе к аноду. Соли этой кислоты с тяжелыми металлами отличаются значительным содержанием воды (8—12 молекул), что соответствует тому наблюдению, что при сочетаниях пространственно небольшого катиона с двумя объемистыми анионами способность присоединения нейтральных частей бывает чрезвычайно велика (стр. 261), причем содержание воды возрастает с уменьшением объема металла; последнее для солей металлов с наименьшим объемом составляет 12 молекул, для объема средней величины — 6, для солей щелочных металлов, имеющих сравнительно небольшой атомный объем — от 2 до 4 молекул, а для щелочных металлов отличающихся большим объемом и для солей объемистых органических оснований — 0 молекул H_2O . Если катион этих солей очень велик, то они обыкновенно труднорастворимы, и поэтому их свободная кислота может служить реактивом на комплексные катионы например, соединений трехвалентного кобальта, или органических объемистых оснований (напр., алкалоидов). Также и двойные иодиды золота, образующие комплекс $[\text{AuJ}_4]$, являются очень устойчивыми; они в этом отношении значительно превосходят простой иодид AuJ_3 , в виду того, что, как было объяснено выше, устойчивость соединения повышается при его вхождении в комплекс. Эти двойные иодиды образуют черные кристаллы.

Все двойные роданиды отвечают формуле:



и только соответствующие соединения золота имеют формулу $[\text{Au}(\text{CNS})_4] \overset{\text{I}}{\text{Me}}$. Характер их комплекса бывает очень различным. Наряду со слабо комплекс-

ными соединениями, как, например, ярко-красные двойные роданиды ванадия, $[V(CNS)_6] Me_3 \cdot 4H_2O$ или фиолетовые — титана, $[Ti(CNS)_6] Me_3 \cdot 6H_2O$, среди них встречаются и чрезвычайно сильные комплексные соединения, как, например комплексы, образуемые хромом. В виннокрасном растворе соединение $[Cr(CNS)_6]H_3$, которое — устойчиво даже при кислой реакции раствора, нельзя обнаружить ни реакциями осаждения хрома, ни реакциями осаждения остатка родана.

Практический интерес представляют роданиды железа, в виду того, что, как известно, недиссоциированный роданид трехвалентного железа $Fe(CNS)_3$, благодаря его интенсивно-красному цвету употребляется как реактив на Fe^{+++} или на ионы родана. $Fe(CNS)_3$ с избытком $KCNS$ также образует двойной роданид $K_2[Fe(CNS)_6]$; он имеет фиолетовый цвет, однако отличается только очень слабой комплексностью и тотчас же разлагается водой с образованием глубококрасного $Fe(CNS)_3$; впрочем это комплексное соединение можно без разложения растворить в спирте, причем получается фиолетовый раствор (Rosenheim и Sohn, Anorg. Chem. 27, 296 [1901]). Простой роданид, $Fe(CNS)_3$, в некислотном растворе теряет при достаточном разведении свою красную окраску, так как при этих условиях он гидролизуется на $Fe(OH)_3$ и $HCNS$; при подкислении образовавшийся благодаря гидролизу $Fe(OH)_3$ вновь образует ионы Fe^{+++} , последние с $(CNS)'$ соединяются вновь в недиссоциированные молекулы $Fe(CNS)_3$, и красный цвет раствора восстанавливается. Если же не производить подкисления, то даже избыток $KCNS$ не вызывает больше появления красной окраски, так как в растворе не хватает достаточного количества ионов Fe^{+++} . В растворах средней концентрации, где гидролиз не играет еще большой роли, красная окраска усиливается от добавления как $KCNS$, так и ионов Fe^{+++} , ибо каждое из этих веществ, согласно закону действия масс, уменьшает хотя бы и очень незначительную степень имеющейся диссоциации $Fe(CNS)_3$, а ведь эта диссоциация и обуславливает обесцвечивание раствора.

Отдельные комплексные цианиды

Наиболее сильно комплексны — двойные цианиды. Они большею частью не распадаются даже в кислом растворе и во всех случаях отличаются своим цветом от некомплексных соединений металлов, лежащих в их основе. Состав содержащихся в них комплексных ионов отвечает

формуле $[Me(CN)_6]^{''''}$. Исключение, как в отношении состава, так и в смысле устойчивости комплексной кислоты составляет здесь соединение золота. Последнее содержит комплекс $[Au(CN)_4]'$ и отличается настолько слабой комплексностью, что распадается при подкислении его раствора, так как освобождающаяся при этом цианистоводородная кислота не образует достаточного количества ионов CN' для перемещения реакции $Au(CN)_4 \rightleftharpoons Au(CN)_3 + CN'$ настолько влевую сторону, чтобы прекратилось выпадение остатка. Соли комплекса $[Au(CN)_4]'$ бесцветны и легко растворяются в воде. Группы циана могут в этом комплексе частично заме-

щаться галоидами, например, $[Au(CN)_2 J_2]'$.

Комплексы типа $[Me(CN)_6]^{''''}$ получают путем обработки растворов, содержащих ионы Me^{+++} , избытком ионов CN' , например, при добавлении к растворам солей Me^{+++} избытка KCN или при растворении в KCN их гидроокисей. В качестве промежуточных соединений при добавлении к этим солям растворов цианистого калия иногда сначала выпадают осадки раз-

личного состава, которые затем растворяются, часто только при кипячении. Второй способ получения соединений типа $\left[\overset{\text{III}}{\text{Me}}(\text{CN})_6 \right]'''$ состоит в окислении соединений $\left[\overset{\text{II}}{\text{Me}}(\text{CN})_6 \right]''''$; так, $\text{K}_3 \left[\overset{\text{III}}{\text{Fe}}(\text{CN})_6 \right]$ можно получить путем

окисления $\text{K}_4 \left[\overset{\text{II}}{\text{Fe}}(\text{CN})_6 \right]$ хлором, бромом, перманганатом или окисью свинца, однако иногда восстановительный потенциал двойного цианида низшей степени окисления настолько значителен, что его окисление происходит

уже на воздухе (переход $\left[\overset{\text{II}}{\text{Mn}}(\text{CN})_6 \right]''''$ в $\left[\overset{\text{III}}{\text{Mn}}(\text{CN})_6 \right]'''$ или $\left[\overset{\text{II}}{\text{Co}}(\text{CN})_6 \right]''''$ в $\left[\overset{\text{III}}{\text{Co}}(\text{CN})_6 \right]'''$). В последнем из приведенных примеров остаток $\left[\overset{\text{II}}{\text{Co}}(\text{CN})_6 \right]''''$ при отсутствии доступа воздуха разлагает даже воду, в которой он растворен, выделяя водород и освобождая атомы H из содержащихся в воде ионов H⁻; таким образом, подобно ионам Cr⁻ и ионам V⁻ (стр. 118) он является менее благородным, чем ион H⁻.

Из этого класса соединений большею частью получают калийные соли, которые отличаются средней степенью растворимости в воде и хорошо кристаллизуются. Натриевые соли, равно как и некоторые соли тяжелых металлов, гораздо более растворимы, в то время как другие соли не растворяются в воде и образуют характерные, ярко окрашенные осадки. Щелочные соли двойного цианида трехвалентного хрома — светложелтые, марганца — темнокрасные до черного цвета, соответственные соединения кобальта — интенсивно желтые, и железа — буро-красные (красная кровяная соль). Соединения хрома, марганца, кобальта и железа друг с другом изоморфны. Из соединений кобальта и железа можно при подкислении сильными кислотами выделить свободные комплексные кислоты; так, например, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{H}_3$ выпадает при действии крепкой соляной кислоты в виде коричнево-красных игл. Эти кислоты легко растворяются в воде и спирте, а с эфиром, как и вообще с органическими, кислородосодержащими соединениями образуют продукты присоединения; последние чаще всего получают встряхиванием водных растворов комплексных кислот с органическими веществами; в вакууме они теряют органическую составную часть, причем происходит выделение свободной кислоты, в чистом виде; по такому методу можно, например, получать кислоту $[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{H}_3$ (Bayer и Villiger, В. 34, 2579 [1901]; 35, 1206 [1902]). Байер рассматривал эти вещества как соединения четырехвалентного кислорода, однако — нет основания допускать такое увеличение главной валентности кислорода при присоединении молекул органических веществ.

Осадки, образующиеся при действии соединений щелочных металлов на соли тяжелых металлов, всегда содержат некоторое количество щелочи, и так как эти осадки большею частью имеют вид хлопьев, или слизисты, или студнеобразны и имеют, следовательно коллоидную природу, то трудно установить, связана ли с ними щелочь путем химической валентности или же она отчасти или даже полностью адсорбирована. Однако, очень вероятно, что адсорбция щелочи играет здесь значительную роль. Из этих соединений — наиболее известно цианистое соединение трехвалентного железа, в котором щелочный металл отчасти замещен ионом двухвалентного железа. (Турнбуллева синь — ее схематическая

формула: $\left[\overset{\text{III}}{\text{Fe}}(\text{CN})_6 \right] \overset{\text{II}}{\text{Fe}}\text{K}$. Принципиально она является идентичной с теми

осадками, которые образуют цианистые соединения двухвалентного железа с солями окиси железа (берлинская лазурь, схематически: $\left[\overset{\text{II}}{\text{Fe}}(\text{CN})_6 \right] \overset{\text{III}}{\text{FeK}}$). При этом следует обратить внимание на то, что комплексный ион трехвалентного железа отличается окисляющей, а комплексный ион двухвалентного железа — восстанавливающей способностью, так что первый из них окисляет находящийся вне комплекса ион Fe^{++} до Fe^{+++} , а двухвалентный комплексный ион восстанавливает находящийся вне комплекса Fe^{+++} до Fe^{++} . При этом одновременно происходит восстановление $\left[\overset{\text{III}}{\text{Fe}}(\text{CN})_6 \right]^{4-}$ в $\left[\overset{\text{II}}{\text{Fe}}(\text{CN})_6 \right]^{4-}$, а также соответственно окисление $\left[\overset{\text{II}}{\text{Fe}}(\text{CN})_6 \right]^{4-}$ в $\left[\overset{\text{III}}{\text{Fe}}(\text{CN})_6 \right]^{4-}$. Таким образом, как внутри, так и вне комплекса образуется одновременно и двухвалентное и трехвалентное железо, и от относительного количества присутствующих солей при этом будет зависеть, какая из этих форм получит преобладание. Равным образом, добавляя большой избыток ионов Fe^{+++} , или соответственно Fe^{++} , можно значительно понизить содержание щелочных металлов в осадках, так что, наконец, состав их почти точно будет соответствовать формулам чистых соединений: $\overset{\text{II}}{\text{Fe}}_3 \left[\overset{\text{III}}{\text{Fe}}(\text{CN})_6 \right]_2$ и соответственно $\overset{\text{III}}{\text{Fe}}_4 \left[\overset{\text{II}}{\text{Fe}}(\text{CN})_6 \right]_3$. Однако приведенное здесь строение этим осадкам нельзя приписать бесспорно. Коллоидный характер их оказывает также сильное влияние и на их внешний облик. Иногда они получаются в виде столь мелких частиц, что образуют псевдораствор (например, если для осаждения были взяты точно эквимолекулярные количества соли Fe^{++} и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; иногда выпадение происходит непосредственно в виде нерастворимого объемистого осадка; в других случаях коллоидные осадки при промывании водой образуют темно-голубые растворы, а иногда они совершенно не растворяются; часто также вместо синего цвета растворов или осадков получается зеленый, что происходит в особенности в том случае, если работу ведут с очень разведенными растворами. При „постарении“ все эти продукты становятся похожими друг на друга, принимая черносиний цвет и делаясь нерастворимыми. Тем не менее, соответственно видоизменяя условия осаждения, можно добиться получения продуктов, которые долгое время заметно отличаются друг от друга по своей окраске; переведенный в сухое состояние коллоид затем уже очень упорно сохраняет свои свойства. Полученные таким образом осадки обнаруживают в очень сильной степени нечувствительность к реактивам; в кислотах они не растворяются даже в свежесажденном виде; но они немедленно растворяются в щелочах с образованием бесцветных растворов, из которых при подкислении вновь выпадает синий осадок.

Соли трехвалентного железа при взаимодействии с железосинеродистым калием гексацианоферр(II)-атом калия, при каковом взаимодействии можно было бы ожидать образования соединения— $\overset{\text{III}}{\text{Fe}} \left[\overset{\text{III}}{\text{Fe}}(\text{CN})_6 \right]$, не дают осадка, а образуют раствор бурого цвета. Соли двухвалентного железа с железистосинеродистым калием (с гексацианоферр(II)-атом калия) дают белый осадок, отвечающий схематической формуле $\overset{\text{II}}{\text{Fe}} \text{K}_2 \left[\overset{\text{II}}{\text{Fe}}(\text{CN})_6 \right]$, или соответственно $\overset{\text{II}}{\text{Fe}}_2 \left[\overset{\text{II}}{\text{Fe}}(\text{CN})_6 \right]$, который вскоре окисляется на воздухе, становится синим.

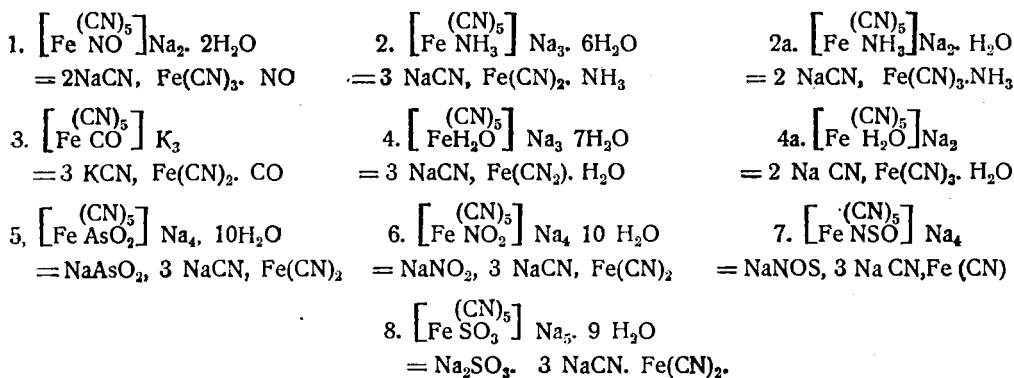
Химические свойства цианидов трехвалентного железа определяются их сильной комплексностью и их окисляющей функцией. Они не обнаруживают обычных реакций на ионы Fe^{+++} ни с едким натром, ни с рода-

нистым калнем, ни с сернистым аммонием, и железо в них можно обнаружить только после их разложения прокаливанием. Из многочисленных вызываемых ими реакций окисления, которые особенно часто применяются в органической химии, мы упомянем здесь только о том, что они окисляют сероводород в серу, и что перекись водорода восстанавливается ими в щелочном растворе, с выделением кислорода, причем сами они нацело переходят в желтую соль железистосинеродистого калия. На механизме этой реакции мы еще остановимся в последующем изложении.

Одна из групп циана в железных гексациановых соединениях может координационно замещаться другими заместителями; получающиеся таким путем производные представляют значительный интерес.

Они являются производными частью двухвалентного и частью трехвалентного железа, и первые могут быть во многих случаях переведены путем окисления бромом или при помощи других окислителей в соединения трехвалентного железа.

Для получения таких соединений большею частью исходят из железистосинеродистых соединений (гексацианоферр(II)-атов). Важнейшими соединениями этого типа являются:



Из приведенных внизу (под комплексными формулами) формул двойных солей (в развернутом виде) усматривается, что соединения, за исключением №№ 1, 2a и 4a, являются производными двухвалентного железа. В пользу этого говорит то обстоятельство, что некоторые из них, например, содержащие NH_3 , H_2O и NO_2 , отличаются еще способностью окисляться, и, следовательно, они очевидно принадлежат к низшей степени окисления. В связи с этим К. А. Гофман (Ann. 312, 1 [1900]) различает здесь соединения обеих степеней окисления, экспериментальное получение которых большею частью ведет через соединение (1), „нитропрусида натрия“, к пруссо- и прусси-соединениям. Пруссо-соединения большею частью окрашены в желтый до красно-желтого цвета, а прусси-соединения — в карминово-красный до фиолетового; все они хорошо кристаллизуются.

Радикалы $[\overset{\text{II}}{\text{Fe}}(\text{CN})_5]'''$ и $[\overset{\text{III}}{\text{Fe}}(\text{CN})_5]''$ отличаются на одну валентность от радикалов $[\overset{\text{II}}{\text{Fe}}(\text{CN})_6]''''$ и $[\overset{\text{III}}{\text{Fe}}(\text{CN})_6]'''$, так как CN является не нейтральной частью, но образуется путем присоединения иона CN' , и поэтому негативирует комплекс. Если этот негативирующий остаток CN' заменить нейтральной частью (NO, NH_3 , CO и т. д.), как это произошло в соединениях (1), (2), (3) и (4), то пентациановый ион будет на одну валентность ни же, чем тот гексациановый ион, из которого первый произошел. Если же

CN' заместить таким остатком, который сам может вступать в соединение в качестве отрицательного иона, то валентность от этого не изменяется в том случае, если соответствующий отрицательный ион также является одновалентным соединением, напр., в соединениях (5), (6), (7) с ионами NO_2' , AsO_2' , NOS' , но валентность комплекса увеличивается в том случае, если валентность отрицательного иона больше, чем у циана; при этом увеличение ее происходит на такую величину, на которую валентность замещающего остатка превосходит валентность циана (в соединении (8) SO_3'' на одну валент-

ность выше, чем CN', поэтому гексациановый остаток $\left[\overset{\text{II}}{\text{Fe}(\text{CN})_6} \right]''''$ после замещения CN на SO_3 становится пятивалентным).

Наиболее известным из этих соединений и служащим также исходным продуктом для получения остальных является соединение № 1, нитропруссид натрия; его получают окислением $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_4$ разбавленной азотной кислотой и нейтрализацией содой. Благодаря интенсивно-фиолетовой окраске, которую он обнаруживает при взаимодействии с сульфидами щелочных металлов, он имеет применение в аналитической химии. Этот фиолетовый цвет, по Гофману, зависит от соединения (7), которое образуется, однако, только в отсутствии крепких щелочей; в присутствии же их находящееся в соединении (1) трехвалентное железо окисляет группу NO до NO_2 —соединение (6)—, переходя при этом в двухвалентное железо. Однако в слабо кислом растворе эта реакция протекает опять таки и в обратном направлении: при пропускании тока углекислоты в раствор соединения (6) вновь образуется соединение (1), причем железо окисляется, а NO_2 восстанавливается.

$[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Na}_3$ [соединение (4)] всегда образуется в том случае, когда группа NO в соединении (1) разрушается в отсутствии какой-нибудь другой нейтральной части, например, воды, которая могла бы стать на место этой группы; разрушение группы NO происходит при действии восстанавливающих средств, как H_2S , гидроксилamina, фенилгидразина, или перекисей в роде H_2O_2 , PbO_2 , однако только при низкой температуре; при более высокой температуре образуются гексациановые соединения.

Содержащее аммиак соединение (2) образуется из (1) при действии на последнее крепкого аммиака или при пропускании над ним струи газообразного аммиака. Его можно перевести путем окисления в прусси-соль

$\left[\overset{\text{III}}{\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)} \right]\text{Na}_2$ (2a), которая со своей стороны служит исходным веществ-

вом для получения содержащей воду пруссисоли $\left[\overset{\text{III}}{\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})} \right]\text{Na}_2$ (4a). Все эти реакции в большей или меньшей степени — обратимы. Действуя избытком цианистого калия, можно даже из пентациановых соединений получить обратно гексациановые. При действии сульфита или арсенита калия из них получают соединения (5) и (8), причем прусси-соли сначала восстанавливаются в пруссо-соединения, и уже в этих последних происходит вытеснение других групп остатками SO_3 и AsO_2 .

Такие же соотношения, как у железно-циановых комплексов, мы находим и у кобальтоциановых комплексов. И здесь при соединении растворов солей кобальта с какой-нибудь двойной окисной цианистой солью кобальта образуются осадки, соответствующие осадкам берлинской лазури; они имеют оранжевый цвет и студнеобразную консистенцию. Далее и здесь часть циана может быть замещена другими остатками, например, группами NO_2 ; однако этот класс соединений еще мало изучен.

Комплексы галоидных солей трехвалентных металлов с NH_3 (кобальтаки; хромаки)

То обстоятельство, что мы до сих пор при обсуждении координационного учения очень часто упоминали о соединениях, содержащих в качестве нейтральных тел аммиак, не является случайностью. Эти соединения для некоторых трехвалентных металлов отличаются совершенно исключительной устойчивостью комплекса, в особенности соответствующие соединения кобальта, хрома, а также и золота (четыревалент. металл. см. при платине, стр. 295). Другие галоидные соли трехвалентных металлов, хотя и могут также соединяться с аммиаком, однако, получающиеся при этом соединения — не прочнее, чем соответствующие соединения аммиака с солями двухвалентных металлов. Для ванадия и титана таких соединений вообще пока еще не получено.

Аммиакаты железа и алюминия никогда не получают мокрым путем; сродство воды к этим металлам в этом случае настолько значительнее, чем сродство к ним аммиака, что вода в растворе немедленно становится в таких соединениях на место аммиака. Однако они получают при действии газообразного аммиака на сухие галоидные соли, при чем последние, как и соли двухвалентных металлов, очень сильно вспучиваются, поглощая 6 молекул аммиака. Это поглощение для иодистого алюминия может, повидимому, идти еще дальше, но в получающихся при этом соединениях, которые могут содержать, например, 20 молекул NH_3 (Franklin, Amer. Chem. Soc. 37, 847 [1915]), происходит присоединение аммиака не только координационным, но и адсорбционным путем. Эти соединения отщепляют при нагревании в более или менее полной мере свой аммиак обратно, но те из них, которые содержат сравнительно меньшее количество NH_3 , иногда бывают очень жароустойчивыми; так, например, $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NH}_3$ при 400° перегоняется без разложения (Baud, Ann. Chim. Phys. (8), 1, 8 [1904]). Совершенно иначе ведут себя при нагревании аммиакаты галоидных солей хрома и кобальта; они при этом отщепляют без разложения самое большое 1 молекулу аммиака, а затем всегда разлагаются, образуя галоидный аммоний и азот, причем металлическая соль восстанавливается до двухвалентной ступени. В растворенном состоянии их комплексы, в которых почти всегда достигается максимальная валентность, равная 6, — чрезвычайно устойчивы. В этом отношении к ним приближаются аммиакаты трехвалентного золота, содержащие катион $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]^{+++}$ с максимальной валентностью 4; из этих аммиакатов золота, согласно Вейтцу (Ann. 410, 132 [1915]), аммиак не удается удалить даже при прибавлении к ним концентрированных кислот, как и из аммиакатов кобальта и хрома. Из многочисленных аммиакатов золота как раз галоидо-соли склонны разлагаться (в гремучее золото); о них мы подробнее скажем в дальнейшем изложении.

В противоположность всем остальным аммиакатам, которые образуются не только в водных растворах, при обработке аммиаком, но главным образом и лучше всего при пропускании струи газообразного аммиака над обезвоженной солью, как раз аммиакаты кобальта и хрома, короче — кобальтаки и хромаки, т. е. те, которые после своего образования оказываются наиболее прочными, упорно сопротивляются сухому методу получения. Безводный хлорид хрома лишь с большим трудом подвергается действию газообразного аммиака. Вероятнее всего, что здесь, как в отношении вхождения, так и в отношении выхода из комплекса, для аммиака существуют препятствия стерического (пространственного) характера. Он может удаляться из комплекса этих соединений, только отрывая одновременно части находящиеся в комплексе кислотных остат-

ков. Наоборот, в растворах, где происходит распад вещества на молекулы, вхождение его облегчается. Раствор не должен для этого обязательно быть водным, эту реакцию можно проводить также и в жидком аммиаке, и именно при этих условиях просоединение нейтральных частей происходит лучше всего; в этом случае образуются трехвалентные остатки $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, причём часть галоида ещё удерживается в комплексе, так что из хлорида и аммиака в качестве побочного продукта реакции всегда образуются также и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ и $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$. Особенно же легко эти аммиакаты образуются при окислении аммиакатов, соответствующих ближайшей низшей степени валентности: аммиачные растворы солей двухвалентных хрома и кобальта, образующиеся при растворении этих солей в водном аммиаке и содержащие комплексы $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, переходят при простом стоянии с „выделением водорода (соли Cr), или при пропускании через них воздуха (соли Co) в аммиакаты трехвалентных металлов.

Замечательно, что цвет этих соединений является в высокой степени независимым от природы центрального металла; соединение с 6 NH_3 (гексааммиакаты, как у хрома, так и у кобальта—желтые (лютеосоли), хлоропентааммиакаты $[\text{Me}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ в обоих случаях пурпурно-красные (пурпуреосоли), бромопентааммиакаты $[\text{Me}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+}$ — синефиолетовые, соединения $[\text{Me}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ (розеосоли) — розовые и т. д.; цвет здесь определяется большею частью координационными частями, охватывающими центральный атом.

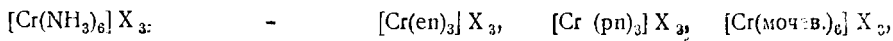
Наиболее характерными и в наибольшем числе полученными соединениями из кобальтиаков и хромизков являются их галоидные соли; изолирование кобальтиаков и хромизков также происходит большею частью в виде их галоидных солей (а также и нитратов), так что вполне целесообразным будет рассмотреть эти обширные классы соединений именно здесь, включив сюда и некоторые производные, не содержащие галоидов.

В дальнейшем мы будем обозначать через А нейтральную часть, а через X — кислотный остаток; (en) обозначает этилендиамин, (pn) пропилендиамин, (py) — пиридин.

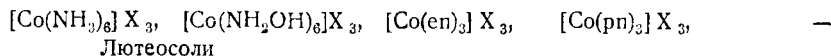
Соединения, содержащие в комплексе шесть нейтральных частей $[\text{MeA}_6]\text{X}_3$

Комплексы являются трехвалентными катионами. Важнейшие из них следующие:

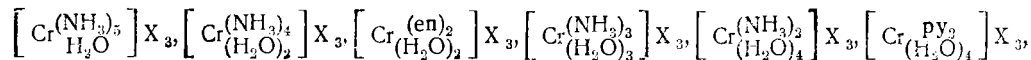
Хромиаки:



Кобальтиаки:



Хромиаки:



Кобальтиаки:



Розеосоли Диакво-розеосоли

Лютеосоли образуются путем окисления аммиачных растворов соединений двухвалентной степени окисления, либо кислородом воздуха

(Co) либо путем разложения воды, причем выделяется водород (Cr). Они получаются при этом всегда в смеси с другими аммиакатами; так, например, при известном побурении на воздухе аммиачных растворов хлорида ко-

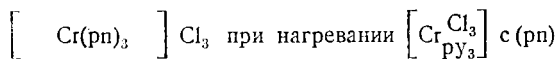
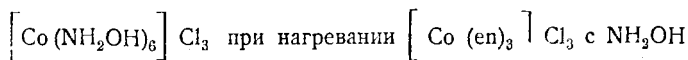
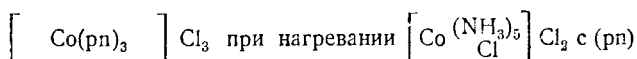
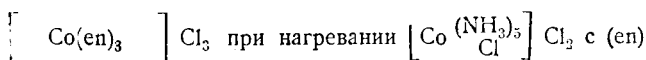
бальта, наряду с лутеосолю, образуются также красная $\left[\text{Co} \begin{matrix} (\text{NH}_3)_5 \\ \text{Cl} \end{matrix} \right] \text{Cl}_2$

(пурпуреосоль), зеленая $\left[\text{Co} \begin{matrix} (\text{NH}_3)_4 \\ \text{Cl}_2 \end{matrix} \right] \text{Cl}$, затем $\left[\text{Co} \begin{matrix} (\text{NH}_3)_3 \\ \text{H}_2\text{O} \\ \text{Cl}_2 \end{matrix} \right] \text{Cl}$, затем бурые

до черных соединения, содержащие молекулярный кислород, например, соединения, соответствующие формуле $[\text{Co}_2\text{O}_2(\text{NH}_3)_{10}] \text{X}_4$, и многие другие соединения, часто очень сложного состава. Далее $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ получается при обработке обезвоженного хлорида хрома жидким аммиаком (стр. 274). Этот метод не может быть применен к соединениям кобальта, так как безводная хлористая соль кобальта неизвестна. Наконец, лутеосоли получают—и этот метод является методом получения, применимым также и к другим соединениям этого рода, выходящим за пределы класса лутеосолей,— путем вытеснения кислотных остатков посредством аммиака из таких комплексов, которые содержат при центральном металле отрицательные группы. Если, например, при повышенном давлении обработать

$\left[\text{Co} \begin{matrix} (\text{NH}_3)_5 \\ \text{Cl} \end{matrix} \right] \text{Cl}_2$ смесью концентрированного аммиака с хлористым аммо-

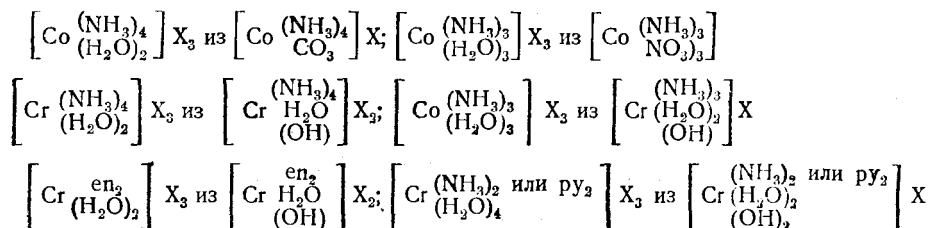
нием, то одна молекула аммиака входит на место комплексно присоединенного хлора, который, выходя во внешнюю сферу, становится ионогеном, действительно, благодаря его выходу из ядра, это последнее приобретает дополнительно одну положительную валентность. Если в ядре находится несколько отрицательных остатков, то их можно путем введения нейтральных частей все оттеснить во внешнюю сферу. Однако при энергичной обработке избытком нейтральных частей удается заместить ими не только кислотные остатки, но и произвести такое же замещение также и нейтральных частей другими нейтральными частями. Так, например, соединения, содержащие $(en)_3$, $(pn)_3$, $(\text{NH}_2\text{OH})_6$, могут образоваться в том случае, если заставить эти нейтральные части действовать на такие соли, которые содержат в ядре частью галоид, а частью аммиак и т. д. По такому способу получаются:



Можно было бы думать, что к центральному металлу должна в качестве нейтральной части во многих случаях присоединяться вода, так как ведь многие из этих реакций протекают в водных растворах. Это так в действительности и происходит для соединений многих других металлов, но не для трехвалентных хрома и кобальта. Ведь для большинства других металлов из водных растворов их солей получают преимущественно солевые гидраты, и только в особо благоприятных случаях удается

здесь воду заместить другими нейтральными частями. Однако у хрома и кобальта высвобождение нейтральных тел и отрицательных остатков в водных растворах не происходит, если последние содержат хотя бы небольшой избыток нейтральных частей.

Замещение водой, однако, может быть произведено и в этом случае, при обработке соли разбавленными кислотами. Для этого иногда бывает достаточно простого растворения, в других случаях приходится оставить постоять на некоторое время на холоду ¹⁾. Таким способом, например, получают:



cis- и trans-соединение.

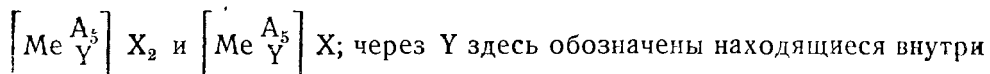
Одни только соединения $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{X}_3$ и $(\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O}))\text{X}_3$ получаются несколькими путями: и в этом случае исходят из соединений $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}]\text{X}_2$ и переводят кобальтовое соединение обработкой разбавленным аммиаком, а хромовое — обработкой окисью серебра сначала в промежуточное вещество, имеющее может быть формулу $[\text{Me}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]\text{X}_2$, которое затем при действии кислоты переходит в $[\text{Me}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{X}_3$. Наконец, совершенно другим путем готовится гексамочевинохромовая комплексная соль (гексауреохром (III)ат; ее получают обработкой хлористого хрома CrO_2Cl_2 мочевиной; она образуется также при восстановлении соединений хрома высшей степени окисления.

Изолирование солей этого класса во всех случаях производится путем их осаждения концентрированными кислотами, в которых они очень трудно растворимы. Редко их выделяют в виде нитратов, а чаще всего в виде хлористых, а еще лучше бромистых и иодистых солей, так как эти соли — отличаются меньшей растворимостью. Если необходимо получить их соль с другой кислотой, то этой кислотой осаждают их водный раствор. При осаждении раствора $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ концентрированной азотной кислотой получается, например, соль $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$.

Растворимость этих солей большей частью возрастает с величиной и компактной формой аниона. Поэтому-то соли с комплексными анионами чрезвычайно трудно растворимы, и даже из разбавленных растворов можно непосредственно получить в большинстве случаев хорошо кристаллизующиеся и характерные их осадки с ионами PtCl_6^{2-} , PtBr_6^{2-} , HgCl_4^{2-} , HgJ_4^{2-} , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{Co}(\text{NO}_2)_6^{3-}$, BiJ_4^- , J_3^- и т. д. Характерными для некоторых из них являются также двойные соединения с 3 молекулами HgCl_2 , которые кристаллизуются очень хорошо.

Цвет гексааммикатов — желтый, до коричневого, как кожа, оттенка, переходящего в несколько оранжевый оттенок; замещение этилендиамином, пропилендиамином или NH_2OH мало изменяет их окраску; наоборот, замещение аммиачных групп водой изменяет их цвет в сторону покраснения (розеосоединения) в такой мере, что уже соединения с тремя H_2O окрашены в темнокрасный цвет.

Комплексы с 5 нейтральными частями

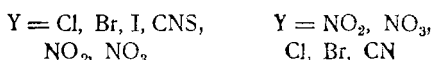
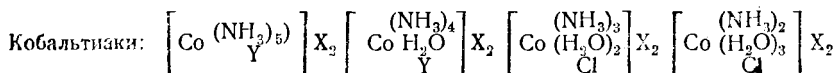
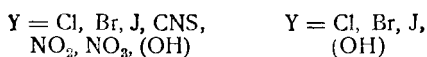
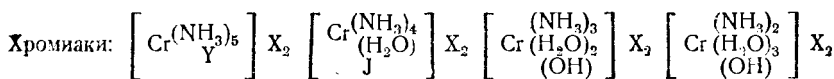


комплекса отрицательные остатки.

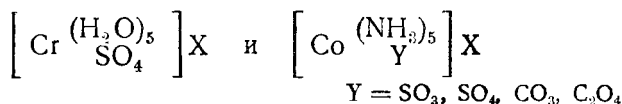
Комплексы являются двухвалентными анионами в том случае, когда находящийся в комплексе Y представляет собой остаток одноосновной кислоты, например $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]''$; они, напротив, являются одновалентными катионами, в тех случаях, когда в комплексе находится радикал двухосновной кислоты, например: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SO}_4)]'$, в отношении

¹⁾ Концентрированные кислоты часто действуют иначе: они выделяют в осадок нерастворимые в них соли исходного соединения.

своих свойств обе эти группы не обнаруживают существенных между собой различий. Наиболее важными соединениями этого рода являются:



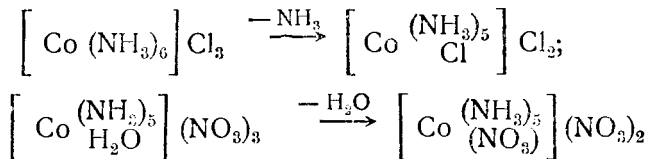
далее, с двухвалентным Y:



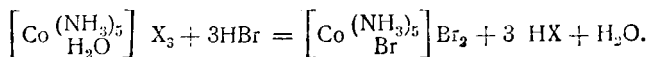
известны также соединения, в которых в качестве нейтральных тел присутствуют (ру) или (en).

Наиболее важной группой здесь является первая, которая благодаря пурпурно-красному (до фиолетового) цвету входящих в нее соединений обозначается в качестве — пурпуре о группы. Замечательно, что входящие в ее состав иодистые соединения имеют зеленый цвет; также и NO₂-соединения, как хромового, так и кобальтового ряда, представляют по своей окраске исключения; они имеют прекрасно выраженный светло-желтый цвет (к сантосоединения). Нитратохромовое соединение окрашено в промежуточный цвет а именно: в светло-мясо-красный цвет.

Способы получения здесь в принципе те же, что и для соединений с шестью нейтральными частями; только один из методов является здесь новым. Осторожным нагреванием удаётся удалить из соединений с шестью нейтральными частями одну из этих частей; когда это произошло, то из внешней сферы кислотный остаток вступает в комплекс, который таким путем уже переходит в комплекс, принадлежащий к обсуждаемой группе. В качестве примеров этого процесса мы приведем следующие:



Соединения этой группы в ряду кобальта получают почти исключительно кипячением или продолжительным перемешиванием соединения [Co(NH₃)₅(H₂O)] X₃, с той кислотой, радикал которой требуется ввести в комплекс, например:



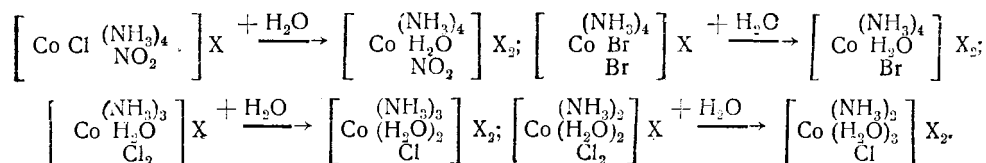
Соответственно с этим, сначала всегда образуется соль, которая содержит в анионе тот же кислотный остаток, как и в катионе, т. е. образуются хлорохлорид, роданатороданид, оксало-оксалат и т. д. При осаждении другими кислотами кислотный осадок, соединившийся комплексно сохраняется, а глициновый остаток замещается прибавленной кислотой. Таким образом, при осаждении, например, бромобромидом или оксалооксалатом соляной кислотой образуются бромохлорид или оксалохлорид. Служащую исходным материалом соль [Co(NH₃)₅(H₂O)] X₃ не нужно даже специально готовить в чистом виде: она получается в качестве главного

продукта при стоянии аммиачных растворов солей кобальта на воздухе, и поэтому достаточно приготовить такой окисленный раствор, лучше всего прямо в присутствии той аммонийной соли, отрицательный остаток которой желают ввести в комплекс, и затем прокипятить с соляной кислотой. Так, например, для получения $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ окисляют на воздухе аммиачный кобальтовый раствор в присутствии хлористого аммония и затем кипятят с соляной кислотой. Сильно выраженная нерастворимость в воде и в особенности в кислотах, которую обнаруживают пурпуреосоли, допускает в этом случае их изолирование также и в присутствии других аммиаков. В особенности они труднорастворимы в виде указанных нами уже для лютеосоединения характерных солей с комплексными анионами (сравни стр. 274).

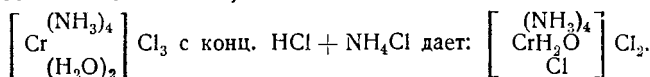
Приготовление хромовых пурпуреосолей производится вполне аналогичным путем. Только получение соединения $(\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O}))\text{X}_3$ протекает не так то гладко, как у кобальта, и поэтому иногда в качестве исходного материала пользуются также пентаамминными соединениями, которые в качестве шестого остатка содержат вместо (H_2O) другие группы. Так, хлор- и бромосоединения получаются кипячением гексаминного соединения с хлористо-или, соответственно, бромистоводородной кислотой, родантосоединения — кипячением хлоросоединения с роданисто-водородной кислотой и т. д. Во всех этих реакциях принцип получения остается одним и тем же. Представляет интерес получение соответствующего соединения с группой (OH) ; оно образуется при действии на актопентаминное соединение разбавленного аммиака; следовательно — нет необходимости чтобы эта реакция протекала в кислом растворе, и для нее достаточно присутствия вводимых ионов.

Соединения всех других групп этого ряда содержат в качестве нейтральной части также воду. Их цвет существенно от этого не изменяется и похож на фиолетовый цвет пентаамминсоединений или слегка более красного оттенка; большую часть они также очень труднорастворимы.

Принцип их получения тот же: для соединений кобальта в этом случае исходят из галогенированных аммиаков, в которых галогид замещен водой путем кипячения с слабо подкисленной водой. При этом процессе, например образуются:



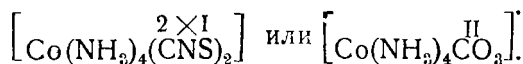
Для получения темнокрасных соединений хрома обычно идут обратным путем: здесь из соединений с более высоким содержанием воды выделяют отчасти путем осаждения концентрированной соляной кислотой в присутствии соли аммония воду и на освободившееся место вводят кислотный остаток. Так,



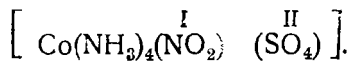
Богатые содержанием воды аммиаки получают здесь осаждением хромовых квасцов аммиаком и растворением в аммиачном растворе соли аммония. При добавлении небольшого количества пиридина можно кислотный осадок опять заместить на остаток OH .

Комплексы с 4 нейтральными частями

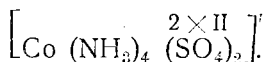
Эти комплексы встречаются в виде нескольких типов. Если оба отрицательных остатка здесь — одновалентны или если они являются половинами двухвалентного кислотного остатка, то весь комплекс будет одновалентным катионом. Например:



Трехвалентно-положительный кобальт и двухвалентно отрицательные остатки в сумме дают одновалентно-положительный радикал. Если же один из отрицательных остатков — одновалентен, а другой двухвалентен, то соединение не может ионизироваться и является электрически нейтральным; например:



Если, наконец, оба отрицательных остатка двухвалентны, то комплекс становится одновалентным анионом, например:



Как уже видно из этих соотношений, в данной группе встречается еще большее разнообразие, чем в предыдущих, впрочем как и в дальнейших, которые мы обсудим позднее. Это разнообразие еще возрастает благодаря нередко наступающей здесь возможности существования *cis*-и *trans*-соединений (стр. 256), которые со своей стороны также обнаруживают большие различия в отношении их окраски и их реакций. Если мы в предыдущих группах наблюдали довольно однородную окраску соединений, то настоящая группа обнаруживает чрезвычайное разнообразие и в этом отношении; наряду с светложелтыми и коричневыми соединениями, здесь встречаются зеленые, фиолетовые, красноватые, темнокрасные и синие. Но и здесь цвета соответствующих друг другу соединений кобальта и хрома часто одни и те же, или схожи между собой. Вследствие упомянутого разнообразия встречающихся здесь соединений мы вынуждены ограничиться обсуждением только наиболее важных и известных их типов; получение в большинстве случаев не представляет ничего нового по сравнению с методами, применяющимися для получения соединений предыдущих групп.

$\left[\text{Co} \begin{matrix} (\text{NH}_3)_4 \\ (\text{NO}_2)_2 \end{matrix} \right] \text{X}$ образует два стереоизомера, которые не особенно сильно

отличаются друг от друга по цвету (коричнево-желтый). *Cis*-соединение называется флавосолю, а *trans*-соединение — кроцесолью. Строение этого *cis*-соединения определяется уже из получения его из соответствующего углекислого соединения (см. ниже), а *trans*-соединение получают, оставляя стоять на воздухе смесь соли двухвалентного кобальта с аммиачным раствором нитрита. Конечно, и здесь можно приготовить такую соль, которая на местах, занимаемых каждым двумя молекулами NH_3 , содержит по одной молекуле этилендиамина. Это соединение, $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]\text{X}$, получается одновременно в виде *cis*-и *trans*-форм при обработке $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{K}_3$ этилендиамином.

$\left[\text{Co} \begin{matrix} (\text{NH}_3)_4 \\ \text{Cl}_2 \end{matrix} \right] \text{X}$ особенно выделяется различием цвета своих стереоизомеров. Его модификация, получающаяся также из $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{X}$, которую поэтому следует рассматривать как *cis*-изомер, имеет фиолетовый цвет и называется виолесолью; однако последняя очень легко, иногда так быстро, что ее даже не удается изолировать, переходит в зеленый *trans*-изомер, так называемую празесоль. Устойчивее становится *cis*-соль, если на место содержащегося в ней аммиака в нее ввести этилендиамин или пиридин; известны здесь также соединения, которые вместо Cl содержат остатки Br , CNS или даже два различных остатка. Аналогичные соединения хрома, хотя и получают по несколько иному методу, но в остальных отношениях, в том числе и по цвету, очень с ними схожи.

$\left[\text{Co} \begin{matrix} (\text{NH}_3)_3 \\ (\text{H}_2\text{O}) \end{matrix} \right] \text{X}$ в связи с его прекрасно выраженным дихроизмом на-

зывается дихросолью. Это соединение также встречается в различных видоизменениях. Наряду с синим существует темнозеленое, кажущееся в крупных кристаллах черным, а в проходящем свете пере-

ходящее в светлокрасный цвет. Это соединение получается, если из аммиачного раствора кобальтового соединения после окисления его на воздухе отогнать избыточный аммиак и оставить его затем стоять с концентрированной соляной кислотой.

В качестве примера переведения комплексных анионов в катионы приведем, наконец, способ получения соединения $\left[\text{Co} \begin{matrix} (\text{NH}_3)_2 \\ (\text{H}_2\text{O})_2 \\ \text{Cl}_2 \end{matrix} \right] \text{X}$. Оно получается путем обработки соединения

$\left[\text{Co}(\text{NO}_2)_4 \right] \text{K}$, содержащего комплексный анион, концентрированной соляной кислотой.

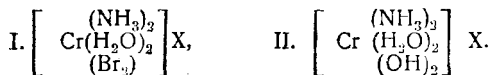
При этом два остатка нитрита замещаются хлором, а остальные два — молекулами воды, благодаря чему ядро теряет два отрицательных заряда. Так как комплекс здесь первоначально имел в общей сложности только один избыточный отрицательный заряд, проявляющий свое действие по отношению к внешнему пространству, то отнятие двух отрицательных зарядов переводит его в положительный однозарядный радикал.

Из соединений, содержащих в ядре один двухвалентный кислотный остаток, наиболее важным является карбонатотетрамминовое соединение, $\left[\text{Co} \begin{matrix} (\text{NH}_3)_4 \\ \text{CO}_3 \end{matrix} \right] \text{X}$; оно интересно тем, что служит исходным

материалом для приготовления многих других кобальтиаков (сравн. сказанное выше). Оно легко получается путем окисления на воздухе аммиачного раствора кобальтовой соли в присутствии углекислого аммония. Получающиеся при его кристаллизации кармоизиновокрасные листочки растворяются гораздо легче, чем окрашенные в этот же цвет пурпуреосоли, как и вообще соединения этой группы отличаются от соединений обеих первых групп значительно более легкой растворимостью. При обработке кислотами карбонатный остаток легко замещается; замечательно, что он с кислыми солями образует соединение последнего типа этой группы — типа соединений с анионным комплексом. Если, например, на карбонатную соль действовать кислотой сернистокислой солью, то два сульфитных остатка вступают в комплекс, который благодаря этому становится отрицательным, и в результате образуется соединение

$\left[\text{Co} \begin{matrix} (\text{NH}_3)_4 \\ (\text{SO}_3)_2 \end{matrix} \right] \text{Me}$, получающееся одновременно в виде коричневой *cis*-соли и красновато-желтой *trans*-соли.

Относительно многочисленных хромовых соединений этой группы, которые в общем очень похожи на соответствующие соединения кобальта, следует заметить только, что способность замещать галоид на группу OH, которую мы уже отмечали для хромовых пурпуреосолей, и которая отсутствует у кобальтиаков, обнаруживается и здесь. Так, например, дибромовая соль (I) при обработке ее пиридином дает дигидроксо соль (II):



Конечно, и здесь, как и везде, на место аммиака могут становиться и другие нейтральные части. Так, например, серо-зеленое дипиридиновое соединение, соответствующее соли (II), образуется при обработке пиридином зеленого хлорида хрома $\left[\text{Cr} \begin{matrix} \text{Cl}_2 \\ (\text{H}_2\text{O})_2 \end{matrix} \right] \text{Cl}$. При этом, следовательно, два атома хлора замещаются пиридином и две молекулы воды — группами OH.

Комплексы с тремя нейтральными частями

Здесь в комплексе, наряду с тремя нейтральными частями, находятся одновалентных отрицательных остатка или один одновалентный и один двухвалентный; в общем, следовательно, здесь присутствуют три отри-

кательные валентности, которые нейтрализуют три положительные валентности металла. Поэтому комплекс в целом — электрически нейтрален, и его соединения не обладают характером солей; они чрезвычайно трудно растворимы. Для кобальта известны, главным образом,

аммиакаты, соответствующие, следовательно, формулам $\left[\text{Co}(\text{NH}_3)_3 \overset{\text{I}}{\text{Y}} \right]$ и соответственно $\left[\text{Co}(\text{NH}_3)_3 \overset{\text{I}}{\text{Y}} \overset{\text{II}}{\text{Y}} \right]$; главнейшим из этих аммиакатов является нитритное соединение $\left[\text{Co} \begin{matrix} (\text{NH}_3)_3 \\ (\text{NO}_2)_3 \end{matrix} \right]$, так называемая соль Эрмана.

Для хрома, кроме того, существуют комплексы, включающие пиридин, тиомочевину, воду и др. вещества; их тип является таким же. В качестве кислотных остатков в кобальтовых соединениях встречаются Cl, NO₃, NO₂, SO₄ и т. д., и здесь опять наблюдается то явление, что нитриты имеют желтый цвет, а все остальные соединения — фиолетового цвета; если одновременно с нитритом присутствует и другой кислотный остаток, то получаются соединения с промежуточными окрасками. На их получении, которое в принципе примыкает к приготовлению соединений предыдущих классов, мы здесь не можем останавливаться подробнее; упомянем только об одной группе соединений этого ряда — о полученных Гофманом и Виле (Z. anorg. Chem. 14, 263 [1897]) солях, которые содержат серу, непосредственно присоединенную к атому кобальта, и которые окрашены в темнокоричневый до черного цвета. Одно из таких соединений, $\left[\begin{matrix} (\text{NH}_3)_3 \\ \text{CS}_3 \end{matrix} \text{Co} - \text{S} - \text{Co} \begin{matrix} (\text{NH}_3)_3 \\ \text{CS}_3 \end{matrix} \right]$ получается при нагревании свежесажденной гидроокиси кобальта с аммиаком и с сероуглеродом.

Комплексы с двумя нейтральными частями

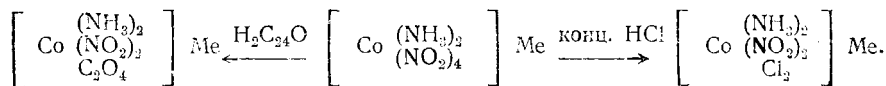
Число входящих в эту группу соединений гораздо меньше, чем число соединений предыдущей группы. Для хрома здесь известны только роданато и оксало-соединения, а для кобальта — только нитро-и оксало-соли. В качестве нейтральных частей у соединений кобальта встречается исключительно аммиак, а у хромовых известно, кроме того, по одному соединению с водой, пиридином и этилендиамином в качестве нейтральных частей. Эти комплексы, которым схематически соответствует формула $\left[\text{Me} \begin{matrix} (\text{NH}_3)_2 \\ \text{Y}_4 \end{matrix} \right]$, на

три положительных валентности металла содержат четыре отрицательных одновалентных кислотных остатка, так что они благодаря этому являются одновалентными отрицательными ионами. Соли их кристаллизуются очень хорошо; из них хромовые все (оранжево) красные, великолепной окраски, а кобальтовые — все (красно) коричневые. Так как комплексный анион здесь чрезвычайно компактен, то находящиеся с ним в соединении катионы могут, чтобы достигнуть пространственного выравнивания (стр. 261) со своей стороны присоединять необычайно большое количество нейтральных частей. Так, например, соли тяжелых металлов присоединяют большие количества аммиака, и даже щелочные соли у данных соединений, которые вообще редко способны к присоединению, в этом случае также присоединяют нейтральные части. Так, соединение $[\text{Cr}(\text{py})_2(\text{CNS})_4]\text{K}$ присоединяет еще 4 молекулы пиридина.

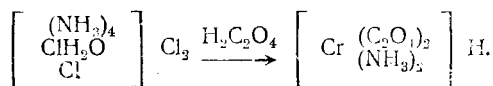
Для получения этих соединений замещают в „двойных солях“ с трехвалентным отрицательным комплексом часть содержащихся в комплексе кислотных остатков нейтральными частями, например:



или в комплекс одинаковой валентности вводят требуемый кислотный остаток на место других остатков, например:



или же замещают нейтральные тела кислотным остатком в положительном комплексе, благодаря чему последний становится отрицательным, например.



Важнейшим кобальтиаком этой группы является соединение

$\left[\text{Co} \begin{array}{c} (\text{NH}_3)_2 \\ (\text{NO}_2)_4 \end{array} \right] \text{Me}$, которое отличается тем, что благодаря своему пространственно большому аниону оно образует соли с объемистыми катионами. Поэтому его очень часто применяли для характеристики и осаждения

комплексных катионов. Ионы вроде $\left[\text{Cr} \begin{array}{c} (\text{H}_2\text{O})_4 \\ \text{Cl}_2 \end{array} \right]$ или $\left[\text{Co} \begin{array}{c} (\text{NH}_3)_3 \\ \text{H}_2\text{O} \\ \text{Cl}_2 \end{array} \right]$ дают

с этим комплексом очень устойчивые осадки. Этот прекрасный реактив получают, оставляя соли двухвалентного кобальта стоять в присутствии аммонийных солей и нитрита в нейтральном растворе.

Важнейшим хромиаком этой группы является „соль Рейнеке“,

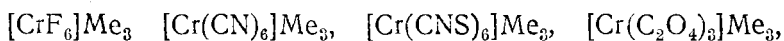
$\left[\text{Cr} \begin{array}{c} (\text{NH}_3)_2 \\ (\text{CNS})_4 \end{array} \right] \text{NH}_4$ — единственное вообще металл-аммиачное соединение, которое образуется путем сплавления. Эта соль, красивого красного цвета, образуется, если нагреть до плавления роданистый аммоний и затем внести в него бихромат аммония. В результате сложной реакции при этом в очень значительных количествах образуется характерный побочный продукт „соль Морланда“, т. е. гуанидиновая соль той же кислоты. Можно получить также эту кислоту, $\left[\text{Cr} \begin{array}{c} (\text{NH}_3)_2 \\ (\text{CNS})_4 \end{array} \right] \text{H}$, и в свободном виде, при чем образуемые ею красные листочки кристаллизуются, если добавив к раствору ее бариевой соли, серной кислоты, выпаривать этот раствор или приготовить из него эфирную вытяжку и затем отогнать эфир; мы уже раньше отмечали (см. стр. 261, а также ниже), что комплексные кислоты с объемистым анионом особенно склонны вступать в соединения с эфиром.

Комплексы с одной нейтральной частью

Такие комплексы для кобальта — неизвестны; также и для хрома не удалось изготовить аминов этого типа; однако существуют аквосоединения типа $\left[\text{Cr} \begin{array}{c} (\text{H}_2\text{O}) \\ \text{Y}_3 \end{array} \right] \text{Me}_2$, в которых Y может быть фтором, хлором или бромом и анион которых является двухвалентным. Эти соединения мы уже обсуждали при двойных галогенных соединениях (например на стр. 262). Они образуют переход к

Комплексам без нейтральных частей

типа $[\text{CrX}_6]\text{Me}_3$, к которым, например, принадлежат хромовые двойные галоидные или щавелевокислые соединения,



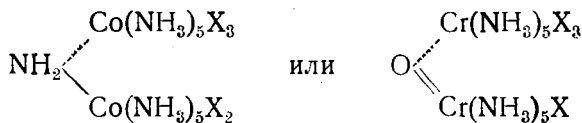
а также и комплексные соли кобальта, как, например, известная соль типа $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{Me}_3$; щелочные соединения этой соли получаются при действии на соли кобальта нитритов щелочных металлов в присутствии уксусной кислоты. Соответствующая калийная соль (соль Фишера) применяется вследствие ее трудной растворимости для аналитического определения калия; натриевая соль растворяется очень легко. Двойные соединения этого типа, в противоположность аммиакам, существуют не только для хрома и кобальта, но для всех других трехвалентных металлов. Соединения этой группы мы обсудим в другом месте.

Многоядерные металламмиакаты

Кроме тех комплексов, о которых мы говорили до сих пор, и в которых всегда центр образуется одним металлическим атомом, существуют также и такие, у которых несколько атомов металла, образующих комплексные катионы или анионы, соединены между собой неионогенно при посредстве определенных атомов или групп атомов. Сюда уже относятся полимеризованные формы самих металлических галоидных соединений, как, например, $[\text{Al}(\text{Cl}_6)\text{Al}]$ стр. 242 и дальше), однако в этих последних комплекс большей частью не очень прочен. Примером прочного комплекса здесь может служить дихлорид молибдена (стр. 229), Mo_2Cl_6 , который точнее выражается формулой $[\text{Mo}_2\text{Cl}_4]\text{Cl}_2$, так как два из его кислотных остатков особенно легко замещаются гидраксиллом или же другими кислотными остатками; здесь мы имеем в комплексе три ядра, каждое из которых состоит из одного атома молибдена. Однако, наиболее точно исследованы также и в области многоядерных соединений металламмиакаты и прежде всего те из них, которые образуются с хромом и с кобальтом.

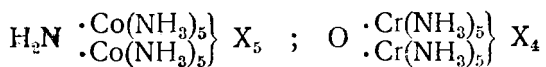
В многоядерных металламмиакатах ядра между собой связаны некоторым средним членом („мост“), который хотя со своей стороны, в отношении главной валентности и является ненасыщенным и, следовательно, не представляет из себя нейтральной части, но все же осуществляет свою связь с другими ядрами не только при помощи главной, но и при помощи побочных валентностей.

Примерами двухядерных соединений могут служить следующие соединения:

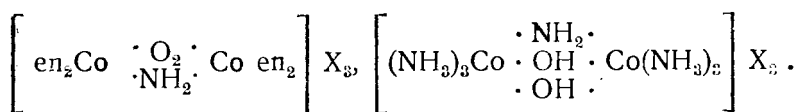


(формулировка по Вернеру). Здесь „мосты“ NH_2 и, соответственно, O связаны с остатком $[\text{—Me}(\text{NH}_3)_5]\text{X}_3$, имеющим ненасыщенную побочную валентность, также посредством побочной валентности; с остатками же $[\text{Me}(\text{NH}_3)_5]\text{X}_2$ и соответственно $[\text{Me}(\text{NH}_3)_5]\text{X}$, ненасыщенным в отношении их главной валентности, эти мосты связаны при помощи главной валентности. При этом следует принимать, что силовые поля обоих остатков симметрично обращены к мосту, так что ни один из них,

в сущности, не является преимущественно перед другим связанным посредством главной или посредством побочной валентности: разница между обоими этими валентностями настолько исчезает, что приведенные выше формулы можно изобразить также в симметричной форме:



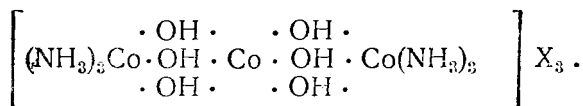
В качестве „мостовых членов“ могут являться группы NH_2 , OH , O , O_2 , NO_2 , SO_4 и другие; несколько металлических атомов могут также соединяться между собой и при помощи нескольких мостов, максимумально при помощи трех; действительно два соседних октаэдра могут соприкоснуться самое большее одной плоскостью, а следовательно — только тремя углами. Такие „многомостные“ соединения выражаются, например, следующими формулами:



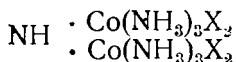
2 мостовых члена

3 мостовых члена

Наконец, могут быть „мостами“ соединены между собой и больше, чем два ядра; ¹⁾ так, например, трехядерное соединение имеет строение:

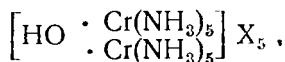


Наиболее простыми и доступными кобальтиаками этой группы являются озосоли $\left[\text{O}_2 \cdot \text{Co}(\text{NH}_3)_5 \right] \text{X}_4$, получающиеся при поглощении молекулярного кислорода из воздуха, содержащими соли аммония аммиачными растворами двухвалентного кобальта, равно как и меланосоли, получающиеся аналогичным образом:



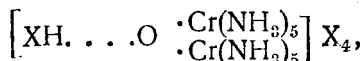
и содержащие вместо молекулы кислорода группу имида. Эти и родственные им соединения отличаются темным, почти черным цветом, который в более тонких кусках прекрасно образованных кристаллов имеет темнокоричневый до оливково-зеленого оттенка.

Их хромиаков известны главным образом те, которые содержат в качестве „моста“ группу OH ; все они окрашены в красный до карминового цвета. Простейшие из них, так называемые родосоли,

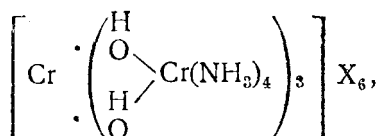


¹⁾ Во избежание недоразумений, мы еще раз отмечаем, что, как уже вытекает из сказанного раньше, точки в этих формулах строения вовсе не обозначают главные валентности, а только указывают на то, что между соседними атомами вообще существует какая бы то ни было связь.

получаются также при окислении кислородом воздуха аммиачных растворов солей трехвалентного хрома в присутствии солей аммония. Эти соединения, обнаруживающие нейтральную реакцию изомерны с обнаруживающими кислую реакцию эритросолями



кристаллы которых образуются путем осаждения их аммиачных растворов действием разведенных кислот. Представляют интерес, наконец, и четырехядерные родосоли.



которые получаются вместо обычных гексаммин-хромовых (III) солей $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6] \text{X}_3$, в том случае, если раствор, содержащий хромовую соль, аммиак и аммонийную соль, оставить стоять в продолжение очень долгого времени. Все эти многоядерные хромиаки при кипячении с кислотами переходят в одноядерные соединения.

Относительно комплексных соединений платины см. стр. 295, 302.

ГАЛОИДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Получение. Свободные галоидные соединения этой группы редко могут быть получены в водных растворах, вследствие их склонности к гидролизу. Эти соединения получаются большею частью сухим путем и в этом случае их образование вполне аналогично образованию соответствующих соединений трехвалентных металлов (см. стр. 240), а именно: либо при действии свободного галоида на металл, его сплавы, карбиды, силициды, нитриды и т. д., либо при взаимодействии неметаллических галоидных соединений с окислами металлов, — часто в присутствии угля.

Так, например, хлорид циркония можно получить нагреванием металлического циркония с хлором или хлористым водородом, или же прокаливанием карбида циркония в струе хлора. Исходя из двуокиси циркония хлорид циркония можно получить путем прокаливании двуокиси с хлором и углем или же с HCl , SiCl_4 , CCl_4 , BCl_3 , PCl_5 или с S_2Cl_2 — в последнем случае при одновременном пропускании струи хлора. Тот же метод, *mutatis mutandis*, применяется и для получения бромида и иодида циркония, а также и для получения галоидных соединений олова, тория, титана, ванадия и урана. Для олова, однако, получение из металла и свободного галоида протекает настолько легко и полно, что другими методами в этом случае почти и не пользуются; здесь достаточно пропустить ток хлора над расплавленным гранулированным оловом, чтобы тотчас же образовалось жидкое хлорное олово, свободное от примеси хлора. Для наиболее благородных металлов реакция со свободными галоидами протекает труднее. Так, платина плохо реагирует с хлором, даже при нагревании, но эту реакцию можно каталитически ускорить, проводя ее в присутствии хлоридов неметаллов (AsCl_3 , SeCl_4). Даже фтор вступает с платиной в реакцию только при температуре красного каления.

В виду того, что получение свободного фтора — затруднительно, при получении фтористых соединений и большею частью исходят из соответствующих хлоридов, которые заставляют реагировать с безводной плавиковой кислотой (Пуфф). Таким способом, например, получают VF_4 , ZrF_4 , TiF_4 , SnF_4 . Близким к этому способу является способ получения ZrF_4 из ZrO_2 путем прокаливания с CaF_2 или NH_4F , причем ZrF_4 отгоняют; аналогичен способ получения GeF_4 из GeO_2 в смеси с CaF_2 и с кон-

центрированной H_2SO_4 ; образующаяся при этом плавиковая кислота вступает в реакцию с окислом, причем получают фторид и вода; легко летучий фторид выделяется в виде газа совершенно так же, как и SiF_4 .

Сходство в свойствах SiF_4 и GeF_4 , которого и следовало ожидать в виду соседнего положения, занимаемого кремнием и германием в периодической системе, проявляется также и в том, что они оба образуют содержащие водород галоидные соединения; если над металлическим германием пропускать ток газообразного хлористого водорода, то получается не четыреххлористое соединение, как в случае остальных металлов этой группы, но — трихлорид, $GeHCl_3$ (жидкий, точка кип. 72°), совершенно так же, как при действии хлористого водорода на кремний образуется силикохлороформ, $SiHCl_3$. Далее GeF_4 образует аналогично с SiF_4 при нагревании в воде не только окисел (соответственно гидроокись), но при этом получается соединение H_2GeF_6 , аналогичное кремнефтористоводородной кислоте, причем получающийся сначала благодаря гидролизу HF , присоединяется затем к остающемуся GeF_4 :



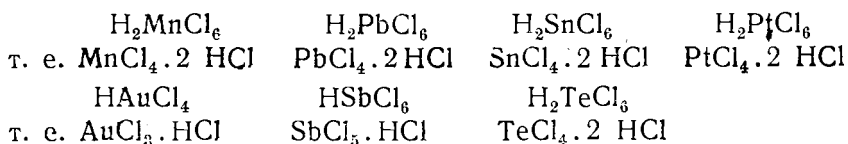
Некоторые галоидные соединения этой группы, отличающиеся слабой растворимостью в воде, можно получать путем двойного разложения. Так, SnJ_4 образуется при осаждении раствора $SnCl_4$ действием KJ ; очень труднорастворимый UF_4 образуется из окислов урана при действии водной HF ; подобным же образом получается и ThF_4 .

В очень немногих случаях тетрагалоидные соединения получают гермическим разложением галоидных соединений других степеней окисления. Так, $MoCl_4$ получается при нагревании $MoCl_5$, который при этом разлагается на высшее галоидное соединение, $MoCl_6$, и низшее — $MoCl_3$, а WCl_4 получают путем восстановления водородом гексахлорида WCl_6 .

Наконец, некоторые тетрафториды получают при распаде их комплексных соединений. $PtCl_4$, например, образуется при осторожном нагревании H_2PtCl_6 до 275° в струе хлора; для H_2PbCl_6 это расщепление происходит в присутствии концентрированной серной кислоты даже уже и при более низкой температуре; $PbCl_4$ получается также, если смешать с крепкой серной кислотой на холоду аммонийное соединение $(NH_4)_2PbCl_6$. Замечательно, что фторид PbF_4 этим путем приготовить не удастся, и вообще это соединение до сих пор не получено, хотя, как можно было бы ожидать, оно должно бы быть устойчивее, чем соответствующий хлорид. Руфф и Плато показали (*Z. anorg. Chem.* 98, 27 [1917]), что оно во всяком случае не может существовать выше 35° .

В некоторых случаях, например, для свинца и ванадия хотя и существуют хлориды четырехвалентной степени, но неизвестны соответствующие бромиды или иодиды; наконец, для марганца и церия вообще не существуют тетрагалоидные соединения в свободном виде, но известны только их комплексные соединения, напр., производные от кислоты H_2MnCl_6 .

Дело в том, что галоидные соединения высших степеней окисления становятся гораздо устойчивее, когда они входят в комплексы, и во многих случаях вообще могут быть изолированы только в виде комплексных соединений. В виде сравнительно устойчивых галоидокислот известны также и такие хлориды металлов, которые сами по себе легко распадаются с выделением хлора; таковыми являются галоидокислоты высших степеней окисления металлов различной валентности, а равно и галоидокислоты таких элементов, которые занимают промежуточное положение между металлами и неметаллами. Например:



Свойства. Характер солей. С возрастанием степени валентности металлов их положительный характер ослабевает; на средних степенях валентности они становятся амфотерными, а на очень высоких — даже способными образовывать кислоты. Это обстоятельство обуславливает ряд важных свойств галоидных соединений четырехвалентных металлов: эти соединения не являются уже собственно солями, которые бы обнаруживали в водных растворах сильную диссоциацию; в расплавленном состоянии они также уже не являются хорошими проводниками электричества. Особняком здесь встречаются случаи, когда можно установить в растворах таких соединений присутствие определенных ионов, как это удалось, например, Вальдену — для раствора хлорного олова в жидкой двуокиси серы; однако и в данном случае диссоциация протекает крайне неправильно, и в результате ее получается смесь ионов SnCl_3^+ , SnCl_2^+ , SnCl^+ , и Sn^{2+} , установить какую-либо закономерность в образовании этих ионов совершенно не удастся. SnCl_4 в растворе SbBr_3 очень плохо проводит ток (см. стр. 196).

Агрегатное состояние и величина молекул. Слабо выраженный солеобразный характер этих соединений часто оказывает влияние и на их агрегатное состояние. Они в этом отношении приближаются к легко летучим соединениям неметаллов. Важнейшие из них, а именно, соединения Sn, Pb, Ti, Th, Ge и V, при комнатной температуре являются жидкостями. Точки плавления и кипения их следующие:

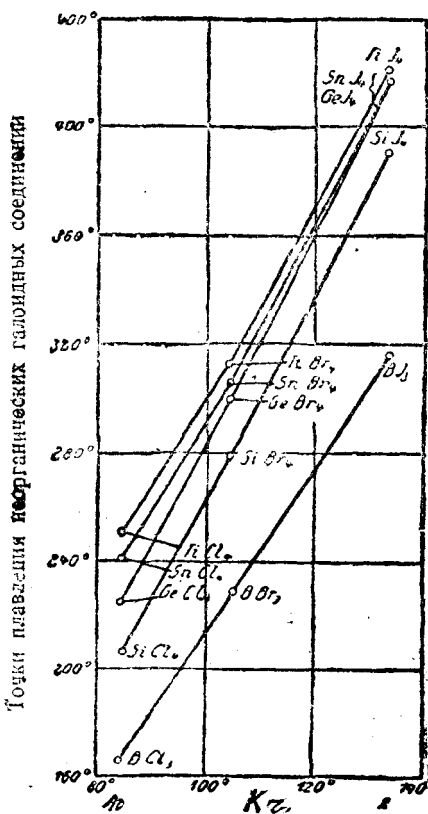
	F_4	Cl_4	Br_4	I_4
Ge точка плавл.	летуч	— 49,5°	26°	144°
„ кип.	—	85,6°	183°	350—400°
Sn „ плавл.	—	— 33°	33°	143°
„ кип.	705°	114°	203°	341°
Pb „ плавл.	—	— 15°	—	—
Ti „ плавл.	—	— 23°	40°	150°
„ кип.	284°	136°	239°	360°
V „ плавл.	разлагается	< — 18°	—	—
„ кип.	—	154°	—	—

Эти точки плавления и кипения обнаруживают соответствие с точками плавления и кипения благородных газов. Это явление зависит от того, что в соответствии с электрически неполярным характером этих соединений, их электронное строение имеет такой же замкнутый характер, как у благородных газов (Н. Carlsohn. Ber. 58, 1747 [1925]). Если графически изобразить точки плавления и соответственно кипения галоидных соединений Si, Ge, Sn, Pb, Ti, а также и В (бора) в виде ординат, а в виде абсцисс — соответствующие точки плавления и кипения благородных газов и если затем над точками плавления (и соответственно кипения) аргона расположить на графике точки плавления хлоридов, над точками для криптона — бромидов, а над точками для ксенона — иодидов, то окажется, что полученные таким образом точки плавления, и, соответственно, кипения, четырехвалентных элементов расположатся на прямых линиях, как это видно на рис. 53 и 54. Карлсон отсюда заключает, что точки плавления и кипения не ассоциированных псевдоэлектролитов и неэлектролитов прямо пропорциональны точкам плавления и кипения соответствующих им благородных газов. Возможность вычисления из этих данных констант для еще неизвестных веществ — очевидна.

Твердыми с довольно высокими точками кипения или сублимации являются, наоборот, соединения W, U, Zr, Th и Pt. Фторид циркония сублимируется только при температуре белого каления, а хлорид тория плавится только при краснокалильном жаре. Иодид урана плавится при 500° а ThCl_4 — при 820°.

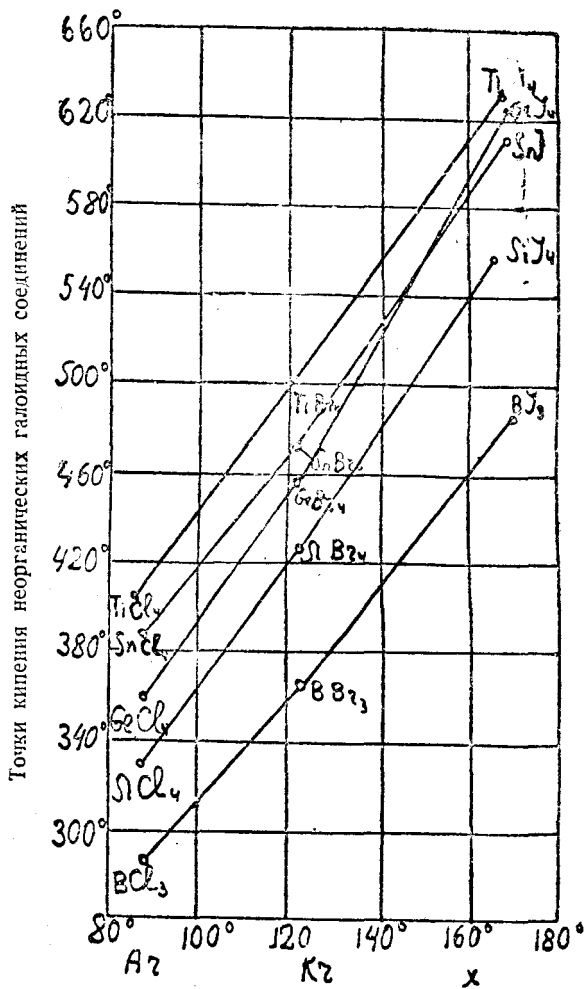
Из данных приведенной выше таблицы особенно обращают на себя внимание относительно высокие температуры кипения фтористых соединений. В твердом состоянии они вероятно полимеризованы, на что указывает уже хотя бы нерастворимость некоторых из них в воде (стр. 286). Остальные соединения этой группы, для которых можно измерить их плотность пара, все без исключения являются мономолекулярными; в этом отношении они, следовательно, отличаются от галоидных соединений трехвалентных металлов, которые при низкой температуре отличаются удвоенной молекулой (сравн. стр. 241).

Плотность пара этих соединений не всегда удается определить, так как при высокой температуре происходит их разложение на соеди-



Точки плавл. благ. газов

Рис. 53. Зависимость между точками плавления благородных газов и галоидных соединений.



Точки кип. благ. газов

Рис. 54. Зависимость между точками кипения благородных газов и галоидных соединений.

нения более низкой степени окисления. Некоторые соединения здесь, как, например, ThCl_4 обнаруживают до температуры 1100° нормальную плотность пара, а при более высокой — они уже разлагаются. Однако платиновые галоидные соединения распадаются еще до достижения значительного

давления пара, хотя и могут иногда в незначительной части сублимироваться. $PtCl_4$ в атмосфере хлора разлагается при 370° на $PtCl_2$ и Cl_2 ; $PtBr_4$ может при сушении на воздухе при 190° уже-полностью быть разложена на $PtBr_2$ и Br_2 , а PtJ_4 уже при комнатной температуре в заметном количестве выделяет пары иода. Таким образом иодиды являются самыми неустойчивыми соединениями в этом ряду.

Внешний вид. Данные о цвете и внешнем виде этих соединений приведены в следующей таблице ¹⁾:

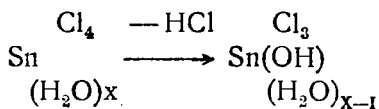
F_4	Cl_4	Br_4	J_4
Ti бесцв. порошок Zr бесцв. крист. Th белый П. аморфн.	белая М. белая М. белая М.	темножелт. Кр. белый П. белый	глубоко темнокрасный красно-бурый П. белый
Ge бесцветн. газ Sn бел. кр. Pb —	бесцвет. Ж. бесцвет. Ж. желтая маслянист. Ж.	белые октаэдры белоснежн. кристаллы —	оранж. Кр. пар—желтый красн. или желт. октаэдры
V бурый П. Mo — W — U зеленый П.	Т. краснубурая Ж. бурый П.; пар—желт. серо-коричнев. Кр. М. Т зеленые октаэдры; пар—красный	— черн. иглы; пар-красн. — коричневая Кр. М.	— — — черный черная Кр. М.
Pt Т. красный	коричнев. пластинки	черно-корич. аморфн.	черн. аморфн.

Гидролиз. В виду того, что эти галоидные соединения являются солями очень слабых оснований, то они в водных растворах особенно сильно подвергаются гидролизу. Мы уже видели, что эта склонность в заметной степени проявляется и у солей трехвалентных металлов, но у солей четырехвалентных металлов она значительно сильнее. Способность вступать в обменное разложение с водой выражается здесь уже в том, что многие галоидные соединения четырехвалентных металлов дымят на воздухе (соединения Ge, Sn, Ti, Zr, V и др.; $SnCl_4$ называлось даже раньше „дым ячим спиртом Либавия“), разлагаясь от действия влаги с образованием газообразных галоидов „родных кислот. При внесении их в воду эта реакция сопровождается разогреванием и нередко энергичным шипением (например для $ThCl_4$, $MoCl_4$, SnF_4 , UBr_4 и др.). С этим их свойством связана также и гигроскопичность большинства этих соединений и способность тех из них, которые находятся в твердом состоянии, расплываться на воздухе. Исключение в этом отношении составляют только, быть может, полимеризованные фториды U и Zr, затем SnJ_4 и WJ_4 , которые вообще очень слабо растворяются в воде, но в той мере, в которой они вообще переходят в водный раствор, и они подвергаются гидролизу.

Степень гидролиза здесь, разумеется, бывает различной. В некоторых случаях гидролиз протекает сразу, и тогда немедленно выпадают в осадок окислы или, соответственно, гидроокиси. Так, например, хлорид германия образует при взаимодействии с водой кристаллическую окись германия. Однако в большинстве случаев сначала получаются прозрачные растворы, и гидролиз наступает лишь постепенно, при чем в начале его образуются различные промежуточные продукты. Последние в некоторых случаях удается изолировать: это — продукты присоединения воды, в которых в дальнейшем происходит внутреннее отщепление галоидоводорода. Так, например, хлорное олово сначала образует

¹⁾ М — масса; П — порошок; Ж — жидкость; Кр. — кристаллический; Т — темный.

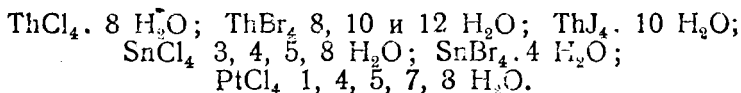
совершенно прозрачный раствор (также и SnF_4 , SnBr_4 и галоидные соединения Ti, Zr, V, U). Через некоторое время, однако, из этого раствора выпадает оловянная кислота. Согласно Пфейферу (В. 38, 2466 [1905]), при этом сначала образуется аквосоединение, которое затем, отщепляя соляную кислоту, выделяет гидрооксоль. Этот процесс



продолжается до тех пор, пока в качестве последнего члена не образуется оловянная кислота, строение которой, согласно Беллучи и Парравано (Z. anorg. Chem. 45, 142 [1905]), выражается формулой $[\text{Sn(OH)}_6]\text{H}_2$. Первый промежуточный продукт этого разложения удается здесь изолировать из раствора при помощи эфирной вытяжки.

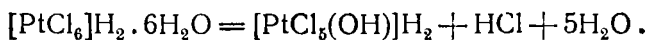
Комплексные соединения. Способность к присоединению. Способность присоединять к себе нейтральные части у этих галоидных соединений очень значительна. Так, к хлорному олову удалось присоединить окислы азота, NOCl , NH_3 , H_2S , SnCl_4 , SeOCl_2 , PH_3 , PCl_5 , POCl_3 , N_4S_4 , алкоголи, эфиры и очень значительное число органических веществ, причем при таком присоединении в большинстве случаев достигается максимальное координационное число 6. Аналогичной способностью к присоединению отличается и хлорид титана, который, кроме названных нейтральных частей, способен связывать также HCN , CNCl , CNBr и другие вещества. Из органических соединений он присоединяет алкоголи, простые эфиры, сложные эфиры, кетоны, алкиланиды и вообще азотсодержащие соединения, а также соединения, содержащие серу, как, напр., меркаптаны, сульфиды, затем кислоты, хлорангидриды кислот и др. У хлорида платины также наблюдается чрезвычайная склонность к присоединению; далее — и хлорид тория присоединяет органические соединения (Rosenheim, Z. anorg. Chem. 35, 424 [1903]; Вег. 37, 3662 [1904]). Для некоторых хлоридов недостает пока только экспериментальных данных для того, чтобы подтвердить их одинаковую склонность к присоединению перечисленных соединений. О продуктах присоединения аммиака мы подробнее скажем на стр. 295.

Гидраты и основные соли. Благодаря такой сильно выраженной склонности к присоединению удастся, несмотря на значительный гидролиз, получать некоторые из этих соединений из водных растворов в кристаллическом виде в форме гидратов. Это объясняется образованием в этих случаях твердых комплексов с водой, которые подвержены гидролизу в меньшей степени. Фторид титана получается с двумя молекулами, фториды германия и циркония — с тремя молекулами воды, а для соответствующих соединений тория, олова, и платины известны следующие гидраты:



Гидраты хлорного олова были систематически изучены Мейергоффером (Bull. soc. chim. (3) 6, 85 [1891]), который нашел, что четыре образуемых им гидрата имеют границы устойчивого существования при 83° , 63° , 56° и 19° и распадаются вне этих температурных условий соответственно на ближайший низший гидрат и насыщенный раствор. Гидраты хлорида платины особенно интересны в том отношении, что на них удалось наглядно показать образование комплексных аквокислот. Согласно

опытам Гитторфа и Сальковско́го (Z. phys. Chem. 28, 554 [1899]) и Миолати (Z. anorg. Chem. 22, 463 [1900]), PtCl_4 присоединяет воду подобно тому, как это делает кислотный ангидрид, и образует с ней соединение $[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]\text{H}_2$ — один из членов гидроксохлороплатиновых кислот (см. стр. 249). Только в том случае, если путем прибавления некоторого количества ионов OH' (добавление небольшого количества NH_3) сделать условия гидролиза более благоприятными, удаляются в результате гидролиза два атома хлора, и кислота переходит в тетрагидроксо соединение $[\text{PtCl}_2(\text{OH})_4]\text{H}_2$; замещение третьего атома хлора гидроксилom происходит в результате интересной реакции: при действии $\text{Ba}(\text{OH})_2$ на H_2PtCl_6 на солнечном свете (образование $[\text{PtCl}(\text{OH})_5]\text{H}_2$, а полное замещение хлора гидроксилom достигается кипячением H_2PtCl_6 с едким натром; в этом случае образуется $[\text{Pt}(\text{OH})_6]\text{H}_2$). Средний член ряда $[\text{PtCl}_3(\text{OH})_3]\text{H}_2$, до сих пор не был получен, однако пентахлоро-соединение получается при осторожном нагревании гидрата гексахлоросоединения, кристаллизационная вода которого и производит гидролиз:



Если гидролиз ведет здесь к образованию содержащих гидроксил кислот, то в других случаях благодаря ему получают оксогалоидные соединения, т. е. в комплекс вступает не (OH) , а (O) , который занимает два координационных места. Все такие соединения имеют формулу (MeOX_2) (X — галоид) и получаются при растворении окислов или их гидратов в галоидоводородной кислоте и при последующем выпаривании раствора. Они не представляют из себя основных солей неопределенной природы, но являются вполне определенными, хорошо кристаллизующимися соединениями.

Соединения циркония ZrOCl_2 , ZrOBr_2 , ZrOJ_2 все кристаллизуются в иглах с 8 молекулами кристаллизационной воды и легко вновь растворяются в воде. Против фторид урана или UOF_2 , по своей нерастворимости и цвету походит на UF_4 . Наконец и для ванадия известны такие соединения (а именно получающийся при нагревании VOBr_3 , коричнево-желтый расплывающийся порошок VOBr_2 , равно как и таблички зелено-травяного цвета VOCl_2), которые образуют с PtCl_4 двойное соединение и которые, как и неизвестный в качестве самостоятельного соединения VOF_2 , образуют двойные соединения, например синюю соль хлористого дипиридиния и зеленую соль хлористого тетрапиридиния. Двойные соединения VOF_2 окрашены в синий цвет и являются производными солей щелочных металлов, а также солей тяжелых металлов.

Двойные галоидные соли. Двойные галоидные соли в группе четырехвалентных металлов особенно многочисленны и очень устойчивы. Они являются большей частью производными комплексных кислот $\{\text{MeX}_6\}\text{H}_2$ (X — галоид). Отклонения от этого состава встречаются только среди фторидов; а именно, фториды тория и урана производятся от кислоты $\text{H}[\text{MeF}_5]$, а фториды циркония, свинца и олова — от кислоты $\text{H}_4[\text{MeF}_8]$. Очень замечательным по своему составу является соединение Na_5ZrF_9 , в котором координационное число 8 оказывается превзойденным. Однако эти немногие соли совершенно отстают на второе место по сравнению с огромным числом солей, производящихся от кислоты H_2MeX_6 . Эти последние известны для всех членов этого класса галоидных соединений, и получение их затрудняется лишь в тех случаях, когда при смешивании галоидного соединения металла с водой оно немедленно подвергается разложению благодаря гидролизу. Это, например, имеет место для иодного олова и хлорного олова, однако и здесь удается обходным путем, работая в алкогольных растворах, приготовить сине-черные соли кислот H_2SnI_6 и H_2ZrCl_6 с органическими основаниями. Однако, уже раз образовавшись, кислоты H_2MeX_6 являются в отношении гидролиза значительно

более устойчивыми по сравнению с свободными галоидными соединениями. В виде комплексных ионов $[MeX_6]''$ галоидные соединения четырехвалентных металлов могут быть, как уже было упомянуто на стр. 286 изолированы даже в том случае, если они в виде самостоятельных соединений и неустойчивы. Примеры этого встречаются среди соединений свинца, марганца и сурьмы.

Для свинца его четырехвалентные фторид, бромид и иодид в свободном состоянии — неизвестны, однако соответствующие им двойные галоидные соединения — очень устойчивы и переносят, не разлагаясь, нагревание даже до температуры выше 100° . Они получаются при внесении соединений четырехвалентного свинца (например, тетраацетата, свинцовой охры, сравн. Grauner, Z. anorg. Chem. 7, 1, 18 [1894]) в растворы галоидоводородных кислот, содержащие соль какого-нибудь объемистого катиона (K, NH_4 , еще лучше Rb или Cs, или органические катионы, как напр., ион пиридиния или хинолина). Из этой группы солей следует отметить кислую калийную соль $K_3H[PbF_8]$. Хлоросоли можно получить также и синтетически, пропуская струю хлора через взболтанный в концентрированной соляной кислоте хлористый свинец в присутствии хлорида какого-нибудь щелочного металла. Эти хлоросоли и соответственные фтористые соединения имеют лимонножелтый цвет, бромиды — цвет киновари, а иодиды бывают коричнево-черные или серо-зеленые.

Для марганца получаются желтые двойные фтористые соединения, если на раствор марганцевого соединения действовать плавиковой кислотой; при этом образующаяся сначала марганцовистая кислота, H_2MnO_4 , разлагается, окисляясь частью в марганцевую кислоту, а частью восстанавливается до четырехвалентного марганца, который в свою очередь образует с плавиковой кислотой MnF_4 или соответственно Me_3MnF_6 (Weinland и Lauenstein, Z. anorg. Chem. 20, 40 [1899]). Менее гладко протекает реакция получения хлоро-соединений Me_3MnCl_6 , хотя и они все-таки получаются в виде черных кристаллов, при обработке перманганата кальция концентрированной соляной кислотой и хлористым калием (Weinland и Dinkelacker, Z. anorg. Chem., 60, 173 [1908]), или при пропускании хлористого водорода через раствор перманганата калия в ледяной уксусной кислоте; при этой реакции сначала соляная кислота или уксусная действуют главным образом восстанавливающим образом на марганцевую кислоту и получившаяся в результате этого восстановления четырехвалентная степень окисления марганца удерживается, благодаря образованию комплекса. Однако хлоромарганцеватая кислота H_2MnCl_6 , не вполне устойчива; в ее растворе присутствуют в равновесном состоянии $MnCl_4$, $MnCl_3$ и свободный хлор и поэтому одновременно с хлорокислотой четырехвалентного марганца образуется и соответствующая кислота трехвалентного марганца. Это равновесие обнаруживается и при синтетическом получении хлорида: электролитическое окисление в ряду $Mn^{II} \rightarrow Mn^{III} \rightarrow Mn^{IV}$ происходит не скачками, — Mn^{III} не появляется здесь в качестве отдельной ступени, — но валентность непрерывно возрастает вплоть до четырехвалентной ступени. — Двойные бромиды или иодиды здесь вообще неизвестны.

Еще менее устойчивы галоидные соединения четырехвалентной (сурьмы). Соединения этого класса окрашены в фиолетово-черный цвет (Weinland и Schmid, Ber. 38, 1080 [1905]); их представителями являются некоторые двойные хлориды и бромиды, которые получаются при действии щелочных хлоридов на эквимолекулярные количества трех- или пятиоксида сурьмы в растворе крепкой соляной кислоты. Слабо окрашенный раствор, содержащий лишь незначительное количество кислоты H_2SbCl_6 , находящейся в равновесии $2SbCl_4 \rightleftharpoons SbCl_5 + SbCl_3$, с трех-

пятихлористой сурьмой, выделяет соль с ионами $[\text{SbCl}_6]^-$; поэтому вследствие малой растворимости этой соли для поддержания равновесия все время должны образовываться новые ионы $[\text{SbCl}_6]^-$. Повышение температуры легко препятствует образованию ионов $[\text{SbCl}_6]^-$ и обратное образование из этих ионов три и пентахлоридов будет происходить не сразу после охлаждения, но лишь через некоторое время. Поэтому при очень быстром охлаждении нагретого раствора можно получить и такие черные соли, которые при медленном остывании уже не смогли бы кристаллизоваться. Однако те из них, у которых катионы имеют небольшой объем, медленно разлагаются; при чем происходит их обесцвечивание; они — метастабильны и являются тем более устойчивыми, чем быстрее произошло охлаждение раствора.

Такие метастабильные соединения можно сделать более устойчивыми, если заставить их выкристаллизовываться в виде изоморфных примесей, к стабильным соединениям. Все соединения типа Me_2MeX_6 ,

в которых Me означает калий, аммоний, рубидий или цезий, являются между собой изоморфными: они кристаллизуются в правильной системе, большей частью в виде октаэдров. Поэтому, если предоставить для Me_2SbX_6 возможность кристаллизоваться вместе со стабильными соединениями свинца, олова, платины и т. д. типов Me_2PbX_6 , Me_2SnX_6 , Me_2PtX_6 , то можно этим путем получить их в виде черных вполне устойчивых кристаллов даже и в том случае, если чистое сурьмяное соединение само по себе неустойчиво. Дело в том, что для распада $2 \text{SbCl}_4 \rightleftharpoons \text{SbCl}_3 + \text{SbCl}_5$ необходимо наличие двух молекул SbCl_4 и поэтому, если каждая отдельная молекула SbCl_4 окажется включенной в кристалл таким образом, что она будет отделена от других таких же молекул посторонними молекулами, то она уже не будет больше иметь возможности разлагаться, и если бы временно от нее отделился атом хлора, то он опять возвратится в состав молекулы, так как не найдет себе в кристалле другого места присоединения.

Наконец, сюда же относятся и некоторые соединения церия. Тетрахлорид его неизвестен; однако, если растворить соль церия в концентрированной соляной кислоте, то получается темнокрасный раствор, несомненно содержащий кислоту H_2CeCl_6 и быстро разлагающийся с выделением хлора. При добавлении к раствору этой кислоты органических оснований получают ее соли в виде желтых кристаллических осадков (Korrel, Z. anorg. Chem. 18, 305 [1899]).

Так как у соединений с комплексными анионами способность их существования в свободном виде, а равно и их устойчивость возрастают вместе с величиной катиона, с которым они соединены, то на основании этого можно уже предвидеть, что их водородные соединения, т. е. свободные кислоты, будут получаться труднее, чем их щелочные соли или соли с органическими основаниями. Тем не менее во многих случаях и эти кислоты удается изолировать, а именно в тех случаях, когда водород увеличивает свой объем путем присоединения к себе кристаллизационной воды. В растворе, во всяком случае, большинство из них — устойчивы, поскольку они не подвержены, как, например, соответствующие соединения свинца, марганца и т. д., восстановлению; однако и эти последние соединения можно получить хотя бы на короткое время. Наиболее исследованы здесь свободные кислоты олова и платины. Хлорооловянная кислота $\text{H}_2\text{SnCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ образуется при действии газообразного хлористого водорода на гидрат хлорного олова. Это — белое, твердое, плавящееся при 19° тело, которое очень гигроскопично. Наиболее известной является ее аммонийная соль (протравная соль „пикзальц“), которая имеет в техническом

отношении преимущество по сравнению со свободным хлоридом в том смысле, что она меньше подвергается гидролизу. Эта кислота — бесцветна, но соответствующая ей бромоловянная кислота, которая вследствие увеличения аниона содержит большое количество воды, уже отличается янтарно-желтым цветом, а соли иодоловянной кислоты — темно-синие-черные. Это потемнение окраски, с которым мы встретились уже при рассмотрении свободных тетрагалогидных соединений, вообще часто наблюдается для галогидных кислот, при переходе от хлоридов к иодидам. Так,

H_2TiF_6	H_2TiCl_6	H_2TiBr_6	H_2TiJ_6
бесцветная	темножелтая	красноватокрасная	темнокрасная

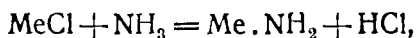
Цвет галогидокислот может быть отличным от цвета свободных тетрагалогидных соединений.

Наиболее известным из всех соединений этого класса является гексахлороплатиновая кислота, $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, кристаллизующаяся в коричнево-красных гигроскопических призмах. Ее можно получить выпариванием раствора металлической платины в царской водке; она также образуется, если в ее аммонийной соли окислить NH_3 хлором. О поведении этой кислоты мы уже говорили раньше (стр. 291). Она известна как ценный реактив на объемистые катионы, с которыми она образует желтые, довольно трудно растворимые соли, растворимость которых понижается с повышением размера катиона. Эти соли, поскольку они безводны и трудно растворимы, кристаллизуются в виде октаэдров, как и все соединения типа $Me_2 Me X_6$; соли с небольшими катионами кристаллизуются только в том случае, если их катион увеличен благодаря присоединению к нему кристаллизационной воды. Некоторые из этих солей содержат значительные количества воды. Содержание воды еще выше у солей аналогичной бромокислоты, $H_2PtBr_6 \cdot 9H_2O$ и иодокислоты $H_2PtJ_6 \cdot 9H_2O$, образующих карминово-красные и, соответственно, красно-черные пластинки; щелочные соли этих кислот отличаются еще меньшей растворимостью. Вполне аналогичны им соответствующие галогидные соединения других металлов группы платины, подробное обсуждение которых заняло бы здесь слишком много места; последние были особенно тщательно изучены Гутбиром и его учениками. Они приготовили также очень много соединений этих веществ с органическими основаниями.

До сих пор мы не упоминали о цианидах и роданидах четырехвалентных металлов. Эти соединения почти не могут существовать в свободном состоянии; сухим путем их приготовить не удастся, а в присутствии воды они в очень сильной степени подвержены гидролизу. Также и двойные цианиды этого ряда мало известны, однако все же существуют некоторые двойные роданиды, например, двойные роданиды платины. Совершенно исключительный интерес представляют здесь желтые двойные цианиды четырехвалентных молибдена и вольфрама, $Me_4 [Mo(CN)_8]$ и $Me_4 W(CN)_8$ (т. е. $4 MeCN \cdot W(CN)_4$), по их отношению к окислению, например, перманганатом (сравни Rosenheim и Dehn, В. 48, 1167 [1915]; Olson, Z. anorg. Chem. 88, 49 [1914]). Эти соединения окисляются только на одну степень окисления, до соединений формулы $Me_3 [Mo(CN)_8]$ (т. е. $3 MeCN \cdot Mo(CN)_5$), и образовавшиеся соединения противостоят дальнейшему окислению, в то время как вообще соединения четырехвалентных молибдена и вольфрама могут быть окислены еще на две степени валентности, т. е. до шестивалентных. Объяснение этого явления представляется трудным; однако весьма вероятно, что оно находится в связи с имеющимся

здесь необычно плотным окружением атомов молибдена и вольфрама объемистыми остатками, которые очень плотно связаны с этими атомами, как это вытекает из трудности получения свободных кислот, соответствующих этим соединениям. Розенгейм считает, что многочисленными действующими здесь побочными валентности перенимают также часть главной валентности; однако в этом случае и фториды, с которыми мы ознакомились выше, содержащие ион $[\text{MeF}_8]^{4-}$, должны бы обнаруживать отклонения от нормальных химических свойств. Поэтому вероятнее, что происходящее здесь чисто пространственное сужение затрудняет распространение силовых полей главной валентности.

Аммиакаты. Характерной для галоидных соединений четырехвалентных металлов является их необыкновенно сильно выраженная способность к присоединению аммиака. Эти соединения встречаются здесь, по видимому, преимущественно с координационным числом 8; по крайней мере для галоидных соединений титана, для хлорида, тория и иодида олова были описаны октаммиакаты. Но даже и у октаммиакатов способность к дальнейшему присоединению аммиака не исчерпывается, так как при температурах ниже 0° происходит присоединение ими еще очень больших его количеств, например, для хлорида тория, при температуре обычных охлаждаемых смесей, — в общей сложности до 18 молекул и для иодида олова — не меньше. Происходит ли в этих случаях образование настоящих аммиакатов с таким значительным количеством аммиака или же здесь образуются твердые растворы аммиака в аммиакатах — решить трудно; при действии на эти вещества жидкого аммиака удалось из них извлечь также галоидное соединение аммония; следовательно, здесь может быть происходит „аммонолиз“ — процесс, соответствующий гидролизу, при котором на место галоида вступают группы NH_2 :



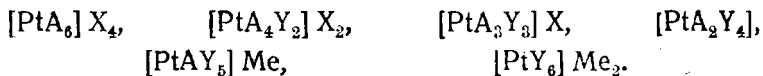
подобно тому, как при гидролизе на место галоида становятся группы OH .

Платиноаммиачные (платиаки) и родственные им соединения

Наиболее обширный класс продуктов присоединения аммиака мы находим у солей платины и „платиновых металлов“. Металлы этой группы являются единственными четырехвалентными металлами, способными образовывать „металламмиакаты“ (сравни стр. 273), так же как из трехвалентных металлов этим свойством отличаются только хром и кобальт. Для примера ограничимся здесь более подробным обсуждением лишь „платиаков“. Платина в них имеет координационное число 6. Соединения эти по их типам похожи на кобальтиаки и хромиаки, но менее разнообразны в отношении входящих в их комплекс кислотных остатков. С другой стороны они превосходят кобальтиаки и хромиаки по разнообразию могущих быть присоединенными в комплекс нейтральных частей, поскольку они могут включать также соединения серы, селена и фосфора. В отличие от хрома и кобальта, платина может образовывать платиаки, находясь в различных степенях окисления, а именно в виде двухвалентной и четырехвалентной платины. Благодаря этому для платиаков четырехвалентной платины возможен способ такого приготовления, который имеет меньшее значение для хромиаков и кобальтиаков, а именно — окисление двухвалентных платиаков; этот способ имеет здесь наибольшее применение. Хотя хромиаки и кобальтиаки получают также путем окисления соединений двухвалентной ступени этих металлов (кислородом воздуха), но их соединения с аммиаком — очень неустойчивы, и трудно поддаются изолированию.

Главнейшие типы комплексных соединений четырехвалентной платины следующие:

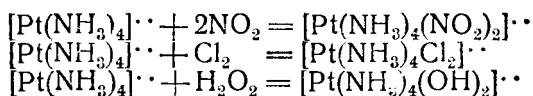
(А означает нейтральную часть, Y — кислотный остаток внутри радикала, X — кислотный остаток вне радикала, Me — атом одновалентного металла).



Неизвестными, таким образом, до сих пор, остаются соединения типа $[\text{PtA}_5\text{Y}] \text{X}_3$. Правильность этих формул во многих случаях была проверена измерениями электропроводности, которые устанавливают основность этих соединений, т. е. валентность их комплексов. Последние здесь прочны, так что замена координационно присоединенных атомов хотя и происходит с трудом, но все-таки — возможна. Так, комплексно соединенный галоид можно удалить продолжительным перемешиванием с солями серебра.

Соединения типа $[\text{PtA}_6] \text{X}_4$. Из этого класса соединений, столь богатого представителями у хромаиков и кобальтиаков, для платины известно только несколько членов. Карбонат $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6] (\text{CO}_3)_2$ получается в виде белого порошка на платиновых электродах при электролизе аммиачных растворов углекислого аммония переменным током при температуре ниже 0°. Раз образовавшись, он является очень устойчивым и путем обменного разложения образует различные соли, а также хорошо кристаллизующуюся гидроокись $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6] (\text{OH})_4$. Эти соли — белого цвета, большей частью крайне труднорастворимы в воде и образуют двойные соединения с платинохлористоводородной и золотохлористоводородной кислотами, как и их аналоги в ряду соединений хрома и кобальта. Соединений с другими, кроме аммиака, нейтральными частями, здесь до сих пор неизвестно.

Соединения типа $[\text{PtA}_4\text{Y}_2] \text{X}_2$. Эти соединения в большинстве случаев можно приготовить из тетрааммиакатов двухвалентной платины, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4] \text{X}_2$, путем окисления их в присутствии той группы, которую требуется ввести. Соединения четырехвалентной платины получаются при этом путем простого присоединения:



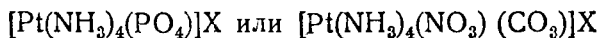
Подобным же образом можно присоединить Br_2 , J_2 и т. д.

Иногда их получают путем обменного разложения других четырехвалентных соединений с кислотами, например:



Соли их в большинстве — белые, только соединение с NO_2 — небесно-голубого цвета, бромсоединение — желтое, а иодосоединение — коричнево-черное. Легко протекает путем обменного разложения обмен лишь того кислотного остатка, который находится вне радикала, однако при кипячении с водой, благодаря гидролизу, удаляется также и один из внутренних кислотных остатков, так что получаются соединения типа $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})\text{Y}] \cdot \cdot$. Известны также некоторые соединения, в которых место аммиака занимают органические основания. Наконец, оба координационных места в комплексе, занятые кислотными остатками, можно здесь замещать также и кислотами более высокой основности, при чем валентность

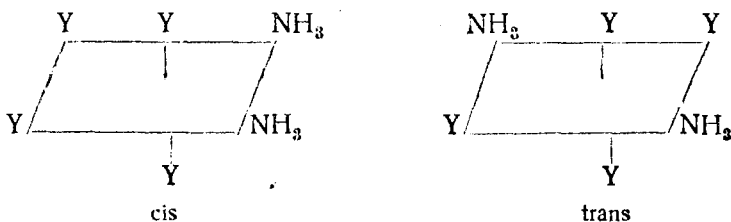
комплекса от этого, конечно, понижается. При этом образуются основные соединения, как, например:



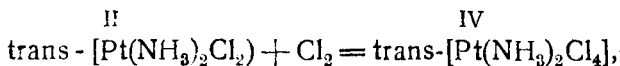
Соединения типа $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Y}_3]\text{X}$. Из этого класса известны только немногие представители. Способы получения их в общем такие же, как и для соединения предыдущего

IV
II
класс. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$ например, получается продолжительным кипячением соединения $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{NO}_3]\text{NO}_3$ с царской водкой, причем одновременно происходит окисление и замещение групп NH_3 на Cl .

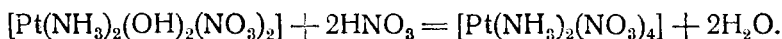
Соединения типа $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Y}_4]$. Эти соединения встречаются в формах *cis*-и *trans*-изомеров:



Подобно предыдущим соединениям их получают путем присоединения кислотных остатков к соответствующим соединениям двухвалентной платины:



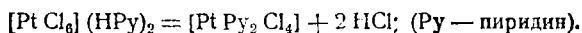
или путем обработки соответствующих гидроксосоединений четырехвалентной платины свободными кислотами:



Путем присоединения можно также получать соединения с различными кислотными остатками, как, например $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2] + \text{Br}_2 = [\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2]$. Этот комплекс подвергается гидролизу, так что при обработке кипящих растворов аммиаком образуется соединение $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_4]$.

Trans-соединения в большинстве — светложелтые, а *cis*-соединения окрашены несколько темнее.

В этой группе очень многочисленны соединения, в которых аммиак замещен другими нейтральными частями. Они либо получаются (как например, аммиакаты), из соединений двухвалентной платины путем их окисления, либо же путем кипячения хлороплатинатов, сопровождающегося выделением двух молекул кислоты; при этом находившиеся прежде вне комплекса радикалы переходят в комплекс:

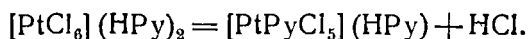


Из многочисленных соединений этого рода приведем в виде примеров лишь некоторые; здесь существуют соединения, в которые входят:

- | | |
|--|--|
| Коллидин: $[\text{Pt}(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N})_2\text{Cl}_4]$ | Метилзоксазол: $[\text{Pt}(\text{C}_4\text{H}_7\text{NO})_2\text{Cl}_4]$ |
| Диметилпиримидин: $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{Cl}_4]$ | Амидоуксусный эфир: $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_4]$ |
| Амидоуксусная кислота: $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2\text{Cl}_4]$ | Пиразин: $[\text{Pt}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)_2\text{Cl}_4]$ |
| Пиразол: $[\text{Pt}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)_2\text{Cl}_4]$ | Тетразолин: $[\text{Pt}(\text{CH}_4\text{N}_4)_2\text{Cl}_4]$ |
| Триазол: $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3)_2\text{Cl}_4]$ | Алкил- и арилсульфид: $[\text{Pt}(\text{R}_2\text{S})_2\text{Cl}_4]$ |
| Алкоголь: $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2\text{Cl}_4]$ | Фосфин: $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_4]$ |
| Алкиселенид: $[\text{Pt}(\text{R}_2\text{Se})_2\text{Cl}_4]$ | $[\text{Pt}(\text{PCl}_2)_2\text{Cl}_4]$ $[\text{Pt}(\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2)_2\text{Cl}_4]$ |
| Бензонирил: $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{Cl}_4]$ | $[\text{Pt}(\text{OP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2)_2\text{Cl}_4]$ и многие другие. |

Конечно, на место хлора могут здесь вступать и другие кислотные остатки, однако известны преимущественно соединения, содержащие хлор. Наконец, к этому же типу относятся и так называемые внутренние комплексные соли, о которых мы скажем позднее.

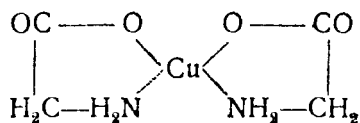
Соединения типа $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Y}_5]\text{Me}$. Эти соединения, содержащие комплексный анион, также получают из соответствующих соединений двухвалентной платины; они также образуются и в качестве промежуточных продуктов при приготовлении из хлороплатинатов солей предыдущей группы, которые получают нагреванием хлороплатинатов только до удаления из них одной молекулы HCl :



Находящийся здесь в катионе пиридин может замещаться металлом. Существуют и многоядерные платиаки.

Внутренние комплексные соединения

Вернемся теперь к ранее упоминавшимся нами (см. стр. 258) внутренним комплексным соединениям. Внутренними комплексными соединениями называются такие вещества, у которых состоящий из нескольких атомов радикал занимает два различных координационных места таким образом, что один из его атомов соединен с комплексообразующим ядром при помощи главной валентности, а другой — при посредстве побочной валентности. Наиболее известными примерами этих соединений служат соли тяжелых металлов амидоуксусной кислоты, например ее медная соль:



Медь в этом соединении имеет координационное число 4. Два координационных места заняты группами NH_2 с примыкающими к ним остатками, причем образуется соединение (с побочными валентностями) похожее по своему строению на аммиакат; два других координационных места заняты кислородами карбоксильных групп с примыкающими к последним остатками. Атомы кислорода связаны здесь с ядром при помощи главной валентности, так как это соединение является истинной медной солью. Таким образом мы получаем кольцеобразную систему, в которой в качестве координационных членов два очень далеко удаленных друг от друга атома одной и той же молекулы соединены с центральным атомом. Однако расстояние между этими атомами не может быть произвольно большим, но, подобно тому как и в органической химии особенно часто образуются пяти и шестичленные кольца, так и здесь имеет место то же явление, причиной которого служат в обоих случаях пространственные соотношения, которые, согласно Байеровской теории напряжения, обуславливают устойчивость кольцевых систем.

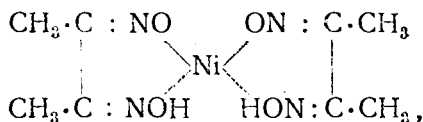
Так как в медной соли амидоуксусной кислоты карбоксильная группа занимает одно координационное место, т. е. находится внутри комплекса, то можно ожидать, что здесь в результате электролитической диссоциации не будут отщепляться атомы меди, подобно тому, как атомы кобальта не отщеплялись путем электролитической диссоциации в соединении $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$. Действительно, раствор амидоацетата меди почти совершенно не проводит тока. Это соединение, следовательно,

в такой же мере не является „солью“, в какой нельзя считать ею и кобальтовое соединение $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$. Такое почти полное отсутствие электропроводности обнаруживают, однако, не все внутренние комплексные соединения. Дело в том, что ведь прочность комплексов не является абсолютной, и, подобно тому, как, например, в растворах серебряноаммиачного комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_x]$ наряду с последним присутствуют также и свободные ионы серебра, так и в растворах солей амидоуксусной кислоты содержатся также и молекулы с формулой $(\text{NH}_2\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2)_2\text{Me}$, которые являются истинными солями и подвергаются, как таковые, диссоциации. Поэтому прочность внутренних комплексов зависит также и от природы металла, так как не все металлы имеют одинаковую склонность соединяться в комплексы с группами NH_3 или соответственно NH_2 . В особенности устойчивые внутренние комплексы наблюдаются у медных и никелевых солей амидоуксусной кислоты, в то время как щелочные соли ведут себя совершенно нормально и отличаются значительной электропроводностью, так как ведь щелочные соли вообще почти не обнаруживают склонности образовывать комплексы с аммиаком.

Если комплекс настолько прочен, что в растворе имеется только небольшое количество свободных ионов металла, то последний уже нельзя обнаружить обычными реакциями осаждения. Амидоацетат меди уже нельзя обнаружить ни путем осаждения едким натром, ни действием сероводорода. Неудивительно также, что и цвет соединений, содержащих внутренний комплекс, часто сильно отличается от соответствующих ионизирующихся соединений; ведь комплексные соединения часто бывают окрашены в другой цвет, чем — некомплексные; напомним в этом отношении только отличие окрасок гидратов от цвета безводных солей (стр. 240). Наконец, растворимость внутренних комплексных солей часто бывает чрезвычайно мала. Во многих случаях можно растворимость солей поставить в связь с их способностью присоединять при помощи побочных валентностей растворитель, благодаря чему они сами становятся более похожими на растворитель. Если же побочные валентности уже в сильной степени заняты и в молекуле нет больше таких мест, где бы могли образоваться новые побочные валентности, способные присоединять воду, то в этом случае исключается один из факторов, обуславливающих растворимость. Если принять во внимание, что нейтральные части, в отношении образования внутренних комплексов, отличаются избирательной способностью по отношению к различным металлам, то это дает нам ценный способ для аналитического выделения, который уже неоднократно и был использован на практике.

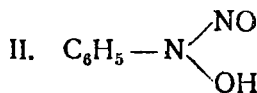
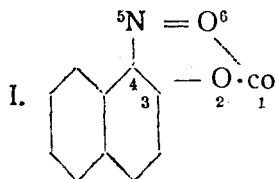
Нейтральными частями, образующими внутренние комплексы, в подавляющем большинстве являются органические остатки, так как главным образом они и имеют цели достаточной длины для того, чтобы образовать пяти- и шестичленные кольца. Условием образования внутренних комплексов является содержание в таких нейтральных телах радикалов, отличающихся кислыми свойствами (группы OH и NH), которые бы могли при помощи главной валентности образовывать соль; кроме того, необходимо, чтобы они содержали еще радикал, способный присоединяться при посредстве побочной валентности (OH в воде, дважды связанный кислород, сера, NH_2 , аммиак и др.); кроме того, эти радикалы и замещаемый атом водорода должны находиться по отношению друг к другу в положениях 1,5 или 1,6 для того, чтобы с металлом могло образоваться пяти- или шестичленное кольцо. Все эти условия имеются налицо в α - и β -аминокислотах, а также в α - и β -оксикислотах $\text{R}\cdot\text{CH}(\text{OH})-\text{CO}_2\text{H}$. Яблочная и винная кислоты являются такими соединениями; последняя образует в виде своей

два координационных места. Наиболее известным здесь является важное в аналитическом отношении никкелевое соединение диметилглиоксима красивого красного цвета.



однако диметилглиоксим соединяется также и с другими тяжелыми металлами и главным образом с металлами платиновой группы; соединения его с двухвалентной платиной и палладием перегоняются в вакууме при высокой температуре без разложения (Чугаев). Можно ввести диметилглиоксим и в кобальтиаки. Соединения дифенилглиоксима еще более труднорастворимы.

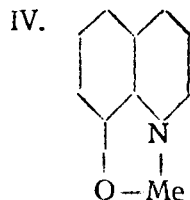
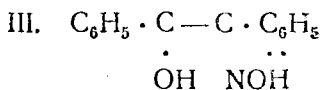
Из важных в аналитическом отношении внутренне комплексных соединений приведем только еще труднорастворимое коричневое кобальтовое соединение с нитрозо-нафтолом (I):



а также соединение кобальта с нитрозофенилгидроксиламином (II) (Baudisch, Chem. Ztg. 33, 1298 [1909], аммонийная соль которого известна в продаже под названием „купферрона“, в связи с тем, что она образует труднорастворимые комплексы с медью и железом, а это допускает легкое отделение этих металлов от других металлов, для которых соответствующие комплексы являются гораздо легче растворимыми или вообще неспособны существовать.

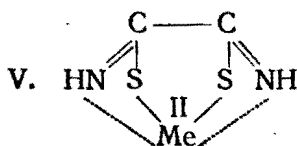
Также и бензоинноксим (III) является специфическим реактивом на медь („купрон“). С медными солями в аммиачном растворе он дает даже в присутствии солей винной кислоты темнозеленый осадок, образование которого позволяет отделять медь от многих других металлов (Feigl, Ber. 56, 2083 [1923]).

Важное аналитическое значение имеют также внутренние металлические комплексы, образуемые *o*-оксихинолином (IV) (R. Berg, J. prakt. Chem. 115, 178 [1927]), которые вследствие их различной растворимости в присутствии веществ, изменяющих концентрацию водородных ионов, дают возможность в очень многих случаях производить определения и разделения металлов.



Наконец, очень труднорастворимые и характерные внутренние комплексы образуют некоторые соли так называемой рубеевской водородной кислоты (V) (Rây u Ray, J. Ind. Chem. Soc. 3, 118 [1926]). Так, темно-

синяя никкелевая соль растворяется только в 7 000 000 частях воды, а черная медная соль, и коричневая кобальтовая — даже в 30 000 000 частях, причем растворы этих солей в концентрации 1/1 000 000 сразу дают осадки, а в случае очень разведенных растворов получаются характерные окраски растворов.

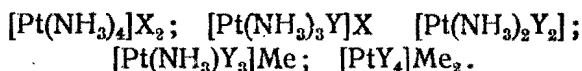


Химией внутренних комплексных соединений после Вернера особенно много занимались Бруни, Лей, Баудиш и Чугаев. Ее разработка, правда, еще только началась, но уже теперь можно утверждать, что эта область представляет собой особенно многообещающий и ценный отдел химии.

Дополнение. Комплексные соединения двухвалентной платины.

Когда мы говорили о галлоидных соединениях двухвалентных металлов, мы не могли еще касаться соответствующих соединений двухвалентной платины, так как еще не изложили координационного учения; поэтому упомянем о них теперь, в связи с соединениями четырехвалентной платины.

В своих комплексных соединениях двухвалентная платина почти всегда проявляет координационное число 4. Поэтому существует следующий ряд ее соединений (сокращения — см. стр. 296):



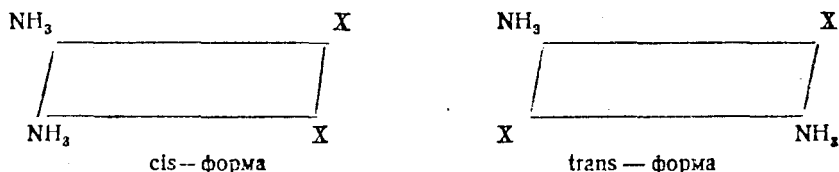
Соединения типа $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2]\text{X}_2$. Исходным материалом служит хлорид $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ (соль Рейзе). Последнюю получают синтетически длительной обработкой хлористой платины водным аммиаком; она кристаллизуется в белых кристаллах, из которых обменным разложением могут быть получены все многочисленные соединения этого типа с другими кислотами. Также и свободное основание $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ вполне устойчиво. Из солей здесь следует упомянуть „зеленую соль“ Магнуса, т. е. соль с платино-(II)-хлористоводородной кислотой, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2]\text{PtCl}_4$. Она является полимером соединения $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ (соль Пейроне), которая со своей стороны существует в виде двух изомеров (cis- и trans-формы). Объяснение этой изомерии было дано координационной теорией. Зеленая соль Магнуса получается, если слабо обработать PtCl_2 или H_2PtCl_4 аммиаком. Образующаяся сначала $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ затем с присутствующей в реакции H_2PtCl_4 дает упомянутое зеленое соединение, которое очень трудно растворимо, подобно многим солям объемистых комплексов с объемистыми кислотами (см. стр. 261).

Подобным же образом, как и аммиак, можно вводить в комплекс и другие нейтральные части, например гидразин, гидроксаламин, различного рода органические азотсодержащие основания, карбиламины (RNC), тиомочевину $[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]$ и продукты ее замещения, органические сульфиды (SR_2), селениды (SeR_2), фосфины (PR_3), арсины (AsR_3) и др. Иногда эти остатки вводятся очень легко, как в случае производных тиомочевины, где бывает достаточно просто добавлять по каплям хлорид платины к избыточному раствору мочевины; иногда же реакция протекает до конца

только после продолжительного кипячения, причем сначала образуется соединение типа $[PtA_2Y_2]$ (A — нейтральная часть, Y — кислотный остаток). Можно также получать и соединения с различными нейтральными частями, например $[Pt(NH_3)_2(NH_2OH)_2]Cl_2$ при чем в этом случае сначала исходят из соединения с двумя нейтральными частями, напр. $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, а затем уже присоединяют к нему обе другие нейтральные части, в данном случае NH_2OH . Так как соединения типа PtA_2Y_2 встречаются в двух изомерных формах (см. ниже), то и соединения смешанного типа с четырьмя нейтральными частями также обнаруживают изомерию. Число полученных в этой области веществ очень велико, поскольку здесь в качестве нейтральных частей могут входить также окись углерода, сложные эфиры кислот, например $P(OC_2H_5)_3$ и амиды, например $P(NH_2)_3$.

Соединения типа $[Pt(NH_3)_3Y]X$. Представители этого класса немногочисленны. $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$, наряду с другими продуктами, получается при нагревании $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ с соляной кислотой, которая при этом отнимает 1 молекулу NH_3 ; далее — из $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ при нагревании с небольшим количеством аммиака. Сульфиновые соединения получают аналогичным образом: $[Pt((CH_3)_2S)_2Cl_2] + (CH_3)_2S = [Pt((CH_3)_2S)_3Cl]Cl$. Способ получения соединений с различными нейтральными частями ясен из сказанного сам собой. И эти вещества также имеют белый цвет.

Соединения типа $[Pt(NH_3)_2X_2]$. Соединения этого самого обширного класса из всех комплексных соединений двухвалентной платины встречаются в виде двух изомеров — *cis*- и *trans*-соединений:



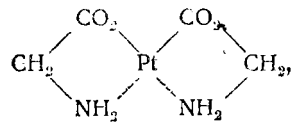
В качестве исходного материала здесь обычно служат хлориды. Соединения эти в большинстве светло-желтые. *Cis*- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ образуется при присоединении аммиака к $PtCl_2$, которую можно также применять в виде H_2PtCl_4 . *Trans*- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ получается путем отделения аммиака при нагревании $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$. Наоборот, как *cis*- так и *trans*-соединения могут присоединять обратно аммиак и другие нейтральные части и образуют при этом тетраамминатные и аналогичные им соединения. Они присоединяют также хлор, бром, NO_2 и т. д., переходя в соединения четырехвалентной платины (стр. 296). Внутрикомплексный хлор связан не особенно прочно, что видно из того, что он довольно легко вступает в реакции обменного разложения. Так, из хлорного соединения и азотно-кислого серебра получается $[Pt(NH_3)_2NO_3]_2$ или из хлорида и сернокислого серебра $[Pt(NH_3)_2SO_4]$; однако эти реакции не происходят мгновенно, подобно ионным реакциям но протекают до конца лишь в продолжение довольно долгого времени.

Также и электропроводность этих соединений в воде, которая вначале практически равна нулю, с течением времени заметно увеличивается благодаря гидролизу. Так, электропроводность разбавленного раствора *cis*-хлорида, оказалась равной в обратных омах (μ) по истечении:

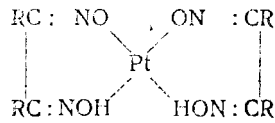
минут	2	4	10	15	30	180
μ	1,81	2,41	2,61	4,33	11,03	21,87

Обмен хлора в растворе может происходить также и без того, чтобы образовавшийся в результате этого взаимодействия продукт обязательно выпадал в осадок. Так, $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ с шавелевой кислотой дает $[Pt(NH_3)_2C_2O_4]$, с цианистым калием из него получается $[Pt(NH_3)_2(CN)_2]$

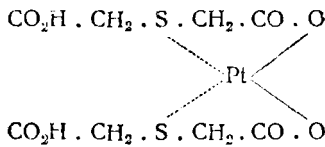
и т. д. Особенно многочисленны в этом классе соединения с содержащими серу органическими кислотными остатками. Разумеется и здесь аммиак может замещаться на другие нейтральные части; на его место могут вступать различные аминовые, карбонильные, серные, селеновые, фосфорные, мышьяковые и сурьмяные соединения. Число образующихся таким образом комбинаций чрезвычайно велико. Их получение в принципе по сравнению с предыдущими соединениями не представляет ничего нового, за исключением того, что соединение, содержащее окись углерода, $[Pt(CO)_2Cl_2]$, может быть получено также и по сухому способу пропусканием окиси углерода над хлоридом платины. Следует упомянуть также о внутренних комплексных соединениях этой группы, в которых координационные места могут быть заняты амидоуксусной кислотой, диоксимами и главным образом соединениями, содержащими серу (см., например, R a m b e r g, Z. anorg. Chem. 53, 443 [1906]):



Соединение амидоуксусной кислоты



ди- R - диоксима



тиогликолевой кислоты.

Соединения типа $[Pt(NH_3)X_3]Me$. Калийная соль получается при действии умеренного количества аммиака на $[PtCl_4]K_2$, т. е. путем отнятия одного атома хлора из комплекса; аммонийная соль, наоборот, образуется путем введения при кипячении с соляной кислотой одного атома хлора в более бедное им комплексное соединение $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. Эти соединения имеют оранжево-желтый цвет и настолько сильно комплексны, что аммиак из них удаляется с большим трудом даже при действии едкого натра. При применении других, кроме аммиака, нейтральных частей и здесь получаются очень разнообразные комбинации. Особенный интерес среди этих веществ представляют соединения, заключающие в качестве нейтральной части окись углерода, например — $[Pt(CO)Cl_3]Me$, а также соединения с этиленовыми углеводородами, как, например, с самим этиленом, $[Pt(C_2H_4)Cl_3]K$ (соль Цейзе, Pogg. 21, 517 [1831]), которое получается, если к насыщенному этиленом раствору хлорида платины добавить хлористого калия, а также если растворить $PtCl_4$ в спирте и после выпаривания раствора осадить его хлористым калием. Таким образом, здесь спирт, теряя воду, переходит в этилен. Аналогичное поведение обнаруживают и высшие спирты.

Соединения типа $[PtX_4]Me_2$. Свободная тетрахлороплатино (2) кислота H_2PtCl_4 получается при растворении хлорида платины, $PtCl_2$, в концентрированной соляной кислоте или при восстановлении гексахлороплатино (4) кислоты, H_2PtCl_6 , путем нагревания ее или же при действии жидких восстанавливающих средств. Ее пурпурно-красный раствор в присутствии крепкой соляной кислоты устойчив, в отсутствие же последней тетрахлороплатино (2) кислота подвергается гидролизу, образуя $[Pt(OH)Cl_3]H_2$ или $[PtOCl_2]H_2$ и кроме того распадается путем самоокисления и самовосстановления на свободную платину и H_2PtCl_6 . Ее соли имеют темнокрасный цвет, хорошо кристаллизуются и, в противоположность гексахлороплатинатам, в большинстве случаев легко растворяются, в том числе и ее щелочные соли. Эти соли получаются при восстановлении гексахлороплатинатов мокрым путем при помощи разнообразных восстанавливающих средств. Почти черные бромосоединения похожи на хлоросоединения по своему поведению и свойствам; иодосоединения здесь неизвестны.

Очень интересны прекрасно кристаллизующиеся цианосоединения, $[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{Me}_2$, отличающиеся необыкновенно сильной флуоресценцией и обнаруживающие такой ясно выраженный плеохроизм, каким отличаются лишь немногие другие вещества. Кристаллы их, в зависимости от направления в котором их наблюдают, представляются то бледножелтыми или темноголубыми, то аквамаринного цвета или коричнево-красными; их флуоресценция имеет оттенки от синеваго до зеленого цвета морской воды, причем эти цвета изменяются с возрастом препаратов, которые тотчас после их получения — почти бесцветны. Значительная фосфоресценция, которую обнаруживают вещества этого класса при действии на них различного рода лучей, обуславливает их применение в рентгено-технике (соли бария). Их получение лучше всего удается обменным разложением хлоридов двухвалентной платины с цианидами; однако калийная соль получается также при кипячении металлической платины с цианистым калием, вследствие окисляющего действия последнего в присутствии воздуха (стр. 173), и с другой стороны, также при обработке соединений четырехвалентной платины цианистым калием, так как аналогичные комплексные соединения четырехвалентной платины неустойчивы и, самопроизвольно восстанавливаясь, разлагаются. Щелочные и щелочноземельные соли легко растворимы, а соли тяжелых металлов, в особенности медная соль, в большинстве случаев растворяются трудно.

Известны также комплексные роданиды: они окрашены в красный цвет и растворимы в воде.

Очень многочисленны особенно тщательно изученные Гутбиром комплексные соединения, образуемые другими двухвалентными металлами платиновой группы, которые мы, однако, здесь не можем рассматривать подробно.

ГАЛОИДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЯТИВАЛЕНТНЫХ И ШЕСТИВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Эти соединения не имеют уже больше характера солей и никогда не образуются из окислов металлов и кислот. Они получают при действии галоида на свободные металлы или на их окислы в присутствии угля при высокой температуре; и здесь для реакции можно вместо свободных галоидов с успехом применять их соединения с неметаллами, например, пропуская над раскаленными окислами металлов струю CCl_4 , S_2Cl_2 или PCl_5 . Фториды получают, согласно очень обстоятельным исследованиям Руффа, также при действии безводной плавиковой кислоты на

	F_5	Cl_5	Br_5
V Точка кип.	111,2°	—	—
Nb Точка плавл.	белый	—	—
Точка кип.	72°	212°	ок. 150°
„	236°	240,5°	270°
Ta Точка плавл.	бесцветн. кристаллы	желт. иглы	красн. поож. на фосфор порошок
Точка кип.	96,8°	211,3°	240°
„	229,5°	242°	320°
Mo Точка плавл.	бесцветн. кристаллы	желтый	желтые кристаллы
Точка кип.	—	194°	—
„	—	268°	—
W Точка плавл.	—	похожие на иод кристаллы	276°
Точка кип.	—	248°	333°
„	—	275,6°	—
U Точка плавл.	—	черноватые иглы	черноф. игольчатые
Точка кип.	—	легко диссоциирует на UCl_4 и Cl	—
Ru Точка плавл.	101°	—	—
Точка кип.	ок. 272°	—	—

хлориды. Иодидов, которые, как мы видели, легко распадаются уже в виде соединений низшей валентности (стр. 121), здесь неизвестно.

Рассматриваемые соединения крайне легко подвергаются гидролизу. Все они, кроме гексахлорида вольфрама, дымят на воздухе, расплываются и сильно шипят, если их вылить на воду, причем, однако, гидрат окиси металла не всегда выпадает сразу в осадок. В растворителях, содержащих галоид (CCl_4 , S_2Cl_2), многие из них растворяются без разложения. Вследствие большого накопления в них галоида эти соединения отличаются значительной низкоплавкостью и летучестью. Они, по крайней мере в атмосфере галоидов, перегоняются без разложения и обнаруживают нормальную плотность паров. Их точки плавления и кипения нередко лежат близко

	F_6	Cl_6	Br_6
Mo Точка плавл.	темнозелен. прозрач. масса		
• кип.	17°	—	—
	35°	—	—
W Точка плавл.	бел. кристаллич.		
• кип.	2°	275°	?
	19,5°	346°	?
U Точка плавл.	бесцветный	темнофиолетовый	сине-черные иглы
• кип.	69,2° (2 атм.)	—	—
	56,2° (сублимируется)	—	—
	бледножелтоватый		

друг от друга; для UF_6 точка плавления при атмосферном давлении даже выше точки кипения. В прилагаемой таблице приведены данные о свойствах главнейших из этих соединений ¹⁾.

Соединения, в которых галоид в большей или меньшей мере замещен кислородом, получают при пропускании паров чисто галоидного соединения над окислом или при неполном хлорировании (соответственно бромировании окисла). Оксифтористые соединения образуются также при обработке оксихлоридов безводной плавиковой кислоты (P у ф ф). Также и оксигалоидные соединения часто перегоняются без разложения; большинство из них дымят на воздухе и шипят при соприкосновении с водой благодаря происходящему гидролизу. Важнейшие из них следующие:

Соединения пятивалентных металлов

	Точки плавл.	Точки кипения	Внешний вид
VOF_3	ок. 300°	480°	желто-белые корки
VOCl_3	18°	127°	светложелтая жидкость
NbOF_3	?	?	кристаллы
NbOCl_3	?	сублим. ок. 400°	белые, шелковистые кристаллы
NbOBr_3	—	сублим. в Br_2 без разлож.	светложелтый кристаллы
MoOCl_3	< 100°	< 100°	темнозеленые кристаллы

¹⁾ Близкими к этим веществам являются галоидные соединения пятивалентной сурьмы, о которых мы скажем ниже.

Соединения шестивалентных металлов

	Точки плавл.	Точки кипения	Внешний вид
MoOF ₄	97°	180°	белый
MoO ₃ F ₂	—	субл. > 271°	белый
MoO ₃ Cl ₂	—	—	желто-белый
MoO ₃ Br ₂	—	—	желто-красный
WOF ₄	110°	190°	белые листочки
WOCl ₄	210°	227,5°	красные иглы
WO ₂ Cl ₂	266°	немного > 266°	лимонно-желтые листочки
WOBBr ₄	277°	327°	коричнево-черные иглы
WO ₂ Br ₂	—	—	латунно-желтые чешуйки

Существенно отличаются от этих веществ галоидные соединения уранила UO₂F₂, UO₂Cl₂ и UO₂Br₂; радикал UO₂⁺⁺, который, подобно металлам, образует соединения, называется уранилом. Эти желто-зеленые вещества являются истинными солями; они гораздо менее подвержены гидролизу и могут быть получены из водного раствора трехоксида урана в галоидоводородных кислотах в виде хорошо кристаллизующихся, иногда содержащих кристаллизационную воду соединений. Более подробные сведения о них см. ниже.

Подобно тому, как галоидные соединения четырехвалентных элементов могут, присоединяя галоидные соединения металлов, образовывать галоидосоли (стр. 291), так и галоидные соединения пятивалентных металлов, и главным образом их фториды, отличаются той же способностью. Эти галоидосоли получают из растворов окислов металлов в галоидоводородных кислотах при прибавлении к ним щелочных галоидных соединений. Они сильно комплексны, так что гидролизуются значительно слабее свободных галоидных соединений. Это видно уже из возможности их получения из водных растворов. Особенно важны из них соединения, образуемые с ниобием и танталом (Мариньяк), так как они применяются для выделения в чистом виде и для характеристики этих металлов ([TaF₇]K₂). Замечательно, что они часто имеют вообще редко встречающееся координационное число 7, например [NbF₇]Me₂. Встречается здесь также и координационное число 8: [TaF₈]Me₃. В присутствии менее крепких растворов галоидоводородных кислот получают также оксигалоидосоли, как, например, [NbOCl₅]Me₂, [NbOBr₅]Me₂ (Weinland и его ученики, Z. anorg. Chem. 44, 81 [1905]; 54, 114 [1907]); [NbO₂F₂]Me, [TaOF₆]Me₃, [MoOF₅]Me₂, [MoO₃F₃]Me, [MoO₂Cl₄]Me₂ и др. Эти соединения родственны с галоидными соединениями сурьмы, например [SbCl₆]Me, с галоидными соединениями мышьяка, с фторофосфатами, фтороиодатами, т. е. галоидированными солями истинных кислот, к которым мы еще вернемся ниже.

ОТДЕЛ ВТОРОЙ

Галоидокислородные соединения

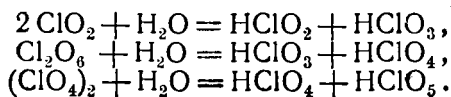
Соединений, в которых фтор был бы связан непосредственно с кислородом, как равно и соединений фтора с хлором, вообще не существует ¹⁾. Наоборот для иода известны некоторые соединения трехвалентного иода, в которых последний частью проявляет основной характер (иодосоединения).

¹⁾ В 1927 г. Лёбо (Lebeau) получил при электролизе сплавленного KHF₂ в присутствии воды соединение OF₂. В чистом виде это соединение было получено в 1930 г. Руффом; OF₂ — бесцветный едкий газ с т. кип. — 146,5° и т. пл. — 223,8°; OF₂ представляет собой не окисел фтора, а фторид кислорода; кислород в нем заряжен положительно, а фтор — отрицательно (Прим. ред.).

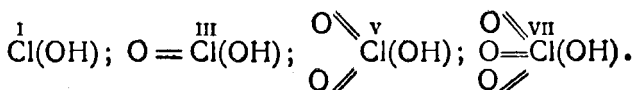
Соединения хлора		Соединения брома	Соединения иода	
Cl ₂ O Окись хлора	HClO Хлорноватистая кислота	HBrO Бромноватистая кислота	—	HJO Иодноватистая кислота
—	HClO ₂ Хлористая кислота	—	—	—
ClO ₂ (Двуокись хлора)	—	—	J ₂ O ₄ (т.е. O : J . [JO ₃]) Четырехокись иода	—
—	HClO ₃ Хлорноватая кислота	HBrO ₃ Бромноватая кислота	J ₂ O ₅ Пятиокись иода	HJO ₃ Иодноватая кислота
Cl ₂ O ₆ Шестиокись хлора (хлоргексоксид)	—	—	—	—
Cl ₂ O ₇ Семиокись хлора [ClO ₄] _x	HClO ₄ Хлорная кислота	—	—	HJO ₄ Иодная кислота
Четырехокись хлора	—	—	[JO ₄] _x Четырехокись иода	—

Пробелы в приведенной выше таблице обращают на себя внимание. Три галоида образуют аналогичные соединения только в рядах HClO — HBrO — HJO и HClO₃ — HBrO₃ — HJO₃. Во всех остальных рядах недостает соединений брома, и кроме того там, где соединения хлора и брома имеют сравнимые формулы, сходство между ними часто ограничивается только их эмпирическим составом, будучи значительно меньшим в химическом отношении. Хлорная и иодная кислоты настолько отличаются между собой не только по степени их гидратации, но и в других отношениях, что их внутреннее строение не должно бы быть одинаковым. Различие свойств J₂O₄ от двуокиси хлора также обусловлено не только полимеризацией первого из этих соединений.

Строение. Окислы Cl₂O, Cl₂O₇ и J₂O₅ можно рассматривать как ангидриды соответствующих кислот, так как с одной стороны их можно перевести в эти кислоты, заставляя их присоединять воду, а с другой — они сами получаются из этих кислот путем отнятия воды. Наоборот для окислов ClO₂ и J₂O₄ не существует кислот, соответствующих четырехвалентным галоидам, и ClO₂, при попытке получить из него соответствующую соль, распадается на соединение низшей и соединение высшей валентности хлора. Совершенно также ведут себя Cl₂O₆ и (ClO₄)_x:

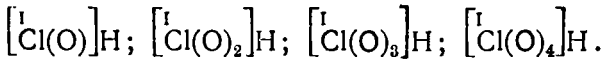


Строение кислородных кислот хлора прежде объясняли тем, что приписывали хлору в различных кислотах различную главную валентность, принимая последнюю в хлорноватистой кислоте равной I и считая, что она с каждым присоединенным атомом кислорода повышается на две единицы:



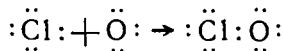
С одинаковым основанием можно было бы принять, что хлор во всех этих соединениях в отношении своей главной валентности является одно-

валентным и координационно удерживает кислород при посредстве побочных валентностей:

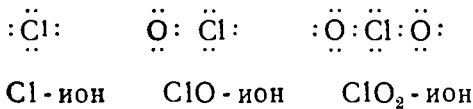


Но оба эти предположения не дают удовлетворительного объяснения тому факту, что наиболее бедные кислородом соединения являются здесь наиболее энергичными; они легче всего разлагаются, и стабильность здесь возрастает с увеличением содержания кислорода; вообще же наибольшей склонностью к разложению обычно отличаются те соединения, в которых центральный атом является наиболее нагруженным.

Быть может, взгляд на эти кислотные ионы, как на ковалентные соединения, заслуживает предпочтения. Атом кислорода, входящего в шестую группу периодической системы, обладает шестью внешними электронами, и ему, следовательно, до полного октета не хватает еще двух электронов. Напротив, ион хлора имеет законченный электронный октет (оболочку благородных газов); последний состоит из четырех пар электронов и каждая из них может принять участие в дополнении октета кислорода:



Таким образом, в конечном итоге четыре кислородных атома могут находиться в ковалентной связи с октетом хлора без того, чтобы электровалентность хлора от этого изменилась. Последняя остается все время равной I, причем атом хлора, имеющий семь внешних электронов (как входящий в седьмую группу периодической системы), принимает при переходе в ион для завершения своего октета еще один электрон:

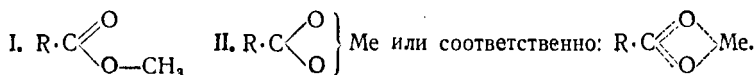


Здесь не может вообще быть речи об „изменении валентности“ хлора, и число ковалентно присоединенных атомов кислорода, если рассматривать эти соединения с точки зрения Вернера как комплексные, соответствует координационному числу.

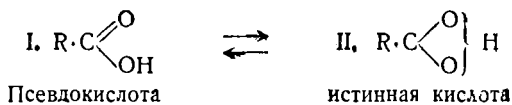
Впрочем, здесь распределение электронов в свободных кислотах — иное, чем — в их солях, поскольку кислоты являются неполярными, а соли полярными соединениями.

Шеффер (Z. anorg. Chem. 97, 285: 98, 70; Z. Physik. Chem. 93, 312 [1919]), а также Гантц (Ber. 50, 1422 [1917]) в самое последнее время настолько расширили наши познания о строении подобного рода соединений, что этот вопрос до некоторой степени может считаться выясненным. Данное ими объяснение строения этих соединений основывается на исследовании их ультрафиолетового спектра поглощения. Гантц уже ранее с значительной вероятностью установил, что спектр какого-нибудь соединения существенно не изменяется, если не изменять в других отношениях его строение, произвести в нем замещение оптически индифферентным заместителем. Так, например, различные соли одной и той же кислоты

имеют все одинаковый спектр при условии, что они образуются положительными металлами, которые со своей стороны не оказывают влияния на спектр. Даже электролитическая диссоциация этих солей существенно не изменяет их спектральной картины. Наоборот, спектры сильно изменяются, если произвести такое изменение строения, которое вызывает смещение мест приложения главных валентностей или появление новых побочных валентностей. Такого рода изменение как раз происходит, например, в очень заметной форме у карбоновых кислот, когда, с одной стороны, из них приготавливают соль, а с другой — сложный эфир. Соли и сложные эфиры имеют совершенно различные спектры, а поэтому совершенно различное строение; спектр самой кислоты, однако, занимает промежуточное положение между спектрами соли и сложного эфира — она поэтому образует переходную ступень между обоими этими соединениями. Гантч поэтому рассматривает сложные эфиры, в согласии с прежними представлениями, как соединения, в которых алкильная группа соединена исключительно с одним атомом кислорода, в то время как другой атом кислорода не находится с этой группой в непосредственной связи (I); напротив, в солях, согласно его воззрениям, мы имеем соединения, в которых оба атома кислорода карбоксильной группы связаны с атомом металла (II)



В формуле (I) радикал CH_3 находится в одной и той же сфере с кислородом и это обстоятельство имеет следствием тесную связь между ними. Напротив, в формуле (II) металл находится во внешней сфере, он отнесен от кислорода, и вместе с тем не соединен более ни с одним атомом, но находится со многими атомами в непрочной связи. Такое его положение обуславливает его способность к ионизации. Обе эти формулы, однако, являются крайними, между которыми устанавливается равновесное состояние, и в некоторых соединениях образуются в заметных количествах наряду друг с другом обе молекулярные группировки. Это по Гантчу имеет место, главным образом, для кислот. Для последних существуют обе формы:

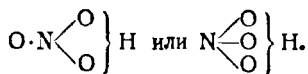


причем, смотря по роду растворителя, преобладает то одна, то другая из этих форм; в эфире, например, — форма I, а в воде — форма II. Сравнение спектров в эфирном растворе обнаруживает сходство кислоты с сложным эфиром, а в водном — с солью. В соединении (I) H-атом настолько же мало способен отделяться путем диссоциации, как, например, в ком-

плексе $\left[\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{Cr} \\ (\text{H}_2\text{O})_4 \end{array} \right]$, в соединении же (II) он диссоциирует подобно атомам хлора в ком-

плексе $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$. Обычные реакции на кислоту относятся исключительно к форме (II).

Сказанное здесь относительно карбоновых кислот повидимому применимо и вообще ко всем содержащим кислород кислотам. В частности для азотной кислоты подобные соотношения доказаны Шефером. Остается только спорным, находится ли в настоящих кислотах водород в контакте с двумя или же со всеми тремя атомами кислорода



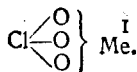
Шеферу и для хлорноватистой и бромноватистой кислот удалось показать, что спектр этих кислот в свободном состоянии идентичен со спектром их сложных эфиров и совершенно отличен от спектра их солей. Поэтому следует считать, что для этих кислот в свободном виде имеет исключительное преобладание псевдоформа, т. е. водород в них тесно сцеплен с другими атомами. Таким образом, свободной кислоте следует приписать формулу (I), а солям ее — формулу (II)



Замечательно, что если понизить диссоциацию гипохлорита натрия путем добавления к его раствору хлористого натрия, то его спектр от этого не изменяется; из этого видно, что изменение спектра не вызывается диссоциацией. Если же усилить гидролиз гипохлорита натрия, причем, следовательно, образуется свободная кислота, то наступает изменение спектра, и появ-

ляется характерный спектр свободной кислоты. В этом случае различное строение кислоты и ее соли здесь, как и в других случаях, несомненно является также причиной их различного поведения и в химическом отношении.

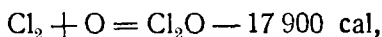
Эти соотношения, доказанные для хлорноватистой и бромноватистой кислот, вероятно, целиком приложимы и к остальным кислотам этой группы. Для хлоратов, например, следует принять формулу:



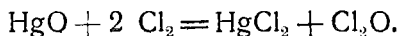
Гантц (см., например, Вег. 60, 1933 [1927]) теперь вообще оспаривает самостоятельное существование ионизированной (полярной) формы тех веществ, которые прежде рассматривались как „истинные кислоты“. Эта форма образуется только благодаря процессу растворения (присоединение воды) и обнаруживается в продуктах присоединения. Подробнее об этом см. стр. 182.

Оксид хлора и гипохлориты (соли хлорноватистой и аналогичных кислот)

Все кислородные соединения хлора можно получить, исходя из окиси хлора, которую мы поэтому и обсудим в первую очередь. Cl_2O является очень сильно эндотермичным соединением:



благодаря чему бесполезно пытаться приготовить ее синтетически из элементов. Ее можно получать только в виде побочного продукта при реакциях, выделяющих настолько значительное количество энергии, что этим количеством покрывается ее расход, необходимый для образования Cl_2O . Это имеет место при действии газообразного хлора на сухую окись ртути. При этом происходит образование хлорной ртути, сопровождающееся столь энергичной реакцией, что становится возможным соединение одновременно выделяющихся кислорода и хлора:



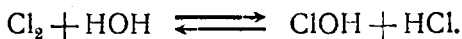
Эта реакция протекает на холоду и сопровождается выделением буровато-желтого газа, лишь немного более темного, чем хлор, сгущающегося при 5° в буро-красную жидкость; запах этого газа — средний между хлором и иодом.

Требуется только незначительное внешнее воздействие, чтобы вызвать разложение этого соединения, которое протекает подобно взрыву; если оно находится в газообразном состоянии, то взрывчатое его действие — умеренно и выражается только вспышкой. Эту реакцию можно возбудить, введя в газообразную Cl_2O нагретую проволоку или при помощи какой-нибудь химической реакции, вызывающей местное выделение некоторого количества тепла. В виду того, что это соединение действует сильно окисляющим и хлорирующим образом, то достаточно привести его в соприкосновение с каким-нибудь легко окисляющимся и хлорирующимся веществом, как, например, с металлами, серой, фосфором, углем, сероводородом, аммиаком, или, лучше всего, с органическими веществами, напр. с пробкой или со смазкой кранов, чтобы вызвать взрыв. При окислении брома и иода этим газом взрыва не происходит. В жидкой двуокиси серы Cl_2O сильно растворяется, не испытывая при этом никаких изменений.

Равным образом и в воде Cl_2O растворяется в больших количествах (при 0° до 200 объемов), образуя оранжево-желтую жидкость. Столь значительная растворимость указывает на то, что при растворении здесь происходит реакция с водой, а именно гидратация — образование хлорноватистой кислоты, HClO . Последняя образуется, конечно, и в том случае, если получать окись хлора непосредственно в присутствии

воды, пропуская, например, струю хлора через водную суспензию окиси ртути. При этом получается оранжево-желтая жидкость, цвет которой, быть может, отчасти зависит от происходящего в этих условиях обратного разложения хлорноватистой кислоты на окись хлора и воду; эту жидкость можно обогатить путем перегонки, так как перегоняющиеся вначале пары особенно богаты кислотой.

Гидролиз галондов. Аналогично тому, как эта реакция протекает с окисью ртути, она протекает и с другими окислами, даже с окислом водорода, т. е. с водой:



Процесс образования кислоты здесь можно, следовательно, рассматривать как гидролиз хлора. При этом здесь получается лишь небольшое количество кислоты, так как равновесие реакции гидролиза сильно смещено в левую сторону. Можно, однако, передвинуть его направо, путем улавливания и удаления из реакции образующейся одновременно соляной кислоты или, точнее, ее водородных ионов и хлор-ионов. Применение окиси ртути более выгодно в данном случае, чем применение других окислов тяжелых металлов потому, что она, как известно, лишь в незначительной степени подвергается диссоциации (стр. 234). То обстоятельство, что ионы хлора здесь довольно медленно поглощаются ионами ртути, позволяет реакции протекать значительно полнее, чем при применении, например, окиси меди, так как раствор хлорной меди богат ионами хлора. Можно также вместо окиси ртути применять окись серебра, так как последняя также устраняет ионы Cl' , связывая их в виде нерастворимого осадка AgCl .

Чаще, однако, желаемого смещения равновесия вправо достигают улавливанием не хлорных ионов, а ионов водорода, что достигается проведением процесса в щелочном растворе. В этом случае, конечно, получают не свободную кислоту, а ее щелочные соли; если, например, пропускать струю хлора в натриевую едкую щелочь, то реакция практически протекает полностью по уравнению:



подобным же образом протекает и реакция между хлором и раствором углекислой щелочи; здесь реагирует гидролизованная часть углекислой соли, причем образуется гипохлорит, а затем для восстановления гидродитического равновесия подвергаются гидролизу новые количества карбоната. Благодаря этому раствор пересыщается углекислотой, которая и улетучивается, несмотря на то, что хлорноватистая кислота, как кислота, значительно слабее, чем угольная.

Положение равновесия реакции гидролиза было изучено Яковкиным (Z. physik. Chem. 29, 613 [1899]), при чем он определял концентрацию свободного хлора, присутствующего при реакции $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ClON} + \text{HCl}$. При встряхивании насыщенной хлором воды с четыреххлористым углеродом устанавливается известное равновесие разделения хлора между обоими растворителями, однако при этом в четыреххлористом углероде растворяется только хлор и не растворяется одновременно образующийся при реакции гипохлорит. Так как соотношение распределения хлора между обоими растворителями в силу соответствующего общего закона остается постоянным и не зависит от абсолютной концентрации растворов, то можно, если известно это соотношение при какой-нибудь одной концентрации, зная при этом константу распределения, по определяемой анализом концентрации растворов хлора в четыреххлористом углероде, вычислять каждый раз соответствующее содержание хлора и в водном растворе. При вычислении констант равновесия реакции $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ClON} + \text{HCl}$ можно не учитывать относительно очень большое количество воды, присутствующей при реакции, так как оно в течение реакции не уменьшается заметным образом. По тому остается только вычислить константу $\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{ClON} + \text{HCl}$ или, так как HCl распадается на ионы, то:

$$\frac{\text{ClON} \times \text{H} \times \text{Cl}'}{\text{Cl}_2} = K.$$

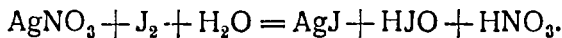
Соотношения при действии брома или иода на воду совершенно такие же, как и для хлора, только в этих случаях равновесие гидролиза лежит еще дальше на стороне образования свободных галоидов и, следовательно, концентрация бромноватистой и иодноватистой кислот и насыщенной иодом воды здесь — еще меньше. Это также установлено прямыми измерениями при 25°, из которых определяются следующие константы:

$$\frac{\text{ClOH} \times \text{H}' \times \text{Cl}'}{\text{Cl}_2} = K = 4,5 \cdot 10^{-4}$$

$$\frac{\text{BrOH} \times \text{H}' \times \text{Br}'}{\text{Br}_2} = K = 5,2 \cdot 10^{-9}$$

$$\frac{\text{JOH} \times \text{H}' \times \text{J}'}{\text{J}_2} = K = 3 \cdot 10^{-13}$$

Числители этих дробей уменьшаются от хлора к иоду соответственно уменьшению содержания хлорноватистой, бромноватистой и иодноватистой кислот. Однако и в случае брома и иода можно повысить выходы этих кислот, если устранять образующиеся в реакции ионы водорода, что достигается введением галоидов в щелочные растворы, в растворы гидратов окисей металлов или углекислых солей металлов; или же можно удалять свободные галоидные ионы путем прибавления окиси ртути или солей серебра:



Незначительная степень гидролиза брома и, в особенности, иода в воде, наоборот, вызывает более сильное обратное образование свободного галоида из этих кислот, и это обстоятельство становится уже заметным при получении их щелочных солей. В то время, как при применении эквивалентных количеств хлора и едкого натра хлор практически полностью исчезает, — соответствующая реакция при эквивалентных с едким натром количествах брома, и в особенности — иода, протекает менее полно. Щелочные гипогалогениты ведь гидролизуются потому, что хлорноватистая, бромноватистая и иодноватистая кислоты очень слабы в качестве кислот, при выделении последних в свободном виде происходит затем обратное образование свободных галоидов, притом тем легче, чем меньше константа гидролиза соответствующего галоида. Для понижения этого гидролиза в случае брома и в особенности в случае иода, требуется значительный избыток гидроксильных ионов, и ряд явлений ясно обнаруживает, что иод может при этом выделяться даже в присутствии свободных ионов гидроксила. Так, например, водный раствор иодистого калия окрашивается при окислении кислородом воздуха вследствие выделения свободного иода в желтый цвет, и его реакция одновременно становится щелочной. Сначала при этом образуется гипоиодит, который сохраняется в виде такового только частично, а остальная его часть заставляет реакцию, ведущую к его образованию, идти в обратном направлении: $2 \text{NaJO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{NaOH} + \text{J}_2$. Поэтому присутствие свободного иода обнаруживается реакцией с крахмалом еще вполне отчетливо в слабо щелочном растворе, но в сильно щелочном растворе обнаружить иод этим путем уже не удастся, так как здесь образование гипоиодита практически уже произошло полностью. Однако, прибавляя к таким растворам бикарбонат, можно опять выделить иод, так как благодаря его присутствию свободные гидроксильные ионы настолько подавляются, что их количество становится уже недостаточным для практического наступления состояния равновесия. Также и при добавлении ионов иода иодокрахмальный раствор, который только что был обесцвечен щелочью, вновь окрашивается, так как, согласно равновесию $\frac{\text{J}' \times \text{H}' \times \text{HJO}}{\text{J}_2} = K$, количество свободного иода должно увеличиваться при увеличении концентрации ионов иода, а это, как видно из уравнения равновесия, происходит за счет молекул иодноватистой кислоты.

Следует отметить реакцию образования иодноватистой кислоты при гидролизе соединений иода с азотом, например: $\text{N}_3\text{J} + \text{H}_2\text{O} = \text{N}_3\text{H} + \text{HJO}$ или $\text{NJ}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + 3\text{HJO}$. Аналогичные реакции для гипохлоритов и гипобромитов не установлены. К этим реакциям мы еще вернемся при рассмотрении соединений галоидов с азотом.

Наконец, гипогалогениты получаются еще и путем окисления галогеноводородных солей. Мы уже видели выше, что водный раствор иодистого калия подвергается такому окислению кислородом воздуха. Подобным же образом могут действовать на галогеноводородные кислоты и перекись водорода, перманганат и прежде всего свободный фтор; однако эти способы получения не имеют большого значения.

Свойства хлорноватистой и др. кислот. В чистом безводном состоянии хлорноватистая и аналогичные кислоты — неизвестны; их водный раствор получается при подкислении растворов их солей, а хлорноватистую кислоту можно получить при перегонке из такого раствора или же также при растворении Cl_2O в воде. Для подкисления можно пользоваться как слабыми, так и сильными кислотами, например угльной кислотой или азотной кислотой. Устойчивость этих растворов понижается от соединений хлора к соединениям иода; в то время как при 0° в воде растворится 200 объемов Cl_2O и при перегонке не происходит значительного разложения хлорноватистой кислоты, — бромноватистую кислоту можно перегонять только под уменьшенным давлением, при чем в лучшем случае получается только ее однопроцентный раствор и происходит ее разложение на бром и бромноватую кислоту, которое при 60° протекает почти полностью. Перегонка иодноватистой кислоты, как можно заранее ожидать из сказанного выше, вообще неосуществима.

Цвет насыщенного раствора хлорноватистой кислоты — желтоватый, бромноватистой кислоты — соломенно-желтый, а цвет иодноватистой кислоты — зеленовато-желтый. Хлорноватистая кислота имеет запах немного похожий на хлор с приторно сладковатым оттенком, бромноватистая — запах жасмина, а иодноватистая — запах, похожий на шафран. Эти же запахи обнаруживают и соли этих кислот, так как находящаяся в воздухе углекислота всегда выделяет из них немного свободной кислоты, а в водных растворах последняя образуется даже в значительных количествах благодаря гидролизу. Это происходит оттого, что все эти кислоты — очень слабы: так, например, хлорноватистая кислота в десять раз слабее угльной кислоты, бромноватистая — еще слабее, а JON уже имеет даже несколько основной характер, по крайней мере она обнаруживает амфотерный характер, диссоциируя в меньшей степени на $\text{JO}' + \text{H}'$, чем на $\text{J}' + \text{OH}'$. Определение сравнительной силы хлорноватистой кислоты по отношению к угльной произвел Занд (Z. physik. Chem. 48, 60 [1904]), для чего он определял поглотительную способность раствора гипохлорита натрия в отношении углекислоты и сравнивал ее с поглотительной способностью чистой воды. Первая оказалась большей по величине, причем углекислота, образуя бикарбонат, захватывала часть щелочного металла от гипохлорита. Равновесное состояние получавшейся в этом случае системы определялось уравнениями, с одной стороны:

$$\frac{\text{H}' \times \text{ClO}'}{\text{HClO}} = K_{\text{HClO}}, \text{ с другой стороны}$$

$$\frac{\text{H}' \times \text{HCO}'_3}{(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{CO}_2} = K_{\text{CO}_2}.$$

Отсюда, деля первое уравнение на второе, получаем:

$$\frac{\text{ClO}' \times \text{CO}_2}{\text{HCO}'_3 \times \text{HClO}} = \frac{K_{\text{HClO}}}{K_{\text{CO}_2}},$$

при чем концентрацию H_2O можно не принимать в расчет, так как ее количество в растворе практически постоянно. Поскольку значение K_{CO_2} — известно из других данных, можно K_{HClO} вычислить по превышению погло-

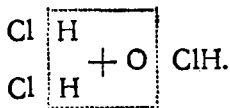
шения CO_2 раствором гипохлорита сравнительно с поглощением ее чистой водой, так как все другие величины в уравнении могут здесь быть определены экспериментально.

При этом оказалось, что, например, 0,1397 *N* раствор NaClO поглощал 0,1466 мол. CO_2 , в то время как чистая вода при тех же условиях поглощает на 1 л 0,0406 мол. CO_2 . Избыток поглощения в присутствии NaClO равняется, таким образом, 0,1466 — 0,0406 = 0,1060 мол. CO_2 , которая здесь присутствует в виде HCO_3' . Соответственно этому из NaClO освобождалось также 0,1060 мол. HClO , так что в растворе оставалось теперь 0,1397 — 0,1060 = 0,0337 мол. ClO' . Таким образом получаются все необходимые для вычисления K_{HClO} величины.

Благодаря чрезвычайно слабо выраженному характеру этих соединений в качестве кислот, в особенности и одноватистой кислоты,— их соли, даже в присутствии свободных гидроксильных ионов, являются в водных растворах сильно гидролизованными. Вследствие этого они разлагаются и в щелочных растворах, причем образуются соли и одноватистой кислоты, ибо, как мы увидим дальше, этот распад солей связан с образованием свободной кислоты. Несколько основной характер соединения JON обнаруживается также в замечательной устойчивости хлорного иода, JCl_3 и в гидролитическом расщеплении NJ_3 , на NH_3 и JON ; последнее происходит аналогично гидролизу нитридов металлов, при чем здесь иод играет роль металла, соединяясь при гидролизе с гидроксидом. Мы уже упоминали выше, что NCl_3 не может гидролизаться подобным образом; причиной этого может быть только то, что хлор в NCl_3 не в состоянии принимать на себя функции положительного остатка. Но что тем не менее существуют и отрицательные ионы JO' , вытекает из возможности образования твердых гипоиодитов, относительно существования которых, впрочем, мы имеем только намеки.

Хотя гипохлориты гидролизованы значительно меньше соответственно немного большей силе хлорноватистой кислоты, однако вследствие этого гидролиза все-таки не удастся получать гипохлориты тяжелых металлов из водных растворов. Благодаря гидролизу образуется такое количество гидратов окислов тяжелых металлов, что их произведение растворимости в воде всегда оказывается превзойденным, так что часть их выделяется в осадок и для восстановления равновесия последний должен все время выпадать из раствора за счет растворенного еще в нем гидрата окисла. Если же гидрат окисла растворяется легко, как у щелочных и щелочноземельных металлов, так что он может длительно оставаться в растворе, не нарушая равновесия, то гидролиз, достигнув определенного предела, остается все же умеренным. Так, например, степень гидролиза в нормальном растворе щелочных гипохлоритов при 25° равняется 0,052%; поэтому такие растворы даже в отсутствии углекислоты всегда имеют запах хлорноватистой кислоты.

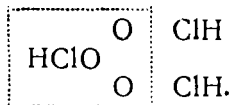
Разложение и окисляющее действие. Хлорноватистая и аналогичные ей кислоты являются сильно эндотермичными и соединениями и поэтому имеют склонность к разложению. Последнее происходит с отщеплением кислорода, следовательно, с одновременным образованием галоидоводородной кислоты; вторично образуется при этом и галоид, так как образующийся галоидоводород подвергается окислению под влиянием еще остающегося гипогалогенита:



Вычислено, что реакция $\text{HClO} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{O}$ находится в состоянии равновесия при 15° при давлении кислорода в $10^{19,25}$ атм. Это давление

настолько огромно, что HClO должна бы при атмосферном давлении чрезвычайно энергично разлагаться и поэтому отсутствие такого разложения почти невозможно объяснить, как это делается в литературе, явлениями, задерживающими этот процесс. Либо вычисление, приведенное выше, либо это объяснение должно быть неправильным. Хотя указанный распад в действительности и происходит, однако он протекает с заметной быстротой только в концентрированных растворах. Его можно ускорить освещением, но и тогда его скорость всегда остается легко доступной измерению. Катализаторы оказывают на него благоприятное действие, не вызывая, однако, бурного течения этого процесса. Так, при прибавлении к гипохлоритам солей кобальта, получается постоянный ток кислорода; углерод и фосфор не оказывают на эту реакцию заметного каталитического действия, и, с другой стороны, сами не подвергаются сколько-нибудь значительному химическому воздействию со стороны гипохлоритов.

При другом виде разложения солей хлорноватистой, соответственно бромноватистой и иодноватистой кислот, две молекулы в сопряженной реакции окисляют третью молекулу, образуя соль хлорноватой, соотв. бромноватой и иодноватой кислот, и переходя сами при этом в соль галоидоводородной кислоты:

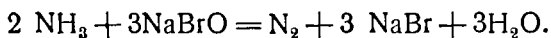


Однако, эта реакция не протекает, например, между тремя ионами ClO' по типу $3 \text{ClO}' \rightarrow \text{ClO}'_3 + 2 \text{Cl}'$, но для нее, как показали Ферстер и Йорре (J. pract. Chem. (2) 59, 63 [1899]), необходимо присутствие свободной хлорноватистой, соотв., бромноватистой и иодноватистой кислот: $\text{ClO}' + 2 \text{HClO} \rightarrow \text{ClO}'_3 + 2 \text{H}' + 2 \text{Cl}'$. Достаточно уже незначительных количеств свободной кислоты, чтобы поддерживать ход этой реакции, так как получающиеся при этом ионы H' постоянно вновь образуют свободную кислоту; поэтому реакция протекает даже в растворе солей хлорноватистой, бромноватистой и иодноватистой кислот, так как последние всегда содержат, благодаря гидролизу, свободную кислоту, однако, она усиливается при умеренном подкислении. Течение этой реакции значительно облегчается от гипохлорита к гипоiodиту; она возрастает с увеличением концентрации раствора и с повышением температуры, также в присутствии других электролитов.

Равным образом и разложение с отщеплением кислорода связано с присутствием свободных кислот. Поэтому хлорированные растворы гидратов окиси алюминия или цинка оказывают более сильное белящее действие, чем соответствующие растворы гидратов окислов щелочных или щелочноземельных металлов, так как хлорноватистые, бромноватистые и иодноватистые соли этих металлов сильнее гидролизуются и более высокое содержание в них свободных названных выше кислот ускоряет упомянутое разложение. В силу той же причины приготовленные электролитически гипохлоритные растворы оказывают более сильное действие, чем растворы, полученные пропусканием хлора в растворы гидратов окислов, так как первые не содержат свободных гидратов окислов и поэтому в них содержание свободной кислоты — выше. Впрочем, пропуская углекислоту в раствор сильно щелочных солей хлорноватистой и других кислот можно также повысить их белящие свойства, так как благодаря этому связывается избыток щелочи. Однако, высокая концентрация раствора гипохлорита оказывает вредное действие на его белящие свойства,

вызывая образование хлоратов, которые не обнаруживают никаких белящих свойств.

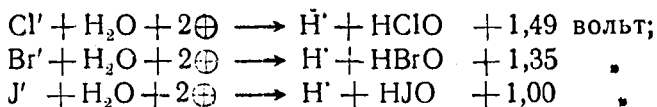
Белящие свойства, присущие всем солям хлорноватистой, бромноватистой и иодноватистой кислот, объясняются производимым ими окислением. Это окисляющее действие они оказывают в сильной степени и в отношении многих других реактивов. Так, при действии этих солей на растворы соединений двухвалентных марганца, свинца, никкеля, кобальта и железа, из них осаждаются гидраты высших степеней окисления этих металлов, причем эта реакция для марганца может идти вплоть до образования перманганата. Кислоты низших степеней окисления при действии на них указанных солей переводятся в высшие степени окисления, например фосфористая кислота при этом переходит в фосфорную водородистые соединения неметаллов также в сильной мере подвергаются их действию. Самым важным является здесь выделение в свободном виде азота из некоторых его водородных соединений, преимущественно таких, которые содержат группу NH_2 , как, например, из аммиака или мочевины, — так как это выделение протекает количественно и может поэтому быть использовано для газоволюметрического определения азота:



Подобным же образом происходит и выделение в свободном состоянии O_2 из перекиси водорода: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOCl} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{NaCl}$. Наконец, и элементарные бром и иод окисляются гипохлоритом в броматы и иодаты. Таким образом, соли хлорноватистой, бромноватистой иодноватистой кислот являются очень сильными окислителями. Представляется крайне интересным найти способ количественного выражения окисляющей силы различных окислителей, так как только таким способом можно точно сравнивать между собой окислительную силу различных окисляющих средств. Это количественное выражение мы получаем при измерении электрического окислительного потенциала (стр. 126).

Мы уже раньше (стр. 125) рассматривали окисление как принятие положительного или же отнятие отрицательного электрического заряда. Последнее (отнятие заряда), однако, происходит с преодолением электрического напряжения, которое — тем более значительно, чем выше сродство вещества, содержащего заряд, к самому этому заряду. Напряжение, или соответственно потенциал, при котором происходит отнятие или же присоединение заряда, является благодаря этому мерилom окисляющей (т. е. переносящей заряд) силы данного окислителя. То же самое, *mutatis mutandis* имеет силу и в отношении процесса восстановления, который ведь всегда связан с процессом окисления.

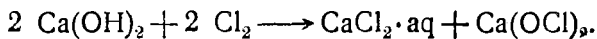
Если принять напряжение описанного выше водородного электрода за нулевое, то для перевода ионов галоидов в атомы при помощи воды и положительных зарядов получатся следующие частные (собственные) потенциалы, из которых потенциал гипохлорита оказывается наибольшим, а, следовательно, сам гипохлорит является наиболее сильным окислителем:



Твердые соли. В твердом состоянии описываемые соли известны лишь мало; из них были описаны только гипохлориты натрия и кальция. Первый получается путем насыщения очень концентрированного раствора едкого натра хлором при постоянном добавлении едкого натра;

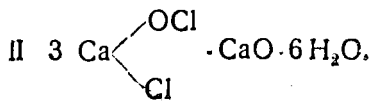
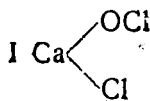
образующийся при этом хлористый натрий немедленно выпадает в осадок, а из маточного рассола, в конце концов, выкристаллизовывается гипохлорит натрия в виде тонких игол, содержащих около 6 молекул кристаллизационной воды; во влажном состоянии эти иглы очень легко разлагаются, но после высушивания становятся устойчивыми. Кальциевая соль, $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, образующая также тонкие иглы, в сухом состоянии даже более устойчива, чем хлорная известь. Безводная соль, $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, поступает с примесью небольшого количества свободной $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в продажу под названием „перхлорон“. Хотя „перхлорон“ содержит по сравнению с лучшими техническими сортами хлорной извести вдвое большее количество деятельного хлора, он почти не имеет запаха.

Сама хлорная известь является соединением аналогичным гипохлоритам; строение ее еще не вполне выяснено. Она получается при обработке сухой гашеной извести газообразным хлором и содержит наибольшее количество активного вещества в том случае, когда она получена при слегка повышенной температуре. Избыток воды (хотя бы на несколько процентов) при гашении извести, предназначенной для приготовления хлорной извести — недопустим, так как в этом случае образуется рыхлый порошок, вероятно не являющийся той простой смесью хлорида и гипохлорита, которая могла бы образоваться согласно схеме:



Эта реакция была бы аналогична действию хлора на натриевую щелочь при котором образуется смесь хлорида с гипохлоритом. Однако, с достоверностью еще не доказано, что искусственно составленная смесь этого рода обладает другими свойствами, чем хлорная известь. Несомненно, что хлорная известь содержит еще свободную окись кальция, которая после потери воды уже не может реагировать с хлором. Поэтому последующее добавление воды вызывает новое хлорирование этой окиси и обуславливает, таким образом, образование богатой хлором хлорной извести (Д и т ц). Неоднородность хлорной извести обнаруживается уже в том, что при перемешивании различных слоев технической хлорной извести происходит значительное разогревание: одни слои оказываются богаче водой, чем другие, и поэтому между ними происходит химическая реакция. Общее содержание в хлорной извести связанного в форме аналогичной гипохлориту хлора может, таким образом, сделаться больше чем то, которое отвечает тому случаю, когда половина извести переведена в гипохлорит, а другая — в хлорид. Из свежеприготовленной хлорной извести можно удалить несколько процентов хлора пропусканием над ней сухих посторонних газов. Этот хлор обычно рассматривают как удерживаемый „адгезией“ (сцеплением), хотя его количество настолько значительно, что все-таки здесь следует допустить какую то его химическую связь. После удаления избытка хлора „продуванием“ остаток содержит всегда 39% хлора.

По крайней мере по смыслу процесса для хлорной извести является удовлетворительной формула (I), предложенная О д л и н г о м, в которой не обращено особого внимания на содержание едкой извести и воды, но принимается, что в одной и той же молекуле происходит образование хлорида и гипохлорита:



При допущении формулы (I) принимается, что смесь хлористого кальция и гипохлорита кальция действительно отличается от хлорной извести. Однако, как уже упоминалось, такого рода молекулы всегда присутствуют в хлорной извести наряду с известью и с водой и несомненно являются продуктом химического соединения. Согласно Нейману и Гауку (Z. Elektrochem. 32, 18 [1926]) одна четвертая часть извести остается в нехлорированном состоянии, так что хлорную известь следует рассматривать как основную соль, имеющую формулу (II).

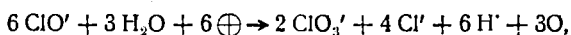
В химическом отношении характерным для хлорной извести является содержание в ней гипохлоритного радикала. Последний обуславливает ее способность окислять аммиак с выделением азота, выделять кислород в присутствии солей кобальта или при нагревании, издавать на воздухе, вследствие гидролиза или действия углекислоты, запах хлорноватистой кислоты, а равным образом и разлагаться в обезвоженном состоянии при нагревании с образованием хлоратов и хлоридов; впрочем, эта реакция иногда наступает и самопроизвольно, сопровождаясь взрывом. В качестве взрывчатого вещества хлорная известь, однако, применяться не может. Как и „перхлорон“, она является по существу носителем кислорода и в этом отношении походит на селитры, не достигая, однако, активности последних и отличаясь от них тем, что она может вступать в реакцию уже и при более низких температурах.

Галогенаты

Галогенаты из всех других галоидокислородных соединений генетически стоят ближе всего к гипогалогенидам, так как последние часто подвергаются самопроизвольному разложению с образованием галогенатов, и, наоборот, последние в большинстве случаев получаются с переходом, в качестве промежуточной ступени, через галогениды. Мы уже видели (стр. 312), что эта реакция связана с присутствием свободной хлорноватистой и других кислот и легче протекает в растворах гипоиодитов, чем в растворах гипохлоритов, так как гипоиодиты сильнее гидролизуются. У гипоиодитов переход в иодаты происходит очень быстро даже в присутствии большого количества избыточной щелочи, так как даже при таких условиях в растворе присутствует достаточное количество иодноватистой кислоты, в случае гипобромитов незначительный избыток щелочи не препятствует этому превращению, в то время как для гипохлоритов присутствие избытка щелочи почти сводит реакцию образования хлората на нет. В одинаково крепких щелочных растворах эта реакция протекает для гипобромита в 100 раз, а для гипоиодита в 3000000 раз скорее, чем для гипохлорита. Благоприятное действие на нее оказывает повышение температуры, а также присутствие других электролитов.

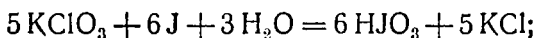
При химическом получении галогенатов, в особенности хлоратов, часто пользуются упомянутой реакцией; они получают чаще всего путем электролиза галогенидов. Если, не применяя диафрагмы, подвергнуть электролизу раствор хлористого калия, то образующиеся на катоде едкое кали, а на аноде хлор, соединившись благодаря диффузии, вступают во взаимодействие, образуя первоначально гипохлорит; первичным продуктом электролиза, таким образом, всегда бывает гипохлорит, а не хлорат; если производить электролиз в сильно щелочном растворе, то хотя на аноде и может происходить дальнейшее окисление гипохлорита, но одновременно при этом будет выделяться и кислород, т. е. произойдет потеря тока. Получающийся гипохлорит разлагается, как описано на стр. 316с образованием хлората. Кислая реакция способствует лучшему использованию тока, однако нельзя допускать слишком большую кислотность раствора, так как в этом случае, благодаря недостатку гидроксильных ионов, затрудняется образование гипохлорита из хлора и гидроксильных ионов. Когда гипохлорит благодаря диффузии опять возвращается к незащищенному катоду, то вновь происходит его восстановление. Последнего можно избежать, если во время электролиза дать образоваться на катоде защищающей его и действующей в качестве диафрагмы пленке, которая препятствует непосред-

ственному доступу окисляющего агента к катоду. Так, например, соли кальция образуют вокруг катода тонкий покрывающий его слой гидрата окиси кальция, а еще лучше в этом смысле действует прибавка 2%, хромовокислого калия (Müller, Z. Elektrochem. 5, 469 [1899]), благодаря образуемой им на катоде тонкой оболочке из гидрата окиси хрома. Совершенно таким же образом производится электролитическое получение броматов и иодатов, однако здесь присутствие свободных кислот не представляет никакого преимущества. Интересно, что в то время как ионы гипохлорита окисляются на аноде согласно реакции:



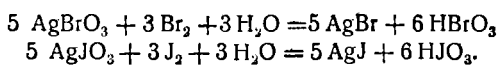
ионы гипобромита и гипоиодита в нейтральном растворе этому окислению не подвергаются, ионы Br' и J' поддерживают анодный потенциал на достаточно низком уровне, чтобы этого не случилось. Однако вторичное образование галогенатов происходит здесь быстро, и последние хорошо получаются даже в нейтральном растворе. Поэтому электролитически можно получать значительно более концентрированные растворы BrO', чем ClO'. Конечно и полученный не электролитическим путем галоид также можно перевести путем введения его в щелочной раствор, — сначала в гипогалогенит, а затем и в галогенат, и этим методом также пользуются для получения броматов и в особенности иодатов.

В то время как хлор может быть переведен в хлорат только через промежуточную ступень гипохлорита, иод можно действием сильных окисляющих средств непосредственно перевести в иодат. Такое, например, действие оказывает на него дымящая азотная кислота, перманганат или нейтральный раствор хромата. Также и гипохлорит кальция переводит иод в иодат и можно было бы допустить, что здесь сначала образуется гипоиодит, благодаря тому, что иод становится здесь на место хлора. Однако такой ход реакции представляется мало вероятным, так как ведь и хлорат образует с иодом иодат, но не путем замещения согласно реакции $\text{KClO}_3 + \text{J} = \text{KJO}_3 + \text{Cl}$, а при одновременном образовании свободной иодноватой кислоты:

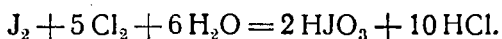


таким образом здесь происходит не просто обмен местами между хлором и иодом, но получается окисление иода.

Очень близкой к этой реакции является реакция образования свободных бромноватой и иодноватой кислот по уравнениям:

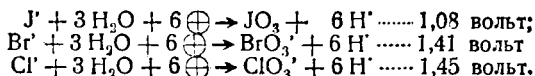


Еще лучше, чем на свободный иод, хлорат действует на хлористый иод: $\text{KClO}_3 + \text{JCl} = \text{KJO}_3 + \text{Cl}_2$; эту реакцию проводят, переводя сначала суспендированный в воде иод в раствор путем пропускания через него хлора и заставляя его затем реагировать с вычисленным количеством хлората. Впрочем, свободный галоид уже сам по себе действует на иод в направлении образования иодата, что следует учитывать при известной аналитической реакции обнаружения иода путем добавления хлора к раствору: а именно избыток хлорной воды обесцвечивает окрашенный иодом хлороформ, переводя иод в иодат:



Поведение броматов, согласно приведенным выше данным, будет средним между поведением хлоратов и иодатов. Хотя они и способны окислять иод в иодноватую кислоту, однако свободный хлор из них не вытесняет брома. Наоборот, из свободного брома и хлората может быть получен бромат, так как хлорат является здесь более сильным, а иодат — более слабым окислителем. Нельзя окислить хлор иодатом, однако, наоборот, иод можно окислить хлоратом. В количественном выражении эти данные определяются путем измерения окислительных потенциалов при переведении свободных галоидных ионов в ионы

галогенатов. Напряжение, необходимое для перехода в ионы галогенатов возрастает от иода к хлору; оно составляет для:

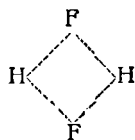


Тем не менее непрерывность ряда хлорат-бромат-иодат обнаруживается не всюду, так как в отношении многих свойств иодаты, а также свободная иодноватая кислота вполне специфичны; это приводит к тому выводу, что они имеют другое строение¹⁾. Уже ряд теплот образования из галоида $+ 3\text{O} + \text{H} + aq$ составляют для:

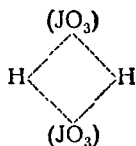
хлорноватой кислоты	бромноватой кислоты	иодноватой кислоты
23 940	12 420	55 800 калорий

Таким образом ярко выраженный минимум мы здесь наблюдаем для бромноватой кислоты. Это, может быть, зависит от того, что иодноватая кислота имеет значительную склонность к полимеризации, которая не присуща хлорноватой и бромноватой кислотам, и что к теплоте образования иодноватой кислоты присоединяется еще теплота полимеризации. Эта последняя уже ясно обнаруживается при определении молекулярного веса эбуллиоскопическим и криоскопическим путем, далее она вытекает из способности иодноватой кислоты осаждать белковые растворы — т. е. из такой реакции, которую, согласно наблюдениям, обнаруживают только высокомолекулярные кислоты; наконец, на то же указывает существование многочисленных кислых иодатов, которые несовместимы с представлением о иодноватой кислоте как одноосновной и которые выражаются формулами $\text{Me}^n\text{H}(\text{JO}_3)_2$ и $\text{Me}^n\text{H}_2(\text{JO}_3)_3$. Эта полимеризация, однако, как кажется, встречается только в кислых растворах, у нейтральных же солей отсутствуют благоприятные условия для ее устойчивости. Она, как показывают измерения, возрастает также с концентрацией раствора. Вообще, соотношения здесь совершенно такие же, как и у плавиковой кислоты (стр. 181, 200).

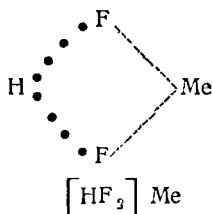
Что касается строения этих соединений, то у нас нет никаких оснований приписывать в свободных бимолекулярных кислотах обоим атомам водорода различные функции. Поэтому считают, что они имеют следующее строение:



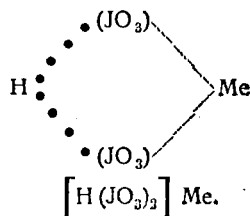
и



Если в них один из атомов водорода заместить металлом, то прочность соединения кислотного остатка с другим водородным атомом и с металлом становится уже различной, что схематически выражается формулами:



и



¹⁾ Равным образом и в ряду серная-селеновая-теллуровая кислота мы опять встретимся со специфическим поведением последнего члена этого ряда.

Более рыхло (слабо) соединенный металл отщесняется во внешнюю сферу, в то время как водород остается во внутренней и не отделяется путем диссоциации от кислотного остатка. При обсуждении кислот HNO_3 и HPO_3 мы впоследствии встретимся с совершенно такими же соотношениями, как и при HJO_3 . Впрочем иодноватая кислота образует комплексы не только с одинаковыми с ней молекулами, но также и с серной, селеновой и теллуровой, молибденовой фосфорной, вольфрамовой и ванадиевой кислотами, о чем подробнее мы скажем впоследствии.

Что чистая иодноватая кислота по своему строению отличается от хлорноватой и бромноватой кислот, видно также и из ее значительной устойчивости. Ее можно не только получать в водных растворах, но даже переводить в ангидрид, причем в качестве промежуточного продукта получается представляющий большой интерес гидрат $\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{J}_2\text{O}_5$, из самой формулы которого уже виден его полимерный характер. Напротив, растворы хлорноватой и бромноватой кислот, которые получаются при действии на соли калия, кремнефтористоводородной кислоты или при действии на бариевые соли серной кислоты, уже в средних концентрациях подвергаются разложению, с отщеплением галоида, кислорода и, в случае хлорноватой кислоты, с образованием хлорной кислоты. Эти бесцветные растворы имеют в не слишком разбавленном состоянии запах похожий на запах азотной кислоты, в то время как соответствующие растворы иодноватой кислоты лишены запаха. Раствор хлорноватой кислоты может быть под уменьшенным давлением несколько более сконцентрирован, чем раствор бромноватой кислоты, а именно до состава 1 HClO_3 на $4\frac{1}{2}$ H_2O (до содержания около 52% HClO_3), в то время как бромноватую кислоту можно получить в максимальной концентрации 1 HBrO_3 на 7 H_2O (50, 6%). При попытке получить в вакууме более высокую концентрацию этих кислот, они разлагаются с бурным вскипанием; медленное разложение их, однако, происходит уже и до этого. При повышенной температуре они еще гораздо менее устойчивы.

Так как бромноватая кислота разлагается легче, чем хлорноватая, то для иодноватой кислоты можно было бы ожидать еще большей неустойчивости. Вместо этого, однако, можно путем выпаривания ее раствора, сгущая его до вязкой, сильно склонной к образованию пересыщенного раствора жидкости, содержащей при комнатной температуре около 76% HJO_3 , — получить чистую HJO_3 в виде белых нерасплывающихся кристаллов, которые при температуре, немного превышающей комнатную, заметно выветриваются и при 85° имеют упругость водяного пара в 290 мм. Они плавятся при 110° и обратимо переходят в смесь раствора с твердым гидратом $\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{J}_2\text{O}_5$, который затем остается устойчивым до 196° . При этой температуре находится новая точка превращения: при вторичном сплавлении происходит реакция $\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{J}_2\text{O}_5 \rightleftharpoons 3\text{J}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$. В данном случае, следовательно мы имеем дело с определенными гидратами. Ангидрид J_2O_5 , представляющий собой белый порошок, против ожидания — устойчив. Только при температуре около 300° он, плавясь, начинает разлагаться с выделением иода и кислорода. В воде он очень легко вновь растворяется, снова переходя в иодноватую кислоту. Благодаря его устойчивости его можно получать и сухим путем — прямым окислением иода, например при помощи двуокиси хлора и вероятно также при помощи озона. Хлор и бром на него не действуют, что и понятно, так как ведь иодноватая кислота может получаться из иода путем окисления хлором или бромом.

Соли. В нормальных солях разница между хлоратами и броматами, с одной стороны, и иодатами — с другой, обнаруживается не особенно резко; их строение, вероятно, вполне аналогично. Почти совершенно неизвестно до сих пор строение солей этих кислот с трехвалентными металлами; эти соли чрезвычайно растворимы и вероятно

содержат большие количества воды. В противоположность этому, соли одновалентных металлов кристаллизуются все в безводном состоянии, за единственным исключением иодата натрия. Наконец, соли двухвалентных металлов обладают средним содержанием воды; в следующей таблице приведено количество молекул воды, содержащейся в стабильных при комнатной температуре формах некоторых из этих солей:

	Ba	Ca	Mg	Ni	Co	Cu	Zn	Cd	Hg
Хлораты	1	2	6	6	6	6	6	2	2
Броматы	1	1	6	6	6	6	6	1	2
Иодаты	1	6	4	4	4	1	2	1	0

Содержание воды в иодатах является, таким образом, наименьшим. Также и растворимость солей иодноватой кислоты наиболее слаба, а для солей хлорноватой кислоты она наиболее значительна. Некоторые из иодатов даже очень трудно растворимы. Ниже приводятся данные о растворимости некоторых характерных соединений этой группы.

Растворимость (в граммах безводной соли) в 100 г. H₂O:

	Rb	K	Na	Li	Hg [†]	Ag	Ba
Хлорат	5 (20°)	7,2 (20°) 55,5 (100°)	99 (20°) 204 (100°)	313,5 (18°)	Слегка раств.	9 (20°)	37,0 (20°) 119 (100°)
Бромат		6,9 (20°) 49,8 (100°)	34,5 (20°) 90,9 (100°)	153,7 (18°)		0,16 (20°)	0,65 (20°)
Иодат	2 (20°)	8,1 (20°) 32,1 (100°)	9,1 (20°) 33,9 (100°)	80,3 (18°)	Слабо раств.	0,044 (20°)	0,02 (20°) 0,2 (100°)
	Ca	Mg	Cd	Co	Hg		
Хлорат	177,8 (18°)	128,6 (18°)	76,4 (18°)				
Бромат					0,15		
Иодат	0,26 (20°)	6,8 (20°)		0,83 (18°)	мало		

При нагревании соли, содержащие кристаллизационную воду, теряют ее целиком, не претерпевая при этом какого-либо другого разложения. Такой устойчивостью характеризуются обыкновенно, главным образом, соли самых сильных кислот. И на самом деле, кислоты этой группы, судя по их электропроводности, принадлежат к числу сильнейших кислот. При повышении температуры щелочные соли этих кислот плавятся, не разлагаясь:

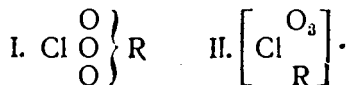
	NaClO ₃	NaBrO ₃	KClO ₃	KBrO ₃
при	261	384	ок. 350	370°

и только при дальнейшем повышении температуры наступает их разложение. И в этом отношении соли иодноватой кислоты оказываются наиболее устойчивыми. У них, как и у броматов, разложение сопровождается только отщеплением кислорода, причем они переходят в иодиды или соответственно, в бромиды, $KJO_3 \rightarrow KJ + 3O$, или же — в окислы, с одновременным выделением свободных галоидов: $Me(BrO_3)_2 \rightarrow MeO + Br_2 + 5O$. Хотя к той же реакции способны и хлораты, однако в этом случае одновременно образуется (а для щелочных солей почти исключительно) перхлорат: $4KClO_3 \rightarrow KCl + 3KClO_4$. Хлорат, таким образом, является средней ступенью окисления, и разлагаясь в сопряженной реакции может переходить в соединения низшей и высшей степеней окисления.

Окислительное действие. Отщепление кислорода от хлората является экзотермичным процессом, который при соответствующих условиях может усиливаться до степени взрыва. Самопроизвольные взрывы хлорноватокислого калия наблюдались неоднократно. Обычно, однако, это разложение сильно замедляется, вероятно, вследствие того, что модификация этой соли, отщепляющая кислород, по своему строению отличается

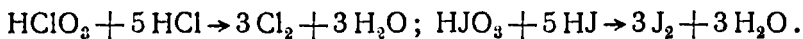
от обычной ее формы (сравни. ниже). Однако это превращение можно ускорить добавлением катализаторов; чаще всего, для этого пользуются пиролюзитом, который вызывает энергичное разложение хлората уже при точке плавления. Весьма вероятно, что каталитическое действие пиролюзита основывается на образовании какого-нибудь промежуточного химического вещества, например MnO_3 ; однако даже и простое поверхностное действие может обусловить разложение хлората; так, уже подмешивание песка ускоряет выделение газа.

Если освобождающийся кислород одновременно может вступать в какую-нибудь термическую реакцию окисления, то энергия разложения хлората повышается настолько значительно, что дальнейшее его разложение начинает протекать все скорее, и вскоре наступает взрыв. Поэтому хлораты сильно взрывают при нагревании, и даже при их растирании с серой, фосфором, или с древесным углем, образуя окислы этих веществ (SO_3 , P_2O_5 и т. д.), равно как и с другими окисляющимися, в особенности органическими (сахар) веществами; также энергично они реагируют и с тонко измельченными металлами. После того, как взрыв начался в одном месте, в него могут быть вовлечены также и избыточные (не участвующие в самой реакции) количества хлоратов. Менее сильными окисляющими свойствами отличаются броматы, а еще слабее действуют в этом смысле иодаты. В водных, щелочных или же нейтральных растворах едва обнаруживается окисляющее действие даже и хлоратов. Однако, стоит только их подкислить, как они становятся сильнейшими окислителями. Очевидно, что окисляющая способность характерна не для формы строения (I), присущей солям, но это свойство передавать кислород присуще форме (II), соответствующей псевдокислоте (стр. 310).



Этим объясняется также и устойчивость солей по сравнению с значительной непрочностью свободных кислот, которые, как уже упоминалось, в чистом состоянии частью уже немедленно разлагаются. Если слегка смочить хлорат концентрированной серной кислотой, то выделяющаяся при этом свободная хлорноватая кислота, мгновенно разлагается на хлорную кислоту и двуокись хлора (стр. 327); бромат же, в виду того, что ни бромная кислота, ни двуокись брома не являются устойчивыми, — распадается при этих условиях на кислород и на свободный бром. Только из иодата удастся при действии серной кислоты получить твердую иодноватую кислоту в свободном состоянии. Но даже и эта последняя в водных растворах обнаруживает окисляющее действие: при повышенной температуре она вступает в реакцию с кремнием, углем, серой и фосфором и переводит их в соли своих наиболее устойчивых (с точки зрения окислительной способности) кислот, а также окисляет мышьяковистую и фосфористую кислоты в мышьяковую и фосфорную; она также окисляет гидросиламин, сероводород и многие другие вещества, однако все эти реакции протекают спокойно. В противоположность этому, свободная хлорноватая кислота обнаруживает способность к окислительным реакциям, протекающим на подобие взрыва. Если ее получать в присутствии органических веществ, как, например, сахара, то вся смесь энергично вспыхивает; фильтровальная бумага, если на ней готовить хлорноватую кислоту, загорается, и даже в разбавленных растворах этой кислоты сера и фосфор переводятся в кислоты; иод ею окисляется до иодноватой кислоты, а красители обесцвечиваются.

Наиболее полно было изучено то окислительное действие, которое все кислоты этого рода (т. е. хлорноватая и др.) оказывают на соответствующие галоидоводородные кислоты, например:



В кислом растворе эти реакции практически полностью протекают слева направо, однако в щелочном растворе равновесие переключается как раз в обратную сторону. Поэтому то бромат и приготавливается путем введения брома в щелочь, т. е. в воду, к которой добавлено такое вещество, которое связывает выделяющиеся ионы водорода. Реакция эта, представляющая из себя ни что иное как гидролиз брома, приводит в щелочном растворе к практически полному образованию бромата, а в кислом — практически полностью получается свободный бром.

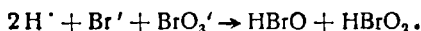
В настоящее время удалось найти способ количественного выражения равновесного состояния этого гидролиза, т. е. определить константу гидролиза галоидов. Применяя к этой реакции закон действия масс и учитывая, что количество присутствующей воды можно не принимать во внимание, так как оно в течение реакции существенно не изменяется, мы получаем:

$$\frac{[\text{Br}']^5 \cdot [\text{BrO}_3'] \cdot [\text{H}']^6}{[\text{Br}_2]^3} = K$$

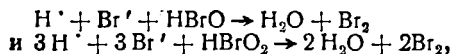
и соответственно аналогичные выражения для хлора и иода. Константы гидролиза K , вычисленные таким путем для кислых растворов, оказались равными для:

хлора	брома	иода
10^{-5}	10^{-33}	10^{-17}

Реакция $\text{HBrO}_2 + 5 \text{HBr} \rightarrow 3 \text{Br}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$, протекающая с легко измеряемой скоростью, оказалась в результате измерений ее скорости квадримолекулярной. Поэтому она не может просто протекать по приведенной выше схеме, но необходимо для нее принять промежуточную четырехкомпонентную реакцию, которая обуславливает скорость всего процесса и за которой затем следуют одна или несколько протекающих очень быстро конечных реакций; измеряется же во всем этом процессе в сущности только скорость первой реакции. В виду того, что также и из других соображений можно допустить здесь образование хотя и не могущей быть изолированной, но образующейся лишь временно бромистой кислоты, HBrO_2 , в настоящее время склонны видеть первичную, квадримолекулярную ступень реакции в образовании бромноватистой и бромистой кислот:



За ней затем следует протекающее очень быстро восстановление получившихся бромноватистой и бромистой кислот:

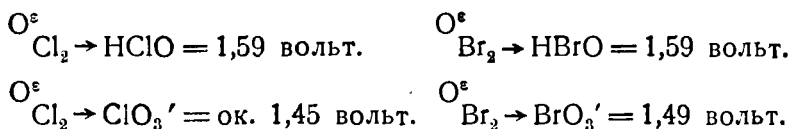


так что в качестве конечного продукта получается бром. Если вместо бромистого водорода пользоваться для восстановления иодистым водородом, то реакция протекает в 45 раз быстрее; течение ее ускоряется также путем прибавления кислот или солей (Schilow, Z. phys. Chem. 27, 513 [1898]), однако существуют также соли, которые действуют на нее как отрицательные катализаторы (CdBr_2).

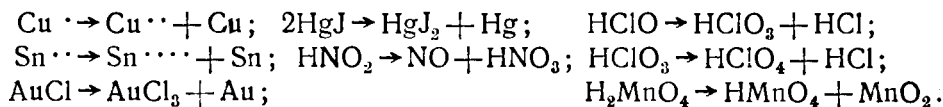
Интересно, что некоторые окислительные реакции при помощи бромноватой кислоты протекают только при „индукции“ ее другими восстанавливающими средствами. Так, на бромную кислоту не действует мышьяковистая кислота, когда она применяется одна; однако одновременно или ранее внесенная добавка небольшого количества двуокиси серы или же закисной соли железа дает этой реакции необходимое возбуждение, после этого она протекает до конца, несмотря на то, что весь „индуктор“ давно уже окисляется окисленным. Впрочем в качестве индуктора может действовать и бромистый водород, и таким образом получается, что реакция между мышьяковистой и бромноватой кислотами

совершается при помощи „самоиндукции“, так как из этих кислот очень легко может образоваться хотя бы незначительное количество бромистого водорода, который тогда и производит индукцию реакции. Иодноватая кислота в отношении ее восстановления вполне аналогична бромноватой.

Кислоты ряда хлорноватой и др. являются более слабыми окислителями по сравнению с кислотами ряда хлорноватистой и др., несмотря на то, что степень окисления галоида в первых — более высокая, чем — во вторых. Это видно из измерения электрических потенциалов, которые имеют в кислом растворе при 20° следующие значения:



Этот с первого взгляда неожиданный факт является в сущности только примером того закономерно обнаруживающегося явления, которое установил Лютер (*Z. physik. Chem.* **36**, 385 [1901]): если средние степени окисления способны самопроизвольно разлагаться на высшую и низшую степени окисления, то они, в условиях опыта, при котором происходит это разложение, являются более сильными окислителями, чем высшая степень, и одновременно также более сильными восстановителями, чем низшая степень окисления. Такое самопроизвольное разложение средних степеней окисления на две крайние мы наблюдаем, например, при следующих реакциях:



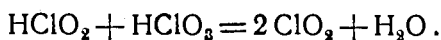
Таким образом можно, например, путем окисления металлической меди получить более сильный восстановитель ($\text{Cu} \cdot$), чем Cu , а при восстановлении ионов $\text{Cu} \cdot\cdot$ получается более сильное окисляющее средство ($\text{Cu} \cdot$), чем $\text{Cu} \cdot\cdot$. Так как гипохлорит обнаруживает самопроизвольный распад на хлорид и хлорат, то он и является поэтому более сильным окисляющим средством, чем хлорат.

Двуокись хлора и хлористая кислота

Существенная разница между хлорноватой и иодноватой кислотами заключается в их отношении к концентрированной серной кислоте. В то время как иодноватая кислота в отношении H_2SO_4 устойчива, хлорноватая кислота, при попытке получить ее в свободном состоянии путем обработки ее солей концентрированной серной кислотой, мгновенно разлагается на хлорную кислоту и двуокись хлора. Эта реакция вероятно протекает в две стадии. В первой стадии происходит распад хлорноватой кислоты на хлористую и хлорную кислоты:

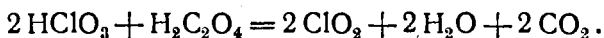


а затем хлористая кислота реагирует с новой молекулой хлорноватой кислоты согласно уравнению:



Если по этому способу пытаться получать значительные количества двуокиси хлора, то возникает опасность сильных взрывов, так как двуокись

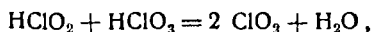
хлора, особенно в присутствии легко окисляющихся веществ как сера, фосфор и, главным образом, в присутствии органических веществ, как пробка, каучук или сахар, разлагается с огромной силой. Безопасный способ ее получения состоит в обработке хлоратами влажной щавелевой кислоты:



Двуокись хлора, несколько, впрочем, загрязненная углекислотой, выделяется при 60° из этой смеси в виде равномерной струи газа. От углекислоты ее легко отделить сжижением, причем ниже 10° она образует светлую красновато-коричневую жидкость, имеющую почти цвет брома. Эта жидкость при — 76° застывает, образуя оранжево-желтые кристаллы. В газообразном состоянии это соединение имеет интенсивно-желтый цвет, занимая в этом отношении и в отношении многих других физических свойств (как-то: точка плавления, кипения, плотности), среднее положение между элементарными хлором и бромом. В чистом состоянии двуокись хлора разлагается со взрывом при температуре только около 100°, а в темноте ее можно долгое время сохранять без разложения. При доступе света она медленно разлагается.

Молекулярный вес ее оказался отвечающим формуле ClO_2 , как это было доказано определением понижения точки замерзания и повышения точки кипения ее растворов в четыреххлористом углероде, в котором она в газообразном состоянии довольно легко растворяется. Также и в концентрированной серной кислоте она обильно растворяется при — 18°, однако при нагревании происходит не только ее обратное выделение из такого раствора, но и разложение. Напротив, из водных растворов ее можно удалить нагреванием без разложения, причем замечательно, что при этом совсем не происходит или происходит в едва заметной степени ее гидролиз, который должен был бы вести к образованию хлористой и хлорноватой кислот. Ее водный раствор при 0° содержит 20 объемов растворенного газа. Он окрашен в темно-желтый цвет, и при его охлаждении образуется гидрат, который подобно гидратам хлора и брома, вероятно является октогидратом и при 18,2° распадается на двуокись хлора и воду.

Можно было бы принять, что при отгонке из воды двуокиси хлора образующиеся при этом хлористая и хлорноватая кислоты опять вступают в реакцию с образованием двуокиси хлора:

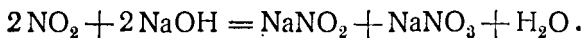


однако, определяя коэффициент распределения двуокиси хлора между водой и четыреххлористым углеродом можно доказать, что этот газ в водном растворе в действительности находится в виде ClO_2 , так как указанное распределение его между обоими жидкими растворителями — водой и CCl_4 — как оказалось, независимо от концентрации остается постоянным. Если бы двуокись хлора находилась в воде в гидролизованном состоянии, то ее относительное количество в воде должно было бы возрастать с повышением концентрации и соответственно должен был бы уменьшаться гидролиз. Так как, однако, ClO_2 растворенная в четыреххлористом углероде, находится в нем только как таковая, то соотношение концентраций двуокиси хлора в четыреххлористом углероде и в воде должно было бы изменяться в том случае, если бы ее концентрация в воде зависела, кроме того, и от присутствия в воде продуктов гидролиза ClO_2 . Так как этого в действительности не наблюдается, то отсюда следует, что ClO_2 в воде не подвергается гидролизу в сколько-нибудь заметной степени. Прямым путем отсутствие хлористой кислоты в водном растворе в этом случае можно доказать тем, что при прибавлении к нему азотнокислого серебра, осадок труднорастворимого хлористокислого серебра получается только крайне медленно. Наоборот, раствор хлорита (соли хлористой кислоты) после подкисления остается сначала совершенно бесцветным и только после долгого стояния принимает желтый цвет растворов ClO_2 .

В присутствии значительного количества гидроксильных ионов, гидролиз двуокиси хлора протекает однако быстрее. В растворе его в едком натре уже вскоре образуются хлорит и хлорат:

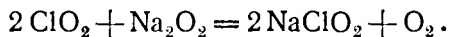


Эта реакция — аналогична реакции между двуокисью азота и едким натром:



Однако она протекает далеко не мгновенно и если количество гидроксильных ионов будет несколько меньше, то она потребует даже значительного промежутка времени. Так, например, в растворах бикарбоната натрия, которые обнаруживают лишь умеренную щелочность, эта реакция в отсутствии света при 0° доходит до конца только через несколько недель (Brag, Z. physik. Chem. 54, 731; Z. anorg. Chem. 48, 217 [1906]).

Получение хлористой кислоты и ее солей путем гидролиза ClO_2 всегда сопровождаются образованием эквивалентных количеств хлорноватой кислоты или, соответственно, ее солей. Хлориты свободные от хлоратов получаются при обработке двуокиси хлора перекисями, при чем происходит выделение кислорода:



Подобно хлорноватистой и хлорноватой кислотам, хлористая кислота является в свободном виде сильным окислителем, но не является таковым в виде ее солей. Причиной этого вероятно и здесь объясняется различием строения солей и кислоты; только в недиссоциированной форме кислоты проявляются ее окислительные свойства. Однако она способна к диссоциации только в умеренной степени. Как можно уже заранее предвидеть, она, в отношении своей силы, занимает промежуточное положение между очень слабой хлорноватистой и очень сильной хлорноватой кислотами. Не являясь, таким образом, очень сильной кислотой, она тем не менее значительно сильнее угольной кислоты, что видно из того, что последняя почти совсем не вытесняет хлористой кислоты в свободном виде из растворов ее солей. Присутствие свободной хлористой кислоты обнаруживается по ее постепенному разложению, сопровождающемуся образованием ClO_2 , однако в растворах бикарбонатов такого разложения солей хлористой кислоты вообще не наступает и даже при насыщении этих растворов углекислотой или при пропускании последней через них образования ClO_2 не наблюдается.

Соли хлористой кислоты — в большинстве желтоватые — легко растворимы; щелочные соли даже расплываются. Нерастворимы только желтая свинцовая, серебряная и закисная ртутная соли, равно как и красная окисная ртутная соль. Другие соли ее с тяжелыми металлами получаются путем обменного разложения бариевой соли хлористой кислоты с раствором сульфатов тяжелых металлов, в большинстве случаев только при добавлении спирта. Характерными являются двойные соли, образуемые хлоридом меди с щелочными солями хлористой кислоты. Соли, образуемые последней с более благородными металлами, частью очень взрывчаты и в этом отношении они чувствительны, как к удару, так и к действию тепла. Серебряная соль дает вспышку при 105°. Все такие соли, повидимому, кристалличны, а серебряная соль кристаллизуется в чешуйках. Щелочные, щелочноземельные, равно как и труднорастворимые ее соли — безводны, а соли цинка, кадмия и никеля содержат по 2 молекулы воды.

Соединения брома и иода, аналогичные ClO_2 и HClO_2 , неустойчивы. Хотя предполагают, что HBrO_2 в некоторых случаях и образуется в качестве промежуточного продукта при восстановлении кислот брома, но она во всяком случае неустойчива. Соединение JO_2 , по своему составу сходное с ClO_2 , является вероятно основным иодатом трехвалентного иода, $\text{O} : \text{J} : \text{JO}_2$ (стр. 335).

Хлорная кислота

Аналогия между рядом хлорокислородных соединений и соответствующими соединениями для брома и иода очень неполная. При рассмотрении соединений хлорноватистой и др. кислот мы обнаружили эту аналогию в довольно хорошо выраженной степени, для соединений ряда хлористой и др. кислот она совершенно не могла быть отмечена, а среди соединений типа хлорноватой и др. кислот иодаты уже настолько отличаются в отношении многих своих свойств от хлоратов и броматов, что можно сомневаться в сравнимости их строения. Поэтому — удивительно, что на высшей степени окисления опять наблюдаются такие значительные различия между отдельными членами, что приходится отказываться от совместного их описания. Остановимся сначала на рассмотрении только одной хлорной кислоты и проведем сравнение ее только при обсуждении иодной кислоты.

Концентрированные растворы хлорноватой кислоты с течением времени, особенно при нагревании, разлагаются, образуя хлорную кислоту и продукты восстановления. Соответственно с этим хлораты при их нагревании, выделяя кислород, дают перхлораты (соли хлорной кислоты) и на ряду с последними хлориды. Сообразно этому можно, пользуясь правилом Лютгера (см. стр. 326) считать, что хлорная кислота и ее соли является более слабым окислителем, чем хлорноватая кислота, и этот факт, который подтверждается также потенциометрическими измерениями, имеет следствием, что и устойчивость хлорной кислоты и ее солей больше, чем устойчивость хлорноватой кислоты, так как неустойчивость последней зависит ведь отчасти от ее окислительной силы. И действительно, хлорную кислоту можно получать в чистом безводном состоянии и сохранять ее, что не удается сделать с хлорноватой кислотой. Хлорную кислоту можно даже перевести в ангидрид (который получается при перегонке ее в смеси с фосфорным ангидридом) в виде бесцветной маслянистой жидкости, которая при сохранении медленно разлагается а при ударе взрывает (Michael и Conn, Amer. Chem. J. 23, 10 [1900]) При смешивании с водой ангидрид хлорной кислоты снова переходит в гидрат.

Однако хлорная кислота, в точности отвечающая составу HClO_4 не является вполне однородным веществом, но, наряду с сильным преобладанием в ней HClO_4 , она содержит также некоторое количество свободного ангидрида и соответственно воды, которая образует с кислотой гидрат; таким образом, здесь получается равновесное состояние между Cl_2O_7 , HClO_4 и $\text{HClO}_4 \cdot \text{aq}$. Содержание свободного ангидрида узнается по непостоянству точки кипения. Хлорная кислота начинает кипеть при 56 мм давления при 39° , однако пары ее не имеют состава HClO_4 , соответствующего 50 мол. % Cl_2O_7 и 50 мол. % H_2O , но оказываются более богатыми ангидридом и содержат его 57 мол. %. Соответственно этому остаток при дистилляции становится все более бедным по содержанию ангидрида, кислота разжижается, и точка кипения во время перегонки непрерывно возрастает. Содержащийся в хлорной кислоте свободный ее ангидрид, Cl_2O_7 , главным образом вызывает происходящее с течением времени ее саморазложение. Дело в том, что Cl_2O_7 , является не вполне устойчивым соединением и разлагается, образуя двуокись хлора и кислород. Последний улетучивается, а двуокись хлора остается в жидкости в растворенном виде и по истечении некоторого времени сообщает ей краснобурый цвет. При накоплении в значительном количестве, она обнаруживает свои взрывчатые свойства и поэтому долго сохранявшийся безводный раствор хлорной кислоты нередко самопроизвольно взрывает. При нагревании до 92° отчасти разлагается даже и свежеприготовленная кислота, так как тогда содержащийся в ней ангидрид Cl_2O_7 быстро образуется вновь из хлорной кислоты. Однако в этом случае остается образующаяся в качестве продукта разложения вода, соединяющаяся с остающейся неразложенной хлорной кислотой в гидраты,

которые отличаются гораздо большей устойчивостью и не так легко подвергаются восстановлению; поэтому, в то время как чистая хлорная кислота энергично взрывает в присутствии древесного угля, бумаги, эфира и т. д., она после добавления к ней незначительного количества воды становится устойчивой, а в разбавленных растворах настолько теряет свои окислительные свойства, что не действует даже уже и на сильно восстанавливающие средства, как сероводород, сернистая кислота, азотистая кислота, индиго и даже иодистый водород. Однако закисные соли железа и титана, а также гидросульфиты все же ее восстанавливают. Эти гидраты хлорной кислоты являются также значительно более устойчивыми и в отношении температуры. Раствор обогащается содержанием этих гидратов при перегонке разбавленной хлорной кислоты, которая при этом сначала отдает дистиллат с небольшим содержанием кислоты до тех пор, пока температура кипения постепенно не поднимается до 203° ; при этой точке дальнейшего повышения температуры при перегонке останавливается и отгоняемая жидкость имеет состав близкий к $\text{HClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Если, наоборот, дистиллировать концентрированную свободную хлорную кислоту, которая содержит лишь немного воды, то сначала отгоняется безводная кислота, а гидраты ее остаются в труднолетучих фракциях. Эгих гидратов найдено шесть (Wuk, Z. anorg. Chem. 48, I [1905]); содержание в них воды равняется от 1 до $3\frac{1}{2}$ молекул, и точки их затвердевания лежат тем ниже, чем больше в них содержание воды; хорошо выраженные эвтектики между максимальными точками застывания заставляют их рассматривать как отдельные индивидуумы. Наиболее высокой точкой плавления из них отличается моногидрат (50°), который представляет собой перхлорат гидроксония (стр. 332), а наиболее низкой ($-41,4^{\circ}$) — гидрат с содержанием $3\frac{1}{2}$ мол. воды; однако и эта последняя точка плавления еще значительно выше, чем точка плавления безводной кислоты (-112°), которая, таким образом, при комнатной температуре является жидкостью. Она дымит на воздухе вследствие выделения Cl_2O_7 и отличается легкоподвижностью и бесцветностью; кипит, при давлении ниже 18 мм, при 110° и плотность ее (уд. вес) при 20° равняется 1,77. В воде она растворяется с выделением тепла, что обуславливается образованием гидратов. Смесь ее с 1 мол. воды, т. е. моногидрат в отношении некоторых свойств обнаруживает крайние значения, этот моногидрат отличается наибольшим по сравнению со всеми остальными растворами хлорной кислоты удельным весом (1,80 при 50°), наибольшим внутренним трением и т. д. В своих водных растворах хлорная кислота является одной из самых сильных кислот; почти ни одна другая кислота не превосходит ее по способности к диссоциации.

Водный раствор гидратной кислоты получается легче всего, если насытить концентрированные растворы ее натриевой соли газообразной соляной кислотой. Натрий тогда полностью выпадает в виде хлорида, а избыток соляной кислоты можно отогнать, упаривая жидкость до точки кипения в 135° .

Учитывая описанное выше поведение водных растворов и зная свойство гидратов, нетрудно найти способ получения чистой безводной кислоты. Путем дистилляции разбавленных водных растворов в том виде, как они получаются между прочим при действии на калийные соли хлорной кислоты концентрированной кремнефтористоводородной кислотой, или на бариевую соль — серной кислотой, или, наконец, на серебряную соль соляной кислоты, — можно, как вытекает из сказанного выше, в лучшем случае получить дигидрат хлорной кислоты. Если, однако, подвергнуть отгонке твердый перхлорат калия с концентрированной серной кислотой под уменьшенным давлением, то разложение образующейся хлорной кислоты бывает настолько незначительным, что при температуре ниже 160° получается дистиллат, который по своему составу очень близок к свободной кислоте (Vorländer и Schilling, Ann. 310, 369 [1900]).

Соли. Щелочные соли хлорной кислоты (перхлораты) получают уже указанным (стр. 324) способом — путем нагревания хлоратов

(солей хлорноватой кислоты): $4\text{KClO}_3 = \text{KCl} + 3\text{KClO}_4$. Легче всего удаётся получение перхлората калия, который, вследствие его довольно трудной растворимости, может быть легче отделен от образующегося в качестве побочного продукта хлористого калия, а также от еще неизменившегося во время реакции хлората. Так как при этом способе получения часть хлората, не переходя в перхлорат, полностью разлагается на хлорид и кислород, то этот процесс не рентабелен. Более выгодным является электролитическое окисление хлорида. В слабо подкисленном растворе хлористого калия, при электролизе последнего, сначала образуется хлорат, а затем перхлорат, причем для получения хлората целесообразно вести электролиз при высокой температуре, а если необходимо получить перхлорат — то работают на холоду и при более высоких напряжениях и плотности тока.

Общий характер солей хлорной кислоты в значительной степени обусловлен объемистым и вследствие его симметрии „сжатым“ строением иона перхлората. Такие ионы образуют с необъемистыми катионами соли, которые сильно склонны к образованию комплексов, быть может, в силу того, что при этом благодаря окружению катиона входящими в комплекс частями, получается как бы пространственное выравнивание. Благодаря этому бывает трудно перхлораты металлов с небольшими атомными объемами, как цинк, никель, кобальт, медь, марганец и др., получить из водного раствора в виде кристаллов, так как они, отличаясь значительной склонностью присоединять молекулы воды, становятся благодаря этому относительно похожими на самую воду и легко, следовательно, с нею смешиваются. Их растворимость настолько велика, что они до сих пор вообще еще недостаточно изучены. Если вместо воды предоставить в их распоряжение другие нейтральные части, к которым они обнаруживают более значительное сродство, то они жадно их присоединяют и удерживают настолько прочно, что замещение этих частей водой становится крайне затруднительным. Такие комплексы очень трудно растворяются в воде. Так, аммиакаты перхлоратов названных выше металлов принадлежат к числу наиболее труднорастворимых аммиакатов вообще, и, содержащийся в них аммиак при нагревании удаляется с большим трудом, чем у других солей тех же металлов. Так, например, гексааммиакперхлорат никкеля (II) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_2$ так мало растворяется в воде, что им можно пользоваться для количественного определения никкеля. Чем легче растворим у таких соединений их солевой гидрат, тем труднее растворяется соответствующий аммиакат, и — наоборот, так как ведь оба эти свойства обусловлены прочностью, с которой удерживаются нейтральные части. Если, наоборот, мы имеем дело с перхлоратами объемистых оснований, то мы наблюдаем обратные явления. Деятельность побочных валентностей в этом случае сводится к минимуму, и не только в отношении аммиака, но и в отношении воды, и так как растворимости солей в воде крайне благоприятствует их способность связывать воду при посредстве побочных валентностей (что не обязательно должно всегда выражаться в образовании могущих быть изолированными гидратов), — то перхлораты с объемистыми основаниями являются очень труднорастворимыми. Это наблюдается уже для перхлоратов металлов, имеющих наибольшие атомные объемы (K, Rb, Cs); еще яснее это свойство обнаруживается у перхлоратов с катионами, увеличенными благодаря образованию комплексов, например у кобальтиаков или хромиаков, которые выделяются своей труднорастворимостью. Поэтому в виде перхлоратов удаётся перевести в осадок и такие основания, основной характер которых выражен очень слабо. Если в равновесном состоянии раствора образовалось лишь несколько молекул такой недиссоциированной соли.

то они выпадут из него вследствие крайней нерастворимости соли, а следовательно должны будут для восстановления равновесия вновь образоваться в растворе, опять выпадут в осадок и т. д. Таким образом крайне слабые органические основания, основной характер которых другими средствами не удается совершенно установить, как, например, карбинолы, кетоны и др., с хлорной кислотой могут образовывать кристаллизующиеся соединения (Hoffmann и его ученики, Ber. 43 [1910]; 44 [1911]; Ann. 386, 304 [1912]). Хлорная кислота, таким образом может использовать даже самые незначительные степени основных свойств соединения для образования своих солей. Даже такое чрезвычайно слабое основание, как OH_3 .ОН гидроксиль гидроксония, т. е. гидрат воды, способен образовывать с хлорной кислотой соль, а именно перхлорат гидроксония, $\text{OH}_3 \cdot \text{ClO}_4$ (т. е. $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Что здесь мы имеем действительно соль, а не просто гидрат, видно из аналогии рентгенодиаграммы этого перхлората гидроксония с рентгенодиаграммой перхлората аммония ($\text{OH}_3 \cdot \text{ClO}_4$ сравнительно с $\text{NH}_4 \cdot \text{ClO}_4$). (Volmer, Ann. 440, 200 [1924]).

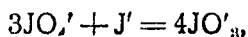
Наиболее известным из перхлоратов является калийная соль, которая безводна и растворяется в воде при 0° только в количестве 0,71 г, а при 100° , впрочем, уже — в количестве 18,7 г в 100 г воды; в спирте она еще гораздо менее растворима. Минимум растворимости имеет здесь рубидиевая соль, в то время как кальциевая соль опять уже хорошо растворима. Натриевая соль содержит 1 молекулу, а литиевая — уже 3 молекулы воды, из остальных солей безводным является еще перхлорат серебра. Также и для щелочноземельных солей порядок их по растворимости не совпадает с изменением атомных весов; здесь соль стронция отличается наибольшей растворимостью. Почти все перхлораты тяжелых металлов на воздухе расплываются.

Щелочные перхлораты изоморфны с перманганатами. Это обусловливается одинаковым строением остатков $[\text{ClO}_4]$ и $[\text{MnO}_4]$. В отношении действия жара перхлораты очень устойчивы, и выделение из них кислорода происходит при значительно более высоких температурах, чем температуры разложения хлоратов. Смешанные с углем, они, однако, при нагревании еще дают вспышку, хотя в значительно более слабой степени, чем хлораты.

Нитрозилперхлорат $\text{ClO}_4 \cdot \text{NO}$ получается при пропускании окислов азота через хлорную кислоту. Он является смешанным ангидридом хлорной и азотистой кислот. Вода разлагает его на его составные части, но в сухом состоянии он устойчив до температуры выше 100° . Сам по себе он в отношении взрывчатости безопасен, но процессы окисления органических веществ при его действии часто сопровождаются взрывом (Hoffmann и Zedtwitz, Ber. 42, 2021 [1909]).

Иодная кислота

Существенно отлично от перхлоратов ведут себя периодаты. Эти последние при прокаливании разлагаются, выделяя кислород, на иодаты, а поэтому, за исключением редких случаев, они не могут быть получены путем прокалывания иодатов. Для щелочно-земельных периодатов, правда, наблюдаются случаи их получения путем сильного нагревания иодатов, но при этом всегда в большом количестве выделяется кислород и немного иода. Если в ряду соединений хлора мы наблюдали, что более низкий окисел являлся всегда и более сильным окислителем, чем высший по сравнению с ним, то в ряду соединений иода это соотношение уже не наблюдается. И не только в твердом состоянии, но и в растворе периодат здесь оказывает более сильное окисляющее действие, чем иодат, но во всяком случае не столь сильное, как гипоиодит. Измерение окислительных потенциалов дает ряд $\text{JO}' \rightarrow \text{JO}'_4 \rightarrow \text{JO}'_3$, последний член которого обладает наименьшим потенциалом. Поэтому из периодата и иодида, согласно уравнению

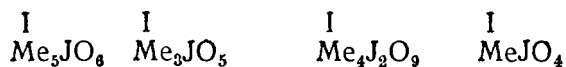


можно количественно получить иодат, в то время как перхлорат в аналогичную реакцию, как уже было упомянуто, не вступает. При этой реакции следует, конечно, избегать избытка иодида, так как он восстановил бы иодат дальше — до свободного иода.

Что периодаты отличаются значительной окислительной силой, видно уже из того, что их растворы выделяют при обыкновенной температуре озон, причем в них образуется иодат. Эта реакция указывает на то, что иодная кислота является настоящей перекисной кислотой, так что в ее строении нет прямой аналогии со строением хлорной кислоты. Она является также более слабой кислотой, чем иодноватая кислота: она принадлежит к числу средних по силе кислот, в то время как хлорная кислота по силе превосходит даже соляную. Далее, аммиакаты ее солей, обладающих малыми катионами, растворяются легче, чем аммиакаты перхлоратов. Между тем, если бы строение остатка ClO_4 было аналогично строению остатка JO_4 , то последний должен был бы иметь больший объем (ибо J больше чем Cl), и поэтому его аммиакаты должны бы быть труднее растворимыми (сравн. стр. 331). Наконец, трудно было бы понять отсутствие соответствующей бромной кислоты, если бы строение хлорной и иодной кислот было одним и тем же.

Поэтому не следует удивляться, что и у солей иодной кислоты наблюдаются существенно иные соотношения по сравнению с солями хлорной кислоты. Последняя всегда и везде является одноосновной, в то время как иодная кислота проявляет себя вплоть до пятиосновной кислоты. В свободном состоянии, однако, и она является одноосновной, как это видно из измерения ее электропроводности; константа ее электролитической диссоциации соответствует допущению, что в растворе она распадается только на два вида ионов. Сообразно этому и ее различные гидраты не следует рассматривать в качестве свободных многоосновных кислот, но в качестве соединений, образовавшихся при посредстве побочной валентности из одноосновной кислоты HJO_4 с водой. В пользу такой точки зрения говорит также и то обстоятельство, что хотя и можно изолировать ее дигидрат, отвечающий формуле $\text{HJO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (т. е. не $\text{H}_2[\text{JO}_6]$), но не удается выделить ее моногидрата ($\text{HJO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), соответственно $\text{H}_3[\text{JO}_5]$, в то время как сама безводная кислота HJO_4 существует. Однако в присутствии оснований ионы $\text{JO}_6^{''''}$ и $\text{JO}_5^{''}$ безусловно являются устойчивыми и поэтому они должны хотя бы в ничтожных количествах присутствовать и в растворах свободной кислоты. Если, например, раствор какого-нибудь периодата натрия осадить солью серебра, то постоянно получается соединения Ag_5JO_6 , которое образуется также и при действии воды на все другие периодаты серебра. Эта соль, очевидно, является более труднорастворимой, чем все другие периодаты серебра, так что находящиеся хотя бы в самом незначительном количестве в растворе ионы $\text{JO}_6^{''''}$ удаляются из него при выпадении в осадок и затем, благодаря нарушенному этим равновесию, вновь образуются в растворе за счет других ионов и затем опять выпадают в осадок.

В твердом состоянии известны, главным образом, следующие типы периодатов:

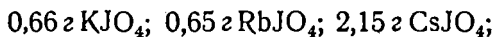


соответственно $5\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{J}_2\text{O}_7$ $3\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{J}_2\text{O}_7$ $2\text{M}_2\text{O} \cdot \text{J}_3\text{O}_7$ $\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{J}_2\text{O}_7$,

а также многочисленные соли соответствующих кислот, в которых только часть водорода замещена металлом, например натриевые соли $\text{Na}_2\text{H}_2\text{JO}_6$ и $\text{Na}_3\text{H}_2\text{JO}_6$; однако эти соли в растворе в значительной мере распадаются

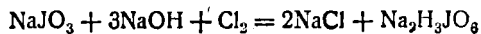
на кислоту и основание, и в виду того, что, как уже упоминалось, кислота здесь существует в различных гидратных формах, которые в растворе в присутствии друг друга устойчивы, то в каждом случае от большей или меньшей труднорастворимости будет зависеть, какого именно типа соль выпадает в осадок. Так, например, при действии на $K_4J_2O_9$ азотнокислого серебра получается серебряная соль $Ag_2H_2JO_6$ и т. д. Тип выпадающей в каждом отдельном случае соли нельзя предвидеть и здесь не существует также устойчивых в самом растворе ступеней гидратации, как, например, в растворах орто-зиро- и метафосфатов, но последние легко переходят друг в друга. С подобными же соотношениями мы встретимся и при обсуждении арсенатов, боратов и др. соединений.

Все периодаты щелочных металлов отличаются крайне слабой растворимостью в воде. Так, например, при комнатной температуре в 100 г воды растворяются:



соли щелочно-земельных и тяжелых металлов частью растворяются еще гораздо труднее. Однако все они кристаллизуются или по крайней мере имеют кристаллическое строение и часто образуют тяжелые порошки. Многие из них содержат кристаллизационную воду, некоторые же безводны. В горячей воде они растворяются заметно легче, но еще более легко происходит их растворение при добавлении кислот, особенно азотной или иодной. Их цвет чаще всего соответствует цвету содержащегося в них металлического иона, однако из этого правила встречаются исключения. Так, менее кислые серебряные периодаты имеют черный до бурого цвет, а кислые — оранжевый до светложелтого. Температура разложения периодатов, при которой они, выделяя кислород, переходят сначала в иодаты, а затем в иодиды или окислы, лежит очень высоко. В особенности хорошо переносят умеренное прокалывание периодаты более сильных оснований, не разлагаясь при этом в значительной степени. В водных растворах они легко восстанавливаются сероводородом, а также и сернистой кислотой. Эта последняя, если она находится в избытке, переводит их непосредственно в иодиды, не выделяя иода: если же взять избыток периодата, то в качестве промежуточной ступени восстановления образуется иодат, и в этом случае, благодаря его действию на иодид, уже выделяется свободный иод. Из других реакций здесь следует отметить способность иодатов выделять при реакции с перекисью водорода кислород. Следовательно также и в этом отношении HJO_4 ведет себя подобно $NMnO_4$. Наконец, следует указать на способность периодатов образовывать с молибденовой, вольфрамовой и другими кислотами комплексные соединения, о чем мы еще подробнее скажем в последующем изложении.

Периодаты получают при окислении иодатов свободным хлором:



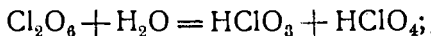
или при помощи электрического тока. Если растворы иодатов подвергать электролизу, пользуясь диафрагмой, или заменяя ее действие присутствием хромата (стр. 320) и применяя аноды из двуокиси свинца, то всегда образуется JO_4 , независимо от того, производится ли электролиз в кислом или щелочном растворе. Здесь, однако, выгодно применять низкие температуры и, в противоположность электролизу хлоратов, — малую плотность тока.

Наконец периодаты получают также путем сплавления иодидов с Na_2O_2 и даже из свободного иода при нагревании его с BaO_2 .

Свободную кислоту готовят, обрабатывая ее свинцовую или бариевую соль серной кислотой или серебряную соль — соляной кислотой и затем упаривая раствор. При этом выпадает кристаллический гидрат H_3JO_6 в виде бесцветных расплывающихся кристаллов, которые при 134° плавятся, лишь немного разлагаясь, и могут путем отнятия воды

при 100° в вакууме быть переведены в более бедную водой форму HJO_4 . Это соединение крайне гигроскопично и при внесении в воду шипит; его можно сублимировать в вакууме, но при обыкновенном давлении оно разлагается при 138° на J_2O_5 и кислород.

Шестиокись хлора. Это соединение можно рассматривать как смешанный ангидрид хлорноватой и хлорной кислот, на которые оно и разлагается при гидролизе:

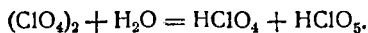


оно было известно уже более 80 лет тому назад, однако его долго считали за смесь и только М. Боденштейн, П. Гартек и Е. Падельт (*Z. Anorg. Chem.* 147, 233 [1925]) недавно с точностью установили, что оно действительно является химически индивидуальным соединением. Шестиокись хлора получается при действии света на двуокись хлора в виде красной, в толстых слоях черной, маслянистой жидкости, застывающей при -1° , которая вследствие ее незначительного давления пара (1 мм при 20°) может легко быть очищена от остальных окислов хлора, от самого хлора и от кислорода. Шестиокись хлора получается, далее, при действии озона на газообразный хлор при действии красного света, но не синего. Так как хлор почти не поглощает красного света, то первоначальное действие последнего в этой реакции следует усматривать в том, что этот свет действует на озон переводя его в более активную форму, которая затем и вступает во взаимодействие с хлором.

Шестиокись хлора в смеси с другими окислами хлора очень взрывчата, гораздо больше чем в чистом виде, когда она взрывает только при соприкосновении с органическими веществами. В отсутствии последних она при комнатной температуре медленно разлагается с образованием других окислов хлора, выделяя в конечном итоге хлор и кислород.

Четырехокись хлора и четырехокись иода. Если на эфирный раствор перхлората серебра действовать иодом, то серебро связывается им, и остается вполне устойчивый раствор ClO_4 или, точнее, продукта полимеризации его $(\text{ClO}_4)_2$, который, однако, действует на металлы, как свободный радикал ClO_4 и поэтому, быть может, в растворе отчасти распадается с образованием этого, радикала. Он более или менее легко присоединяется к металлам, образуя с ними перхлораты, например: $\text{Zn} + (\text{ClO}_4)_2 = \text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$. Интересно, что при взаимодействии с металлами, образующими несколько степеней окисления, сначала получается при этом низшая степень. Так, с медью сначала образуется белая CuClO_4 . К сожалению, не удается получить более крепких, чем 0,1 N. растворов ClO_4 , так как иначе последний уже действует на растворитель.

Четырехокись хлора, а также продукт его полимеризации, бесцветны и нелетучи с парами эфира. По отношению к действию воды, они очень чувствительны и под влиянием гидролиза разлагаются согласно реакции:



Хотя и не удалось получить кислоту HClO_5 , однако серебряная соль ее, повидимому, была получена, когда разложение производилось, вместо H_2O , при помощи Ag_2O . Четырехокись выделяет из иодидов свободный иод, однако не в эквивалентном количестве; с элементарным иодом при действии на него ClO_4 устанавливается равновесное состояние: $\text{ClO}_4 + \text{I} \rightleftharpoons \text{Cl} + \text{JO}_4$. Таким образом, при получении ClO_4 наряду с ним образуется и четырехокись иода, так как здесь оказываются налицо условия, благоприятные для его образования. Четырехокись иода также бесцветна и легко разлагается (G o m b e r g, *J. Am. Chem. Soc.* 45, 398 [1923]).

Соединения иода (III) (так называемые иодисоединения)

Соединения трехвалентного галоида мы встречаем только у иода. Они получают прямым окислением элементарного иода при помощи озона, или концентрированными азотной или серной кислотами, или же электролитически — на аноде. Иод в них играет роль составной части основного характера и в виде $\text{J}(\text{OH})_3$ вступает в соединения с кислотами, образуя с ними соли. Что иод здесь действительно играет роль положительно заряженного иона, видно из того, что при электролизе растворов его уксуснокислых соединений он выделяется на катоде (F i c h t e r и S t e r n, *Helv.* 11, 1256 [1928]). В органических иодониевых соединениях замещенный иод образует даже очень сильные основания.

Иодат иода $J(JO_3)_3$, согласно Фихтеру и Ронеру (Ber. 42,4093 [1909]), образуется при действии озона на твердый или растворенный иод в виде аморфного желтовато-белого порошкообразного вещества, являющегося крайне гигроскопичным и расплывающимся в черную жидкость, из которой при продолжительном стоянии выкристаллизовывается иодноватая кислота. Этот порошок уже при 75° выделяет пары иода, а при 120° он бурно разлагается. Гидролиз его в присутствии воды приводит к образованию сначала $J(OH)_3$ и HJO_3 , которые, однако, затем всступают между собой в реакцию, сопровождающуюся выделением иода. Фосфат образуется при окислении смеси иода, фосфорной кислоты и уксусного ангидрида дымящей азотной кислотой, в то время как нагревание иодноватой кислоты с фосфорной кислотой ведет только к образованию иодата иода. Аналогичный этому иодату нитрат иода повидимому, также существует. Быть может, и трихлорид иода JCl_3 , можно рассматривать как соответствующий хлорид. Фихтером был получен целый ряд органических солей иода, как например, ацетат и его дериваты.

Очень устойчивы те иодисоединения, которые можно рассматривать как основные соли, что и вполне понятно, принимая во внимание слабый основной характер иода в качестве основного элемента основания. При растворении J_2O_5 в концентрированной серной кислоте и при нагревании получившегося раствора до выделения из него иода получается жидкость, из которой очень медленно выпадает желтые кристаллы $JO_3 \cdot SO_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$. При других способах получения образуются также желтые кристаллы соединений высоковалентного иода, которые содержат в различных соотношениях SO_3 и J_2O_4 (Karpeler, B. 41, 3501 [1911]). J_2O_4 , который рассматривается как основной иодат (оксиодат) иода: $O:J(JO_3)_2$, можно получить как таковой путем гидролиза упомянутых сульфатов. Это — также желтый порошок, не гигроскопичный и мало растворимый в воде, однако легко растворяющийся в концентрированной серной кислоте. При кипячении с водой он подвергается такому же гидролизу, как и $J(JO_3)_3$, образуя иод и иодную кислоту, а в сухом состоянии разлагается при 130° . С представлением о нем как об основном иодате иода, однако, трудно согласуется то обстоятельство, что он не может быть получен при гидролизе нормального иодата иода $J(JO_3)_3$. Он образуется также при энергичном растирании элементарного иода с концентрированной азотной кислотой, что также не говорит в пользу его основного характера.

ОТДЕЛ ТРЕТИЙ

Соединения галоидов между собой

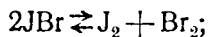
Существование и устойчивость. Существуют соединения:

	JF_5	JCl_3	JCl	JBr	BrF_3	ClF
Точка кип.	97°	?	95°	?	?	-103°
Точка плавл.	-8°	101°	$27,2^\circ (\alpha), 13,9^\circ (\beta)$	40°	5°	-161°

Центральным атомом в этих соединениях является наиболее тяжелый, наиболее положительный и пространственно наиболее обширный атом галоида. Он может играть роль центрального атома только в том случае, если электрохимически противоположные свойства более легкого галоида не слишком слабы. Поэтому фтор никогда не может быть центральным атомом, хлор и бром могут им являться только в отношении меньшего и более отрицательного галоида, т. е. фтора, а иод может собрать вокруг себя тем большее число атомов, чем они более отрицательны и меньше по объему.

Соединения этого класса образуются тотчас же, как только встретятся между собой способные к соответствующей реакции галоиды, будь они в газообразном или другом агрегатном состоянии, а также в растворах. Что же касается до фтористого хлора, то он получается только при совместном нагревании обоих составляющих его галоидов (O. Ruf и E. Ascher, Z. anorg. Chem. 176, 270 [1928]) или при возбуждении реакции электрической искрой, причем в последнем случае эта реакция сопровождается вспышкой. Существует два соединения хлора с иодом различного состава; то или другое из них образуется в зависимости от избытка соответствующего галоида. При этом нет необходимости обязательно исходить из свободных галоидов, но можно вызвать образование указанного соединения в промежуточной реакции, например, окисляя иодид хлором: $HJ + 2Cl_2 = HCl + JCl_3$ или соответственно $HJ + Cl_2 = HCl + JCl$,

или же сначала восстанавливая иодат соляной кислотой, при чем также образуются иодид и свободный хлор. Сродство галоидов друг к другу выражено слабо; поэтому теплоты образования их соединений незначительны, и даже фтор, несмотря на свою активность, соединяется с жидким бромом лишь при умеренном нагревании, а с твердым бромом эта реакция вообще не протекает. С иодом реакция проходит несколько энергичнее, однако все же не бурно. Тем не менее фтористый иод довольно теплоустойчив и разлагается на составляющие его элементы только при 400—500°. Соединение брома с хлором и, в особенности, бромистый иод являются, разумеется, менее устойчивыми. JCl_3 в парообразном состоянии уже полностью разложен на JCl и Cl_2 , однако JCl даже выше его точки кипения разложен еще в слабой степени; иначе, в виду того, что точка кипения его гораздо ниже точки кипения (сублимации) свободного иода, должно было бы происходить выделение из него свободного иода, чего в действительности не наблюдается. Далее, краснобурые пары JCl имеют спектр, явственно отличный от спектров свободных хлора и иода. Также и меднокрасные пары бромистого иода имеют свой собственный спектр, однако JBr в парообразном состоянии уже заметно разлагается на составные элементы, что и понятно в виду ясно выраженного сходства брома и иода. Определением плотности паров установить это разложение в данном случае нельзя, так как число молекул до и после разложения остается одним и тем же:



однако анализ паров показывает, что они относительно слишком богаты бромом, а следовательно, остаток содержит сравнительно слишком много иода. Поэтому JBr нельзя очистить дистилляцией. Разложение его заметно уже даже в расплавленном виде: пары здесь также более богаты бромом, чем это соответствует формуле JBr . Что, однако, JBr в твердом состоянии является вполне определенным соединением, бесспорно доказывается диаграммой его застывания.

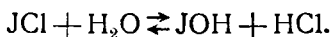
Вполне разложенным в парообразном состоянии на JCl и Cl_2 является JCl_3 ; поэтому не удается определить даже его точку плавления в открытом сосуде, так как он уже ниже своей точки плавления теряет хлор, вследствие чего определение показывает точку плавления не JCl_3 , а JCl . Также и в атмосфере хлора его точка плавления не может быть определена, если определение производить при нормальном давлении, так как давление хлора в JCl_3 , при точке его плавления превышает атмосферное давление, а именно оно равно в этом случае (при 101°) 16 атм.; хлор в JCl_3 достигает давления в 1 атм. уже при 64°. После сказанного понятно, что и в растворах, т. е. при разведении, JCl_3 обнаруживает уже заметный распад. Оба соединения хлора с иодом растворяются в органических растворителях, но также и в жидких SO_2 , NH_3 , в $POCl_3$, $AsCl_3$ и SO_2Cl_2 . Если в этих растворителях JCl_3 не обнаруживает нормального молекулярного веса, то это зависит не только от его разложения на JCl и Cl_2 , но также и (что является особенно замечательным) от распада его на ионы, так как его растворы очень хорошо проводят ток и при этом иод направляется к катоду, а хлор — к аноду. Таким образом, хлориды ведут себя здесь как настоящие соли некоторого основания (JOH) или соответственно $(JOH)_3$ (сравни выше соединения иода). Аналогичный распад на ионы наблюдается также и в расплавленном JCl , и кроме того двойные соли JCl выделяют на катоде (стр. 210) при электролизе их растворов, иод. В растворе в $CHBr_3$ JCl оказывается, согласно криоскопическим измерениям, мономером уларным.

Соединение BrCl , существование которого принимали раньше, в действительности не существует, но представляет собою только раствор хлора в броме, как это следует из кривых точек плавления и застывания таких смесей. Правда, растворяющая способность брома в отношении хлора при комнатной температуре исчерпывается как раз уже тогда, когда в растворе присутствуют эквивалентные количества обоих галоидов. Но это — случайность, совпадение, которое дало повод ошибочно признать существование химического соединения указанной формулы; при других температурах этой правильности не наблюдается.

Свойства. ClF почти бесцветный газ, а после затвердевания представляет собой белую массу; JF_5 и JF_3 — бесцветные, дымящие на воздухе жидкости; JBr образует твердую, похожую на иод, кристаллическую массу; JCl и JCl_3 — тверды и встречаются оба в двух модификациях, из которых для JCl_3 ближе изучена только обычная модификация, представляющая собой иглы от лимонно- до оранжево-желтого цвета, распыляющиеся на воздухе. Однако, для JCl легко получаются обе формы; эти формы монотропны по отношению друг к другу и могут быть получены из расплавленной массы, в зависимости от способа ее охлаждения. Красно-бурые таблички лабильной β -формы, однако, довольно неустойчивы, и легко переходят в рубиново-красные иглы α -формы; в расплавленном состоянии между обеими формами нельзя обнаружить никаких различий.

Реакции этих соединений являются в большинстве случаев ослабленными реакциями свободных галоидов. Так, очень активный BrF_3 действует подобно свободному фтору, а JF_5 также реагирует с неметаллами, образуя фториды неметаллов, в то время как с металлами он вступает в реакцию с большим трудом, так как они при этом покрываются защитной оболочкой. Подобным же образом и хлоридные соединения обнаруживают хлорирующее действие, хотя и не очень энергичное, из JCl_3 и аммиака образуется иодистый азот. ClF , подобно свободному фтору, зажигает вату и фильтровальную бумагу.

При действии в воды здесь всегда происходит гидролиз, который вторично может вызвать и другие реакции. При этом реакция гидролиза является отчасти обратимой, и если с самого начала прибавить избыток образующейся при гидролизе галоидоводородной кислоты, то гидролиз протекает неполно. Это, например, имеет место для реакции:



Если при этом не добавлять соляной кислоты, то образовавшийся JOH немедленно переходит в иодат и иод, но и в этом случае можно последующим добавлением соляной кислоты заставить реакцию опять пойти в обратном направлении, так как иодат восстанавливается соляной кислотой. Подобным же образом протекает и гидролиз JCl_3 ; здесь хотя прежде всего и образуется J(OH)_3 , но он тотчас же разлагается на иодат и гипоиодит. Если, однако, присутствует соляная кислота, то эта реакция не доходит до конца, но JCl образует светложелтый, а JCl_3 — густо-желтый растворы; однако эти растворы содержат не только указанные вещества в свободном виде, но главным образом их соединения с соляной кислотой — HJCl_2 и HJCl_4 , которые, правда, до настоящего времени не были изолированы, но соли которых — очень многочисленные; об этих солях мы уже подробно упоминали на стр. 210. Подобное соединение образует также и JBr .

Приложение. Фторированные окислы иода. Путем гидролиза пятифтористого иода получается ряд соединений:



В присутствии большого количества воды, в качестве главного продукта гидролиза, образуется иодоватая кислота; если заставить гидролиз, путем добавления очень большого количества плавиковой кислоты, отчасти пойти в обратном направлении, то образуется JO_2F или соответ-

ственное комплексное соединение с плавиковой кислотой $\text{JO}_2\text{F} \cdot \text{FH}$, т. е. $[\text{JF}_2^{\text{O}_2}] \text{H}$; если же избежать гидролизующего действия воды, применяя неводные растворители, то получается JOF_3 . Удобнее получать эти вещества, не подвергая JF_5 гидролизу, а, наоборот, фторируя J_2O_5 плавиковой кислотой. Из растворов щелочных иодатов в крепкой плавиковой кислоте поэтому получаются фторидаты $[\text{JO}_2\text{F}_2] \text{Me}$, которые бесцветны и хорошо кристаллизуются; из растворов иодноватой кислоты в ледяной уксусной при действии фтористого водорода образуется более сильно фторированный $\text{JOF}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, а из алкогольной плавиковой кислоты, добавляя к ней пиридин, получают соответствующее пиридиновое соединение, $\text{JOF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

Из фторированных периодатов известна лишь одна соль цезия. Эти соединения обнаруживают полную аналогию с солями фторированных металлических кислот, которые мы в дальнейшем рассмотрим подробнее (Weinland, Z. anorg. Chem. 20, 30; 22, 256 [1899]; 60, 163 [1908]). Другие фторированные соли хлорноватой, бромноватой и иодноватой кислот неизвестны, равно как и не существует, например, хлорированных солей бромноватой и иодноватой кислот.

Глава третья

Окислы водорода и металлов

ОТДЕЛ ПЕРВЫЙ

Окислы водорода

Вода

Образование воды. Характер соединения водорода и кислорода. Водород и кислород в стеклянных сосудах не соединяются сколько-нибудь заметно даже при продолжительном стоянии ни при комнатной температуре, ни даже при 100° , и только при 300° можно заметить между ними медленную реакцию. При дальнейшем повышении температуры образование воды происходит все скорее и, начиная с определенной точки, эта реакция принимает характер взрыва, сопровождающегося громким звуком, но при сравнительно малом выделении света. Ни одна из обычных газовых взрывчатых смесей не детонирует с таким громким звуком, как „гремучий газ“, от взрывов которого часто разбиваются вдребезги сосуды. Однако, при невысокой концентрации гремучего газа часто при взрыве осколки оказываются втянутыми внутрь сосуда (взрыв во внутреннем направлении, „имплодирующее действие“), так как быстрая конденсация образовавшегося водяного пара вызывает мгновенное образование вакуума, действию которого не может противостоять сосуд даже в том случае, если он мог выдержать начальное, вызванное повышением температуры при взрыве, давление во внешнем направлении. Достаточно крайне ограниченно пространственного возбуждения реакции, например при помощи небольшой электрической индукционной искры, чтобы реакция распространилась по всей массе газа. Можно вызвать горение гремучего газа и без взрыва, если его заставить тонкой струей вытекать из наконечника с скоростью, превышающей скорость распространения волны его взрыва; последняя впрочем очень значительна (2820 м/сек.). Удобнее производить такое горение без взрыва, смешивая газы только в самом пламени (паяльная трубка для гремучего газа — кран Даниэля).

Распространение этой реакции затрудняется или совершенно прекращается, если гремучий газ разбавлен какими-нибудь посторонними газами. Последние оказывают тормозящее действие на давление исходящей из места первоначального взрыва волны сжатия, которая при ее беспрепятственном распространении на большом пространстве, усиливается благодаря суммированию местных действий (взрывов) и наконец уже сама, вследствие образования местного действия при сжатии газа тепла, вызывает распространение взрыва. Если же между молекулами, в которых надлежит вызвать взрыв, располагаются на подобие воздушных подушек, молекулы постороннего газа, то такое суммирование уже не может больше осуществляться. Поэтому взрыву гремучего газа может воспрепятствовать даже

разбавление его кислородом. 1 объем гремучего газа взрывает еще в смеси с 9,4 объема кислорода, но взрыва уже не происходит при 10,5 объемах кислорода. Даже медленное соединение водорода с кислородом при действии электрических искр прекращается, если в смеси находится меньше 1/100 объема водорода на 1 объем кислорода. Поэтому, когда для целей газового анализа необходимо в таких смесях с малым содержанием H_2 вызвать соединение водорода с кислородом, то приходится искусственно добавлять к этим смесям заранее известное количество водорода, чтобы произошедший при пропускании индукционной искры взрыв удалил из газовой смеси весь водород без остатка. Действие волны сжатия затрудняется также вследствие движения газа. Поэтому взрыв движущегося в стеклянной трубке гремучего газа происходит лишь при $650-730^\circ$, в то время как находящийся в спокойном состоянии газ взрывает уже при значительно более низкой температуре. Взрывы наблюдались в гладких сосудах при температуре ниже 500° ; однако указания минимальных температур взрыва не вполне надежны, так как они в очень сильной степени зависят от свойств стенок сосуда; меньше всего от этого обстоятельства зависит взрыв в том случае, если газ подвергнуть мгновенному сжатию, так чтобы он равномерно нагрелся также и изнутри; из силы сжатия можно вычислить тогда температуру произошедшего нагревания; в результате таких опытов Нернстом была определена температура взрыва, которая оказалась равной 550° . Конечно, и в этом случае при разбавлении гремучего газа посторонними газами температуры его взрыва оказываются более высокими; но если такое примешивание не очень значительно, то оно не оказывает на температуру взрыва сильного влияния. Произведенные таким образом опыты воспламенения смесей кислорода и водорода, в которых содержание водорода на 1 объем кислорода колебалось в пределах от 0,5 до 6 объемов, показали, что при определенных условиях опыта, температуры воспламенения находятся между 530 и 590° , причем замечательно, что минимум температуры взрыва оказался соответствующим не составу $2H_2+O_2$, а смеси, более богатой кислородом (A. Mitscherlich, Z. anorg. Chem. 98, 145 [1916]).

Развивающаяся при горении гремучего газа температура достигает около 3100° . При предположении, что здесь оба газа соединяются полностью, эта температура должна была бы быть значительно выше, однако следует считать, что в действительности соединяется только около одной трети всех молекул, так как при упомянутой температуре равновесие $2H_2O \rightleftharpoons 2H_2+O_2$ уже сильно смещено в правую сторону. Впрочем, диссоциация воды в смысле этой реакции наблюдается уже и при значительно более низких температурах. Так, например,

при абс. темп.	1397°	1561°	2257°
диссоциирует в %	0,0078	0,036	1,77

Эту диссоциацию можно обнаружить, опуская кусок раскаленного металла в воду; при этом происходит выделение некоторого количества гремучего газа.

В шероховатых сосудах происходящее без взрыва соединение совершается при заметно более низких температурах, чем в гладких, и есть полное основание считать, что медленное горение гремучего газа (как и вообще все медленно протекающие газовые реакции) происходит исключительно у стенок сосуда, т. е. на пограничной поверхности твердой и газообразной фаз, а не в самой среде газа (сравн. стр. 78). При более или менее быстро протекающих газовых реакциях скорость их на самой пограничной поверхности чрезвычайно велика, и если сред-

ная скорость реакции от этого в очень сильной степени и не возрастает, как это имеет место в действительности, то это зависит только от того, что диффузия по направлению к пограничной поверхности или другие вторичные процессы требуют относительно значительного времени. При опытах взрывания гремучего газа при действии увлажненной платины удалось показать, что скорость соединения гремучего газа с образованием воды в этом случае пропорциональна скорости растворения кислорода в водяной пленке, образующейся на платине.

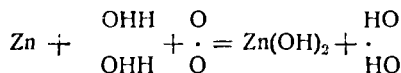
Известно то сильное каталитическое действие, которое оказывают разного рода твердые тела на скорость соединения гремучего газа. Так, эта реакция в присутствии угля, песка, пемзы, стеклянного порошка и вообще тел с большой поверхностью, протекает с вполне заметной скоростью уже ниже 350° . Еще более ее ускоряет присутствие кобальта, никкеля, железа, меди и других металлов; действие их приписывали влиянию первоначально образующихся их окислов, которые затем подвергаются восстановлению водородом (см. ниже). И действительно, удалось обнаружить механическое изменение катализатора во время катализа; если, например, долго производить синтез воды, применяя в качестве катализатора гладкую серебряную сетку, то последняя оказывается отчасти разъединенной (Вопе, Вег. 46, 13 [1913]). При этом катализатор действует сильнее, если он до употребления уже некоторое время находился в атмосфере реагирующего газа, однако эта его усиленная активность быстро прекращается (Боне). Это производит впечатление, что газ в катализаторе сначала образует твердый раствор и потом уже реагирует, „при явлениях перенапряжения“, подобно тому, как это делает водород при электролизе на металлических электродах.

Некоторые газы, как например, H_2S , CO , пары иода, а также жиры оказывают на катализ гремучего газа замедляющее действие; это замедление может, например, вследствие присутствия CS_2 , HCN , сулемы и др., возрасти до степени „отравления“ катализатора (стр. 78). Напротив, особенно сильное положительное каталитическое действие оказывают благородные металлы, как золото или серебро, однако — не ртуть, быть может потому, что она вообще не растворяет газов. Наиболее сильным ускоряющим действием на эту реакцию отличаются, однако, металлы платиновой группы, в присутствии которых она быстро протекает уже при комнатной температуре или же при самом незначительном нагревании, если металлы эти вносятся в мелкоиздробленном виде; при этом реакция происходит без воспламенения. Впрочем на губчатой платине, или еще лучше на платиновой черни, соединение этих газов сопровождается воспламенением. Если ток водорода, образующийся при действии цинка на серную кислоту, заставить протекать на воздухе над губчатой платиной, то последняя раскаляется до такой степени, что наконец зажигает водород (платиновое „огниво Доберейнера“).

Беспламенное горение (Вопе, Вег. 46, 1 [1913]). Скорость, с которой протекает реакция между двумя газами на поверхностях соприкосновения (контакта), как уже упоминалось, несравненно больше, чем скорость ее — внутри самой массы газов. Мы уже видели, что для медленно протекающих газовых реакций скорости в массе газов практически равняются нулю, но и при реакциях горения и даже взрыва они все-таки в несколько сот раз меньше, чем на контактной поверхности. Активность катализатора при соединении гремучего газа, кроме того, еще возрастает с повышением температуры, так что весьма вероятно, что при температуре белого каления становится вообще незаметной разница контактного действия различных катализаторов; только соединение на поверхности какого бы то ни было материала происходит скорее, чем оно может осуществляться в самом газовом пространстве. Поэтому, если зажечь какуюнибудь газовую смесь (газогенераторный газ или какойнибудь другой горючий газ) и накалить затем пламенем контактное тело, то при соответствующей приспособленной аппаратуре, реакция по достижении определенной температуры, будет протекать исключительно на поверхности контактного тела, которое вследствие этого раскалится добела,

в то время как остальные части аппаратуры останутся холодными. Такой метод сжигания представляет огромное преимущество в том отношении, что теплота сгорания может быть сконцентрирована в любом месте аппарата, что дает возможность совершенно избежать значительных потерь тепла, происходящих при обычных условиях топки, например, паровых котлов. Кроме того, при этом достигается настолько полное сгорание, что в отходящих газах не удается обнаружить следов водорода или окиси углерода даже в том случае, если сгорание происходит в отсутствии избытка воздуха. — Наконец и использование выделяющегося тепла здесь особенно удобно.

К теории окисления. Горение водорода, согласно ф. Вартенбергу и Зигу (Ber. 53 2192 [1920]), происходит таким образом, что сначала из H_2 и O_2 образуется H_2O_2 , которая при температуре пламени, разумеется, тотчас же распадается на H_2O и O . Содержание озона в газах пламени объясняется, согласно мнению этих исследователей, исключительно обратным соединением образующихся при этом свободных кислородных атомов. Впрочем в остальных отношениях установить какую-нибудь однородную схему процессов окисления не удастся. Во всяком случае здесь следует установить различие между теми процессами, которые протекают в отсутствие и воды, и теми, которые происходят в ее присутствии. Теория процессов окисления первого рода очень подробно разработана Энглером и его учениками (Ber. 30 [1897 и след.], в особенности 33, 1097 [1907]). Энглер исходит из явления, которое он обозначает как аутоокисидацию (самоокисление). Существуют реакции окисления, в которых кислород воздуха действует окисляющим образом на водные растворы только в том случае, если одновременно с ожидаемой реакцией окисления происходит еще и вторая окислительная реакция. Так, иодистый калий окисляется воздухом до иода, а мышьяковистая кислота до мышьяковой, далее, индигосульфокислота обесцвечивается только тогда, если одновременно подвергается окислению воздухом и скипидар. При отсутствии скипидара названные вещества на воздухе вполне устойчивы. Для такого рода реакций уже Вант Гофф, а также Иориссен установили, что „аутоокисидатор“ (в данном случае скипидар) поглощает во время реакции такое же количество кислорода, какое поглощается „акцептором“ (здесь — иодистый калий и т. д.). Каждое из обоих веществ в данном случае поглощает по половинному количеству кислорода. В связи с реакциями этого рода находится и установленное Траубе явление, заключающееся в том, что при окислении цинка в присутствии воздуха и воды происходит количественное образование перекиси водорода по следующей схеме:



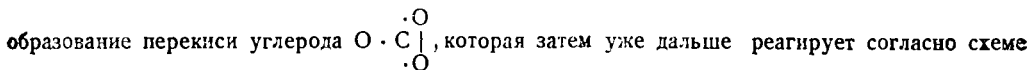
Однако Энглер установил, что в отсутствие воды происходит вдвое большее поглощение кислорода аутоокисидатором, по сравнению с тем, которое он поглощает в ее присутствии, причем в этом случае не происходит переноса кислорода на „акцептор“. Так, триэтилфосфин $P(C_2H_5)_3$, образует при встряхивании его на воздухе продукт присоединения кислорода, содержащий два атома кислорода на молекулу фосфина, подобно тому как и некоторые щелочные металлы непосредственно окисляются на воздухе исключительно до двуокисей ($Rb \rightarrow RbO_2$). При последующем добавлении воды происходит затем выделение кислорода, и получаются триэтилфосфиноксид, $O : P(C_2H_5)_3$ или, соответственно, гидрат окиси рубидия, $Rb_2O \cdot H_2O$ т. е. $2RbOH$. Таким образом, в подобных случаях первоначально происходит присоединение молекулы кислорода, а затем вторично — перенос одного атома кислорода на акцептор:



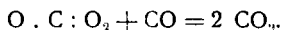
При этом, однако, в отсутствие другого акцептора, в качестве последнего может явиться также и еще неокисленная часть самого аутоокисидатора; в этом случае реакция, которая тогда имеет характер обычного процесса окисления, принимает следующий вид:



Бах, который уже до Энглера высказывал аналогичные воззрения, например, при объяснении реакции горения окиси углерода, принимает в качестве первичной стадии



Энглера:

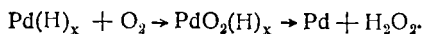


Таким образом, акцептор является тем веществом, которое само по себе обычным молекулярным кислородом не окисляется или подвергается окислению лишь с большим трудом, но которое может быть окислено при посредстве оксидатора.

Рассмотрим несколько реакций окисления с точки зрения этой теории. Горение водорода сначала ведет к образованию перекиси водорода, которая затем окисляет новые количества водорода:

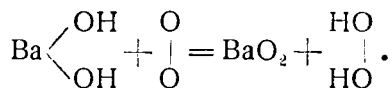


Водородистый палладий, при пропускании кислорода в виде пузырьков, легко переносит последний на вещества, которые в его отсутствии не окисляются, а сам при этом обращается в металлический палладий. Действие кислорода выражается здесь сначала в образовании содержащей водород перекиси палладия, которая затем сама вступает в реакцию с водородом:



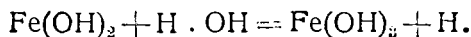
И действительно, в отношении платины Вильштеттеру удалось показать (Вег. 54, 113 [1921]), что она способна одновременно растворять в себе и кислород и водород; интересно, что металлы группы платины выказывают свои гидрирующие свойства только в присутствии кислорода, и что, следовательно, также и перенесение водорода является процессом близко родственным аутоокислации. Подробнее мы с этим явлением ознакомимся дальше.

К числу этого рода явлений относится также и то наблюдение, что BaO_2 образуется из BaO только в присутствии воды; эта реакция также происходит при действии молекул кислорода, образующих сначала H_2O_2 , которая, конечно, при высокой температуре реакции тотчас же вновь разлагается.



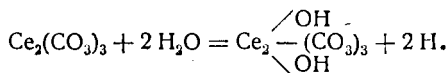
Необходимость первичного образования H_2O_2 в сопряженных реакциях при процессах окисления является по всей вероятности причиной того, что многие из них, как, например, реакция $\text{H}_2 + \text{O} = \text{H}_2\text{O}$ или $\text{H} + \text{Cl} = \text{HCl}$, или $\text{CO} + \text{O} = \text{CO}_2$, не могут происходить при полном отсутствии воды. Относительно другого воззрения на течение этих реакций, при котором исключается образование H_2O_2 , см. ниже (стр. 345). Следует, однако, заметить, что существуют реакции, как, например, разложение раствора щавелевой кислоты в растворе серной кислоты с образованием CO , CO_2 и H_2O , течение которых затрудняется вследствие присутствия воды.

В общем, Энглер различает три рода процессов аутоокислации. Аутоокислации первого рода характеризуются присоединением молекулы кислорода к аутооксидатору, как это описано выше для триэтилфосфина. При второго рода процессах аутоокислации кислород лабильно присоединяется к находящемуся в соединении с аутооксидатором водороду, образуя с ним H_2O_2 , и кроме того остаток аутооксидатора также соединяется, со своей стороны, с O_2 (пример: водородистый палладий). При третьяго рода аутоокислациях происходит, как и во втором случае, образование H_2O_2 , однако остаток аутооксидатора не подвергается окислению. (Пример: BaO_2 ; впрочем остаток не должен быть обязательно перекисью). Кроме того Энглер принимает также возможность не прямых аутоокислаций, к которым, например, относится окисление закисного железа в окисное; здесь сначала гидрат закиси железа реагирует с гидроксидом воды:

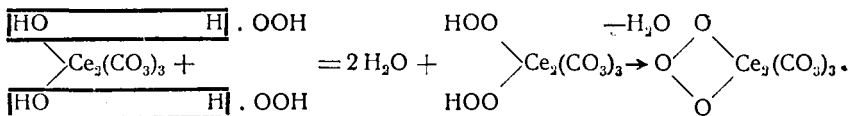


После этого H соединяется с O_2 : $2\text{H} + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_2$ и образовавшаяся перекись водорода усиливает еще окисление. Механизм этого процесса был особенно тщательно изучен на реакции образования карбоната перекиси церия (вещества красного цвета), получающегося при действии воздуха на щелочные растворы закисных солей церия в присутствии углекислого калия. Процесс его образования можно себе представить следующим образом.

Карбонат закисного церия сначала реагирует с водой аналогично тому, как это было описано выше для Fe(OH)₂, так что выделяется H:



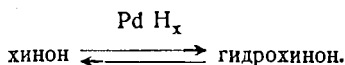
Оба этих атома H присоединяют затем O₂, образуя H₂O₂, как это было описано выше. Затем наконец, каждая группа OH в соединении церия замещается группой O. OH, после чего последнее выделяет воду, переходя в соль перекиси церия:



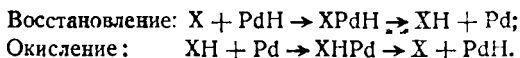
Если при этой аутоокисляции присутствует какой-нибудь акцептор, — например мышьяковистая кислота, — то последний принимает на себя образующуюся H₂O₂ и в этом случае высшее окисное соединение церия уже не может образоваться. Если акцептор к тому же может образовавшееся высшее окисное соединение церия восстанавливать до более низкой степени окисления (тростниковый сахар), то восстановленное соединение церия вновь окисляется кислородом воздуха, и таким образом соль церия может длительно действовать, как катализатор.

Замечательно, что при этом даже ясно выраженные восстановители и могут действовать в качестве передатчика кислорода. Так, водородистый палладий может в присутствии воздуха окислять иодистый калий, так как, как уже упоминалось, при его содействии образуется H₂O₂; мышьяковистокислый натрий может быть также окислен воздухом только при посредстве сульфита натрия — вещества, отличающегося обычно восстанавливающим действием, но которое в данном случае действует в качестве аутооксидатора. Таким образом, процессы восстановления становятся в непосредственную связь с процессами окисления. Виланд (Ber. 45, 484 [1912] и за следующие годы) в связи с этим произвел интересные наблюдения, объяснение которых в некоторых случаях не согласуется с приведенной выше теорией Энглера, и из которых между прочим обнаружилось, что окисления в присутствии воды происходят не по схеме Энглера, и не так, как это принималось раньше, т. е. путем прямого соединения кислорода, но, по крайней мере во многих случаях, благодаря отнятию водорода.

Виланд исходит из наблюдений над каталитической гидрогенизацией органических веществ в присутствии палладовой черни. Последняя допускает длительную передачу водорода целому ряду способных восстанавливаться веществ, главным образом, соединений с двойной связью. Активным агентом здесь, во всяком случае, является, водородистый палладий. Виланду удалось показать, что гидрогенизация палладовой чернью является обратимым процессом: при этом устанавливаются такие равновесные состояния, которые в большей или меньшей степени лежат на стороне образования продуктов восстановления:



Если гидрогенизация является эндотермичным процессом, то благоприятным оказывается образование продукта окисления, если же она экзотермична, то образуется в большом избытке продукт восстановления. Самый процесс здесь происходит таким образом, что сначала PdH_x присоединяется к тому веществу, которое должно восстановиться, а затем происходит отщепление уже не содержащего водорода палладия; наоборот, окисление происходит благодаря тому, что сначала из гидрогенизированного продукта и палладия образуется продукт присоединения водородистого палладия к негидрогенизированному веществу, и этот продукт присоединения затем уже отщепляет водородистый палладий:



Так, например, этиловый спирт, даже при полном отсутствии доступа воздуха образует с совершенно свободной от примеси кислорода палладовой чернью альдегид, согласно реакции:



В присутствии кислорода воздуха водородистый палладий может затем окислиться и регенерироваться в виде палладовой черни, так что последняя действует продолжительное время как катализатор. Подобным же образом действует и платина в известной „спиртовой лампе“: если зажечь погруженный в спирт фитиль, верхний конец которого находится близко

от листочка платины, так что последний накалится от пламени, и затем закрыть фитиль сверху колпачком, потушив таким образом пламя, то при быстром снятии колпачка платина неопределенно долго сохраняется в раскаленном состоянии и обнаруживает явление поверхностного горения. Находящийся рядом с платиной фитиль непрерывно при этом испаряет спирт, пары которого вместе с воздухом омывают платину, поддерживая процесс горения. При этом сначала образуются водородистая платина и альдегид, который улетучивается, а водородистая платина окисляется с образованием воды и с регенерацией металлической платины. „Бездымность“ такой лампы зависит впрочем не столько от продуктов, образующихся при этой химической реакции, сколько от эмиссии электронов от раскаленной поверхности платиновой пластинки; еще Томпсон указал на эту эмиссию как на характерное для процесса поверхностного горения явление.

Поэтому каталитическое действие металлов группы платины при окислении не основано, как считали прежде, на промежуточном образовании перекиси, но на образовании гидрата; эти металлы активируют не кислород, а водород. С такой точки зрения именно и рассматривает Виланд многочисленные реакции окисления. Контактный процесс получения серной кислоты, например, происходит, согласно его представлениям, таким образом, что образовавшаяся в первичной стадии процесса из SO_2 и H_2O сернистая кислота, H_2SO_3 , затем распадается на SO_2 и H_2 ; водород при этом улавливается контактным веществом и здесь окисляется кислородом воздуха. Этим объясняется, что данный процесс не протекает с сухим газом; образование H_2SO_3 является его необходимым условием. Подобным же образом совершается и окисление окиси углерода до углекислоты; для последнего процесса весьма доказательно, что влажная CO образует с палладиевой чернью на холоду CO_2 , причем в качестве промежуточного продукта получается муравьиная кислота, которая под влиянием каталитического действия палладия переходит в CO_2 :



Также при горении CO в отсутствии палладия реакция протекает таким же образом; что видно из того, что при очень быстром охлаждении газообразных продуктов горения можно установить среди них присутствие муравьиной кислоты, а фон-Вартенбергу и Зигу удалось обнаружить в них даже присутствие свободного водорода. Таким образом, окисление окиси углерода состоит в дегидрогенизации первоначально образующейся муравьиной кислоты. И здесь также понятно, почему совершенно сухая окись углерода не может сгорать. Что это сгорание не основывается на предварительном образовании H_2O_2 из влаги и кислорода, удалось с большой вероятностью установить тем, что граница взрывчатости смеси CO с O лежит при том же содержании влаги, как и предел взрывчатости CO и N_2O , ибо в последнем процессе ведь образование H_2O_2 может происходить лишь в самой незначительной степени.

Особенно интересно то, что и биологическое окисление ферментами, так называемыми оксидазами, согласно Виланду, объясняется так же как процесс дегидрогенизации.

В связи с изложенным следует еще упомянуть об особом случае кислородного катализа, который наблюдал К. А. Гофман (Ber. 45, 3329 [1912]; 46, 1657 [1913]). Хлорат калия не действует как окислитель в нейтральном или слабо кислом растворе. Однако в присутствии крайне незначительных количеств четырехокиси осмия OsO_4 , он становится способным отдавать весь свой кислород окисляемому веществу. Гофман принимает, что KClO_3 и OsO_4 соединяются таким образом, что получается более высокая степень окисления осмия (на что указывает возникновение нового окислительного потенциала) и затем происходит ее присоединение к окисляемому веществу, после чего окисел осмия распадается с образованием более низкой степени окисления.

Свойства воды. Ее состояния. Как известно, вода встречается в газообразном, жидком и твердом виде. Однако существует целый ряд твердых модификаций воды, кроме обычного льда, который во всяком случае при обычных давлениях является единственной твердой устойчивой формой воды. Если изменять давление в пределах до 20000 атм., то, согласно Тамману (Z. physik. Chem. 72, 609 [1910]), гексагональный лед превращается в различные другие видоизменения, которых, по Бриджмену (J. Franklin Inst. 177, 315 [1914]), существует не меньше шести. Из них:

Видоизменение	I на 10-13,5% легче воды;
„	II „ 22% плотнее I;
„	III „ 3% плотнее воды;
„	IV „ 4% плотнее видоизменения V;
„	V „ 5 1/2% плотнее, чем видоизменение III;
„	VI „ 4% плотнее, чем видоизменение V.

Таким образом, только видоизменение I, т. е. обычный лед, объемистее воды, а все остальные — плотнее ее. Обыкновенный лед имеет удельный вес 0,92 и, следовательно, всплывает в воде. Так как он, кроме того, отличается слабой сжимаемостью, то при замораживании воды в плотно закрытом пространстве образуется значительное давление, которое может преодолеть значительное сопротивление. Так, например, чугунные гильзы со стенками более сантиметра толщиной разрываются, если, наполненных водой, держать долгое время при температуре ниже 0°; в природе замерзание воды в капиллярах горных пород играет также значительную роль при раздроблении скал. Однако это разрушающее действие льда прекращается, если перед замораживанием воды настолько повысить давление, что будет образовываться одно из тех видоизменений льда, которые — тяжелее воды.

Обычная модификация льда легче воды, и, следовательно, его точка плавления понижается с повышением давления, так как, согласно закону наименьшего принуждения, всегда образуется та форма, которая в наибольшей степени уклоняется от принуждения, следовательно, по отношению к давлению это будет наименьшая по объему т. е. в данном случае жидкая вода. Понижение точки замерзания, однако, при этом настолько незначительно, что обычные колебания давления земной атмосферы не вызывают еще сколько-нибудь заметного изменения точки замерзания воды; только при высоких давлениях это влияние сказывается более отчетливо, как это видно на диаграмме изменения состояний воды (стр. 189) по наклону кривой $a-d$ в левую сторону. Давление пара H_2O , соответствующее тройной точке, равняется 4,6 мм.

Скрытая теплота плавления льда значительна; она составляет 79,15 калорий. Столь значительная ее величина, вероятно, объясняется тем, что одновременно с плавлением происходит также и деполимеризация. Судя по лауэграмме, молекулы H_2O расположены во льду бимолекулярно (т. е. по две), и хотя в жидкой воде, как мы увидим, еще не наступает полная деполимеризация, но все-таки значительное число двойных молекул при процессе таяния льда разъединяется. Твердость льда — незначительна; она равняется 1,5 по шкале Мосса. Цвет его, если его наблюдать в толстых слоях, — голубой, тот же, что и цвет чистой воды, которая в слоях толщиной в два метра также заметно лучше пропускает голубые лучи. (В новейших исследованиях оспаривается голубой цвет воды). Если наименее прозрачная вода имеет не голубой, а какой-нибудь другой цвет, то это зависит от находящихся в ней загрязнений; так, например, зеленый цвет воды некоторых горных озер вероятно обусловлен примесью к ней $CaCO_3$, а другие окраски воды вызываются чаще всего находящимися в ней микроорганизмами и продуктами их жизнедеятельности.

Плотность воды достигает при 3,9°—4° максимального значения; как выше, так и ниже этой температуры она уменьшается. Следует считать, что естественное сжатие воды при ее охлаждении ниже 4° уже превозмогается ее расширением, которое вызывается возрастающей полимеризацией ее молекул. Если принять объем воды при ее наибольшей плотности за 1, то соответствующий объем будет при:

0	4	10	20	30	33°
1,000 131	1,000 000	1,000 260	1,001 741	1,004 310	1,005 266.

Сжимаемость воды, как и льда, очень незначительна; ее вязкость при нагревании значительно понижается, при 0° она примерно в восемь раз больше, чем при 100°; этим объясняется то, что горячая вода фильтруется гораздо скорее, чем холодная, чем и пользуются при фильтрации и при промывании осадков.

Процессы замерзания и кипения воды удается при соблюдении некоторых предосторожностей значительно затруднить искусственно. При отсутствии пузырьков воздуха, в воде, выкипяченной и находящейся в вакууме, удавалось задержать наступление кипения до температуры в 182°, после чего, однако, переход ее в газообразное состояние совершается подобно взрыву. Бурное вскипание воды при кипении объясняется такого рода замедлениями, которые особенно часто происходят в щелочных растворах; если при определении молекулярного веса по Бекману на короткое время прервать кипение, то, благодаря происшедшему удалению воздуха и пузырьков его—центров вскипания—уже больше не удастся с точностью установить точку кипения раствора. Явление переохлаждения воды получается легко, если воду поставить в условия совершенного покоя. При легком толчке или, если бросить в переохлажденную воду кусочек льда,—переохлаждение прекращается.

В парообразном состоянии полимеризация воды едва заметна, однако при повышенном давлении все же определения молекулярного веса дают несколько повышенные значения; при 4 атм., например, значение молекулярного веса оказывается равным около 19,06 вместо 18,01. Более значительно полимеризована вода в жидком состоянии. В некоторых органических растворителях она оказывается в бимолекулярном состоянии, однако в отсутствии этих растворителей молекулы воды в среднем—меньше чем $(\text{H}_2\text{O})_2$. Это не надо понимать в том смысле, что отдельные полимеризованные молекулы воды не могут превосходить величины $(\text{H}_2\text{O})_2$; весьма возможно, что их величина достигает иногда и значения $(\text{H}_2\text{O})_4$; однако, когда уже больше половины этих молекул распалось, перейдя в мономолекулярную воду, то средняя величина молекулы все-таки окажется меньше, чем $(\text{H}_2\text{O})_2$. Во всяком случае, в воде для каждой определенной температуры существует равновесное состояние $(\text{H}_2\text{O})_x \rightleftharpoons x\text{H}_2\text{O}$. Величину средней полимеризации можно определить различными способами; мы здесь приведем наиболее важные методы таких определений.

1. Молекулярный объем жидкости (v) можно вычислить, зная критическую температуру ее (t_k) и ее поверхностное натяжение (λ) при температуре опыта (t). Тогда мы имеем:

$$v^2/3 = \frac{2,12 (t_k - 6^\circ - t)}{\lambda}$$

(Eötvös; Ramsay, Shields, Z. physik. chem. 12 [1893] и след). Из молекулярного объема и плотности выводится молекулярный вес; он равняется их произведению. Измеренный таким образом молекулярный вес оказывается значительно более высоким, чем 18.

2. Согласно Трутону, частное от деления теплоты испарения на абсолютную температуру кипения для всех жидкостей, у которых испарение состоит только в переходе из жидкого молекулярного состояния в газообразное, равняется приблизительно 20,63. Для воды эта величина получается слишком большой (25,9), здесь к истинной теплоте испарения присоединяется еще некоторое количество тепла, которое затрачивается на деполимеризацию молекул воды.

3. Сравнение точки кипения воды с соответствующими точками тех жидкостей, которые на нее похожи (например H_2S), дает для воды сравнительно слишком высокую температуру кипения. Можно было бы ожидать, что H_2O будет при обычной температуре в газообразном состоянии и что она должна была бы сгущаться в жидкость только около -100° (точка кипения H_2S равняется -64°). Существует еще несколько такого рода указаний на ненормально высокую молекулярность воды. В жидкой воде присутствуют ее молекулярные формы различной величины, которые находятся между собой в динамическом равновесии.

Вода в совершенно чистом виде является крайне плохим проводником электричества. Очищенная с величайшими предосторожностями, она при 0° отличается удельной электропроводностью только в $0,038 \cdot 10^{-6}$ обратных омов; другими словами 1 мм. такой чистой воды имеет

такое же сопротивление, какое обнаруживала бы медная проволока того же сечения, но длиной в 40 миллионов километров, т. е. проволока такой длины, что ею можно было бы тысячу раз окружить земной шар (Kohlrausch и Heydweiller, Z. physik. Chem. 14, 317 [1894]). Можно вычислить, что 1 г ионов водорода и 17 г гидроксильных ионов содержатся приблизительно в 13 миллионах литров такой воды; это следует из того, что одной граммолекуле воды, если бы она была полностью диссоциирована на ионы H^+ и OH^- и находилась в столбике длиной в 1 см., соответствовала бы электропроводность в 492 обратных омов.—Для приготовления плохо проводящей ток, т. е. чистой воды, такой какая употребляется для точных физических измерений и в первую очередь для определения электропроводности растворов, лучше всего пользоваться способом вымораживания дистиллированной воды. Первые порции льда получают при этом почти совершенно чистые, так как примеси остаются в кристаллизующихся позднее частях льда, точка замерзания которых именно и понижается благодаря растворенным в воде примесям. Очищение воды дистилляцией достигается труднее. Для этого перегонять можно воду только после многодневного ее стояния с перманганатом, окисляющим содержащиеся в ней органические вещества; дистилляцию ведут в присутствии едкого натра, удерживающего углекислоту, впрочем последнюю можно удалить также и продолжительным кипячением в вакууме или пропуская через очищаемую воду в течение долгого времени инертный газ (водород). При дистилляции нельзя пользоваться стеклянным холодильником, так как горячая вода в довольно значительной мере растворяет все сорта стекла, но следует применять холодильник из олова или, еще лучше—серебряный. Следует также те, стеклянные сосуды, которые предназначаются для хранения этой воды предварительно тщательно пропарить водяным паром, так как иначе вода очень быстро растворяет щелочи из стекла сосуда; обычное зеленое бутылочное стекло, впрочем, сравнительно очень хорошо сопротивляется действию воды.

Вода выделяется особенно высокой электрической постоянной — одной из наиболее высоких, которые вообще встречаются у жидкостей. От этого и зависит способность воды переводить соли, кислоты и основания в ионизированное состояние или удерживать их в таком состоянии, так как, если ионы не отделены друг от друга каким-нибудь диэлектриком, который до известной степени изолирует их заряды, то легко происходит обратное выравнивание последних. Только немногие неорганические жидкости, например жидкий аммиак и жидкая SO_2 , могут в отношении их ионизирующей силы до известной степени приближаться к воде; органические растворители действуют в этом смысле значительно слабее. Равным образом ни один другой растворитель не обнаруживает с такой ясностью закономерности электролитической диссоциации, как вода, и поэтому надо считать особенно счастливой случайностью, что именно этот растворитель является настолько доступным для опытов.

Также и способность растворять неорганические вещества, — совершенно независимо от происходящей при этом электролитической диссоциации, — присуща воде в гораздо большей степени, чем какому-либо другому соединению. В некоторых случаях это растворяющее свойство воды зависит от ее способности вступать в соединения с растворяемым веществом, в других—этого нельзя доказать. В тех случаях, когда образуются гидраты, растворимость обычно бывает значительной, а если их не образуется она часто бывает слабее. Связь присоединенной в гидратах воды не должна обязательно быть такой

прочной, чтобы можно было изолировать гидрат в твердом виде, гораздо чаще гидраты при попытке их выделения тотчас же отдают свою воду, но тем не менее в растворе они существуют как таковые. Сюда относятся так называемые сольваты, т. е. ионы, несущие большую оболочку воды, на существование которых указывают многие электрохимические явления. Так, например, то обстоятельство, что соляная кислота очень значительно растворяется в воде, следует главным образом приписать тому, что ее ионы, а также ее недиссоциированные молекулы, собирают вокруг себя значительное количество молекул воды, находящихся с ними в рыхлой (неустойчивой) связи. Благодаря этому ионы, или соответственно молекулы, становятся более похожими на воду; их до некоторой степени как бы охватывает слой воды; поэтому они могут обнаруживать во многих отношениях свойства самой воды и, следовательно, образовывать с нею смеси. Мы часто наблюдаем, что химическое сходство веществ сопровождается их способностью образовывать смеси. Это происходит даже в твердом агрегатном состоянии, когда химически близкое строение дает возможность веществам образовывать одну и ту же кристаллическую решетку и обуславливает, таким образом, явление изоморфизма, а также и образование твердых растворов. Еще более это явление выражено для жидкостей. Так, металлы растворяются, не вступая в химические реакции, исключительно в других расплавленных металлах, сера растворяется в сульфидах, углеводороды — в углеводородах и т. д. Поэтому то обстоятельство, что многие соединения сильно растворимы в воде, часто зависит от того, что они или сами похожи по строению на воду, например, содержат гидроксильные группы, или они присоединяют воду и благодаря этому становятся похожими на нее. Это присоединение воды часто обнаруживается по сильному тепловому эффекту при растворении.

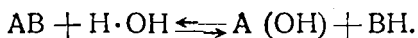
Способность газов растворяться в воде вообще — незначительна, и только в тех случаях, когда сами газы вступают с ней в реакцию, образуя, например, гидраты или, диссоциируя, образуют с ней сольваты в форме ионов, растворимость их бывает больше. В следующей таблице приведены данные о растворимости некоторых газов при 0° и 760 мм давления.

В одном объеме H_2O растворяется:

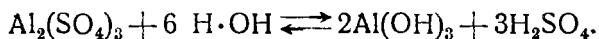
He	H_2	CO	O_2	A	NO	N_2O	CO_2	Cl	HCl	NH_3
0,015	0,021	0,035	0,049	0,053	0,073	1,3	1,73	4,61	517	1299.

Выделяющееся при растворении тепло нельзя целиком относить за счет образования соединений. Ведь при растворении происходит также сжатие газа до меньшего объема, а последнее всегда сопровождается выделением тепла. Наоборот, при растворении твердого или жидкого тела всегда происходит расширение, при чем растворяющееся тело увеличивает свой объем до объема растворителя. Поэтому при нормальных условиях растворение твердых и жидких веществ должно было бы всегда сопровождаться охлаждением, и это часто так и происходит в действительности. Однако на теплоотрицательное расширение при растворении накладываются положительные тепловые эффекты, которые его нередко ослабляют или даже перевешивают, так что в конечном итоге тогда тепловой эффект растворения получается положительным. Выделение тепла при растворении может, кроме уже упомянутой гидратации, вызываться также ионизацией; последняя впрочем очень часто сопровождается, наоборот, поглощением тепла, как это уже видно из того, что диссоциация усиливается при подводе тепла извне; тогда, впрочем, при диссо-

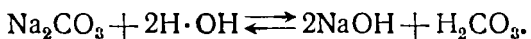
циации выделяется тепло, и в этом случае она при повышении температуры уменьшается. Другим термическим процессом при растворении является во многих случаях гидролиз. Под последним понимают обменное разложение растворенного вещества с ионами воды, которое чаще всего является обратимым процессом:



Гидролиз обнаруживается по появлению при растворении в воде кислой или щелочной реакции раствора. Если, например, растворить в воде сернокислый алюминий, то устанавливается следующее равновесное состояние:



Образующийся при этом $Al(OH)_3$ является слабым основанием и отщепляет лишь немного гидроксильных ионов; но H_2SO_4 является сильной кислотой и отщепляет большое количество ионов H^+ ; следовательно ионы H^+ получают здесь перевес; раствор будет иметь кислую реакцию, и так будет происходить всегда в тех случаях, когда соль слабого основания будет находиться в одном растворе совместно с какой-нибудь сильной кислотой. Наоборот, раствор соли сильного основания с слабой кислотой будет иметь щелочную реакцию:



Если растворимость получающихся при этом основания или кислоты— незначительна, то может случиться, что в гидролитическом равновесии их образуется такое количество, что они выпадут в осадок. Тогда основание или кислота будут для восстановления равновесия образовываться вновь, опять выпадут в осадок и т. д. до тех пор, пока в растворе не останется в точности такое количество растворенного в нем другого компонента, что для поддержания произведения растворимости окажется вполне достаточным уже незначительного количества труднорастворимой составной части; тогда процесс гидролиза остановится. Во многих случаях гидролиз достигает этого равновесного состояния только тогда, когда почти вся соль оказывается уже гидролизованной (соли висмута); в других он уже прекращается, когда выделяющийся в результате его продукт еще совершенно незаметен на-глаз и присутствует в растворе в коллоидной форме (соли алюминия и окиси железа); в этом последнем случае можно продолжить гидролиз, заставляя образовавшийся золь коагулировать. Так, в растворах солей алюминия, к которым добавлен уксуснокислый натрий и которые представляются при обыкновенной температуре вполне прозрачными, происходит при нагревании коагуляция получившейся основной уксуснокислой соли, и она становится заметной; однако при последующем охлаждении она уже в значительной степени остается нерастворенной несмотря на то, что гидролиз на холоду не идет так далеко, как при высокой температуре.

Почти все соли (за исключением солей щелочных и сильных щелочно-земельных металлов, образуемые сильными кислотами), подвергаются гидролизу, вследствие чего их водные растворы имеют кислую или щелочную реакцию. Если при этом выпадает осадок, то он в большинстве случаев не представляет собою непременно гидрата окисла, а часто является основной солью, которая уже настолько труднорастворима, что гидролиз не протекает до конца (основная соль, благодаря тому, что она уже выпала в осадок, ускользает от дальнейшего гидролиза). Если отфильтровать содержащий кислоту раствор и перемешать затем осадок

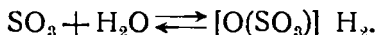
то свежей водой, то для нового установления равновесия должна будет вновь выделиться кислота, и таким образом можно довести гидролиз до получения чистого гидрата окисла. Продукты гидролиза лишь в редких случаях имеют состав, отвечающий какому-нибудь определенному соединению.

Степень гидролиза в гомогенных растворах солей узнают, определяя количество содержащихся в них свободных H^+ и соответственно OH^- ионов. Такие определения производятся измерением инверсии тростникового сахара, скорости омыления сложных эфиров и другими подобными методами, описанными на стр. 235.

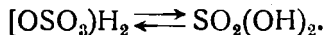
Гидролитическому расщеплению подвергаются, впрочем, не только солеобразные, т. е. биполярные, соединения, но также и гомеоплярные. Так, например, образование соляной и хлорноватистой кислот из хлора и воды является гидролитическим процессом: $Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HCl + HO \cdot Cl$ (сравн. стр. 312), равным образом и другие элементы (сера, фосфор) могут быть подобным же образом гидролизваны.

Гидраты. Наряду с гидролизующей способностью воды имеет также большее значение и ее гидратирующее действие, т. е. ее способность присоединяться. Все соединения с кристаллизационной водой содержат ее в присоединенном виде. Это — именно — комплексные соединения, важнейшие данные о природе и значении которые нами уже были сообщены на стр. 236, 243, 246, 289.

Во многих случаях комплексная связь является здесь слабой, и соли легко подвергаются выветриванию. Оно происходит в том случае когда давление паров гидрата — больше давления окружающей атмосферы. (Относительно гигроскопичности см. стр. 237). В других случаях вода оказывается связанной чрезвычайно прочно, и характер ее связи тогда с трудом можно отличить от связи при помощи главной валентности. В качестве примера связи приведем серную кислоту. Последняя образуется из SO_3 и H_2O и может быть вновь разложена на эти составные части:



Поэтому 100%-ная серная кислота уже легко отдает немного SO_3 . Однако она во многих отношениях ведет себя так, как будто бы оба ее водородных атома находились в тесной связи каждый — с одним атомом кислорода, согласно формуле $SO_2(OH)_2$, и возможно, что мы здесь в действительности имеем следующее равновесное состояние:



В отношении прочности удержания воды среди этого типа соединений встречаются всевозможные градации.

В общем между гидратами и аммиакатами наблюдается очень полная аналогия. Однако различие между ними заключается в том, что аммиак может присоединяться почти исключительно к положительной, части молекулы, в то время как вода вступает в тесную связь и с отрицательной ее частью и часто связывается одновременно как с положительной, так и с отрицательной частями. Поэтому для гидратов труднее установить закономерности в их строении и поведении, чем для аммиакатов. Чаще также среди гидратов, чем среди аммиакатов, встречаются нечетные числа молекул присоединенной воды. Так, например, так называемые купоросы, т. е. сульфаты двухвалентных металлов, предпочитают присоединять 7 и 5 молекул воды, между тем как аммиакаты с 7 и 5 молекулами аммиака встречаются редко. Прикрепление воды к металлам, а также и к кислотным остаткам зависит вероятнее всего от того,

что в ее молекуле как кислород, так и водород, способны вступать в связь, в то время как у аммиака преимущественно сцепляется его азот, а не водород.

Подробности относительно образования отдельных гидратов мы со-общим при обсуждении соответствующих соединений.

Обращает на себя внимания слабая склонность простых тел (элементов) образовывать с водой соединения, в зависимости от этого находится и их трудная растворимость в воде. Может быть эта неспособность элементов присоединять воду обуславливается отсутствием в их молекулах полярных противоположностей; последние мы впрочем встречаем отчасти у молекул галоидов; на это например, указывает способность хлора подвергаться гидролизу. И в действительности, из всех элементов хлор и бром легче всего растворяются в воде; не вступая с ней в реакцию; они оба также образуют гидраты, которым на основании исследования Роозебума (Roozeboom, Rec. trav. Chim. Pays-Bas 4, 65 [1885]), следует приписать формулы $\text{Cl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Br}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$.

Оба гидрата получаются из насыщенных водных растворов галоидов при низкой температуре. **Хлоргидрат** образует желтоватые кристаллы, а **бромгидрат** — фиолетово-красные листочки или октаэдры. Первый из них при $9,6^\circ$, а другой — при $6,2^\circ$ обнаруживают давление диссоциации, равное атмосферному давлению; поэтому их нельзя хранить выше этой температуры в открытых сосудах. Однако под давлением хлоргидрат остается стабильным до $28,7^\circ$ и только тогда плавится, образуя два слоя, из которых один представляет раствор воды в хлоргидрате, а другой — раствор хлоргидрата в воде; последний содержит 3,69 частей хлора на 100 частей воды. — Интересно поведение бромгидрата под давлением посторонних газов. В этом случае его стабильность, как оказалось, зависит от растворимости паров брома в постороннем газе, которая в кислороде, например, велика, а в водороде незначительна. Кислород при повышенном давлении поглощает в присутствии жидкого брома значительно большее количество его паров, чем то количество, которое может быть вычислено на основании парциального давления брома при атмосферном давлении; водород же не в состоянии этого сделать¹⁾. Поэтому сжатый кислород над гидратом брома богаче бромом, чем находящийся в таких же условиях водород; парциальное давление брома в нем больше, и, следовательно, область устойчивого существования гидрата брома в этом случае будет обширнее. В атмосфере кислорода, при 150 атм. давления, гидрат брома еще устойчив при 20° , в то время как в атмосфере водорода он даже при давлении в 200 атмосфер уже при 9° разлагается. Вторая точка распада гидрата брома лежит при $0,3^\circ$, подобно тому, как это было описано нами на стр. 191 для $\text{HBr} \cdot \text{aq}$; здесь происходит его разложение на бром и лед (Роозебум).

Относительно гидратов газов см. сказанное в отделе о благородных газах (стр. 58), а также сказанное при SO_2 , H_2S , N_2O , ClO_2 . Также и PH_3 , AsH_3 , H_2Se , CO_2 и даже органические газы, как, напр., CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 , CH_3Cl образуют подобные же гидраты, которые большею частью содержат 6 молекул H_2O и при атмосферном давлении распадаются уже ниже 0° .

Действие воды на аллотропические превращения. — Известно, что присутствие незначительных количеств воды необходимо

¹⁾ Явление повышенной растворимости паров в сжатых посторонних газах наблюдается и в других областях. Если, например, над жидким аммиаком подвергнуть сжатию смесь водорода и азота (в отношении 3:1), то эта смесь газов, как оказалось, содержит при высоких давлениях в шесть раз больше аммиака, чем можно было бы ожидать теоретически. Причина этого явления еще не выяснена; относящиеся к этому вопросы опытные данные см. в работах Ларсона и Блека (J. Amer. Soc. Chem. 45, 1015 [1925]).

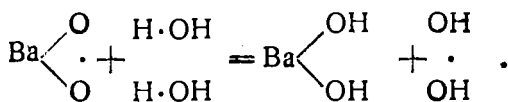
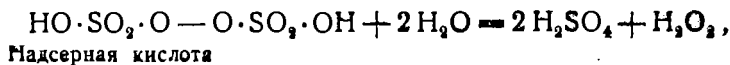
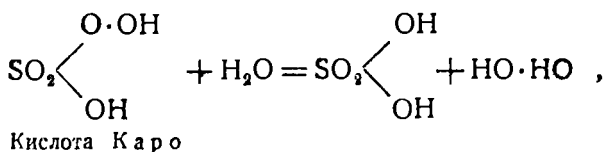
для возникновения очень многих, если не всех вообще, реакций. Так, даже щелочные металлы не реагируют с совершенно сухим хлором; способность хлора соединяться с водородом безусловно зависит от степени влажности этих газов, реакции окисления в присутствии воды протекают иначе, чем в ее отсутствии (стр. 342) и пр. Оказывается, однако, что и физические свойства тел, как, например, поверхностное натяжение, точки кипения и упругость паров, даже молекулярные веса, определенные в присутствии или отсутствии H_2O , могут быть совершенно различными (Baker, J. Chem. Soc. 51, 2339, [1912]; 121, 568 [1922]; Smits, Z. physik. Chem. 129, 33 [1927]). Эти различия совершенно сухих газов обнаруживаются, однако, только при самом тщательном высушивании фосфорным ангидридом, которое в большинстве случаев должно продолжаться в течение нескольких лет или по крайней мере месяцев. После такого высушивания трехокись азота, например, имеет точку кипения равную $+43^\circ$ вместо нормальной, равной -2° ; напротив, четырехокись азота приобретает значительно более высокое давление пара, чем обычная, так как равновесие $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ оказывается заметно смещенным в сторону, благоприятную для образования NO_2 . Точка кипения брома после 9-летнего его высушивания с 63° повышается до 118° , а точка кипения ртути — с 358° до 425° . При этом при высушивании не происходит никакой реакции с P_2O_5 , а также исключена возможность объяснения этих явлений перегревом. Точки плавления твердых веществ при этом повышаются на $2-5^\circ$; так, например, точка плавления серы поднялась при этом опыте с $112,5^\circ$ до $117,5^\circ$. Для объяснения этих явлений Смитс принимает, что в веществах существует равновесие между молекулами различной величины; установление этого равновесия ускоряется каталитически водою, но в отсутствии воды это равновесие смещается и затем уже устанавливается в стабильном состоянии. Самые незначительные количества воды возвращают таким измененным веществам их первоначальные свойства.

Перекись водорода H_2O_2

Перекись водорода образуется либо путем прямого присоединения молекул кислорода к водороду, либо благодаря гидролизу соединений, содержащих группу $-O \cdot O-$. Каким образом образуется перекись водорода в качестве промежуточного продукта при реакции горения водорода в воздухе, мы уже выяснили выше (стр. 343 и дальше). Присутствие ее в продуктах горения можно доказать непосредственно, если задержать ее разложение мгновенным охлаждением. Если небольшое пламя водорода на воздухе направить на кусочек льда, то в растаявшей воде можно в значительном количестве обнаружить H_2O_2 . Равновесное состояние смеси водород-кислород делает вероятным, что эндотермичное соединение H_2O_2 может существовать при высокой температуре в большем количестве, чем — при низкой, так что высокая температура горения гремучего газа способствует сохранению H_2O_2 . В согласии с этим удалось в действительности установить присутствие H_2O_2 в продуктах горения в постоянном размере $0,74\%$ — это количество совпадает также и с теоретически вычисленным для температуры горения гремучего газа. Более высокого выхода H_2O_2 при реакции горения гремучего газа достигнуть нельзя, скорее можно ожидать более низкого выхода, в том случае, если охлаждение не производится мгновенно, так как H_2O_2 быстро разлагается. Если, однако, получать ее при более низкой температуре, при которой скорость ее разложения — незначительна (хотя, равновесие достигаемое лишь после продолжительного времени, в этом случае будет еще более неблагоприятным), то ее можно сохранить и поэтому еще сильнее обо-

гатить его раствор. Так, насыщенный водородом палладий дает при омывании его воздухом H_2O_2 . Если на серебряных катодах заставить электролитически выделяться водород и одновременно пропускать на катоде пузырьками струю воздуха, то также будет образовываться H_2O_2 , следовательно — на восстановительном полюсе (H_2O_2 образуется здесь не в результате окисления воды, но в результате восстановления кислорода) (Traube, Ber. 26, 1471 [1893]). Также и (водород, образующийся при химических реакциях, соединяется с кислородом воздуха с образованием H_2O_2 ; о количественном образовании перекиси водорода при окислении цинка в воде уже было упомянуто нами на стр. 343. Водород при этом играет роль аутоксидатора (стр. 343); если добавить к нему какой-нибудь быстро действующий акцептор, то нередко можно наблюдать количественное образование H_2O_2 . Оно, например, происходит, в присутствии цианокобальт (II) ата калия, который переводится в окисную соль кобальта, равно как и в присутствии лейкосоединения индиго (белое индиго), которое при переходе в синее индиго отнимает кислород от аутоксидатора (Manchot, Ann. 314 и 316 [1901]).

Эти методы получения H_2O_2 не приспособлены для добывания ее в больших количествах. Последнее производится по методу гидролиза. К соединениям, содержащим группу $-O-O-$, относятся, главным образом, перекисные кислоты и некоторые окислы перекисного типа. Соединения обоих этих типов могут при гидролизе отщеплять H_2O_2 :



Эти реакции являются, впрочем, обратимыми; из гидрата окиси бария и H_2O_2 образуется также перекись бария (гидрат).

Из перекисей для получения H_2O_2 имеют главным образом значение перекиси щелочных и щелочноземельных металлов. Двуокиси MnO_2 , PbO_2 , аналогичные по составу, не следует считать истинными перекисями, так как при подкислении они не выделяют H_2O_2 ; принимают, что в них оба атома кислорода не соединены друг с другом непосредственно

$\left(\text{Me} \begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array} \right)$, но что в этих соединениях металлы — четырехвалентны ($O : \text{Me} : O$).

Удобнее всего получать H_2O_2 из перекиси бария, так как в этом случае образующийся при гидролизе вместе с перекисью водорода $Ba(OH)_2$ может быть очень легко удален. Для получения H_2O_2 , в определенное путем вычисления количество разбавленной серной кислоты вносят BaO_2 , большую часть таким образом, чтобы образовался 3% -ный раствор H_2O_2 :



Если требуется получить концентрированный раствор, то после отфильтровывания сернокислого бария (для медицинских и технических целей большую часть бывает достаточно получить раствор 3%-ной крепости), фильтрат слегка подщелачивается содой, и производится экстракция эфиром, в котором H_2O_2 также растворима. После отгонки эфира раствор точно нейтрализуют, так как для дальнейшего концентрирования H_2O_2 необходимо во избежание разложения H_2O_2 обеспечить нейтральную реакцию; необходимо также при этом обеспечить полное отсутствие солей тяжелых металлов и твердых примесей, которые каталитически разлагают H_2O_2 . Дальнейшее с обогащение раствора H_2O_2 производится сначала путем вымораживания, причем H_2O_2 остается в жидком состоянии, затем из раствора вторично извлекают H_2O_2 эфиром, и наконец раствор H_2O_2 подвергают фракционированной перегонке в вакууме. Таким способом получают в конечном итоге 99%-ный раствор H_2O_2 , который можно еще сильнее сконцентрировать, заморозив небольшое его количество в холодильной смеси из угольной и муравьиной кислот и заставив при низкой температуре замерзнуть главную массу при помощи внесения в нее этого замороженного кусочка H_2O_2 .

H_2O_2 , которая без „прививки“ может очень сильно переохлаждаться, состоит в виде белых кристаллов, которые плавятся при -2° . В жидком состоянии H_2O_2 бесцветна, в слоях толщиной в один метр она имеет голубой цвет, похожий на цвет воды, однако несколько более темного оттенка. Она—сиропообразна, смешивается в любых отношениях с водою, спиртом и эфиром и кипит при 69° при давлении в 29 мм; путем экстраполяции ее точка кипения при атмосферном давлении определяется в $151,4^\circ$; последняя, следовательно, лежит значительно выше точки кипения воды. Разложение ее, если оно не ускоряется какими-нибудь посторонними факторами, происходит медленно; однако она уже при простом встряхивании выделяет кислород, так что чистая H_2O_2 не выносит железно-дорожного транспорта. При энергичном ее растирании или соприкосновении с окисляющимися веществами происходят чрезвычайно сильные взрывы; шерсть, если на нее капнуть H_2O_2 загорается, с платиновой чернью или пиролюзитом происходят взрывы, даже если H_2O_2 только 90%-ная. Разбавленные растворы H_2O_2 взрывают с трудом и слабо, но с течением времени разлагаются; разложение их происходит также в присутствии некоторых контактных веществ (сравн. ниже), в особенности если они имеют щелочную реакцию; поэтому H_2O_2 сохраняют не в стеклянной посуде, стенки которой всегда содержат щелочь, но — в парафинированных изнутри сосудах.

Диэлектрическая постоянная перекиси водорода еще выше чем у воды. Поэтому следовало бы ожидать, что H_2O_2 отличается совершенно исключительными диссоциирующими свойствами (сравн. стр. 349). Действительно, слабые кислоты в ее растворах еще сильнее диссоциированы, чем в водных, однако степень диссоциации растворенных в ней солей часто несколько меньше, чем в водных растворах. Сама чистая H_2O_2 несколько лучше проводит ток, чем вода; в ней можно предполагать присутствие ионов H^+ и $O \cdot OH^+$, так что она является кислотой, но во всяком случае очень слабой, так как ее разбавленный раствор не действует на цветные индикаторы. Однако и вода не обнаруживает этих реакций, хотя и ее можно рассматривать как кислоту, поскольку ее водородные атомы способны замещаться металлами. То же самое относится и к H_2O_2 : перекиси, как BaO_2 , можно рассматривать в качестве нейтральных солей H_2O_2 (сильный гидролиз, которому они подвергаются, также указывает на слабость H_2O_2 как кислоты); известны также и ее „кислые“ соли, например, соединение $NaO \cdot OH$.

Полимеризация, которую обнаруживает перекись водорода в жидком состоянии и которая уже не наблюдается в ее парах, несколько больше, чем у воды. Ее строение еще в точности не выяснено. Обычно ей придают формулу $HO \cdot OH$, в которой кислород принимается двухвалентным и которая выражает соединение двух гидроксильных радикалов. Образование H_2O_2 при горении водорода при этой ее формуле представить себе не легко; также и оптические и другие свойства H_2O_2 говорят

против присутствия в ней только двухвалентного кислорода. Были предложены для перекиси водорода формула $H_2O : O$, в которой содержится четырехвалентный кислород, а также формула $[H(O_2)]H$ с побочными валентностями, и другие. Одно из видоизменений последней формулы представляет собой схема $H \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} H$. Весьма вероятно, что строение свободной

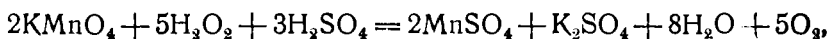
H_2O_2 не отвечает в точности строению ее солей; первая представляет собою псевдокислоту (сравни стр. 310), а последние являются истинными солями. Такое различие строения объяснило бы, почему самопроизвольный распад H_2O_2 в щелочном растворе протекает гораздо быстрее, чем в кислом.

Изучение этого саморазложения под влиянием катализаторов, произведенное Бредигом и его учениками (см., например, *Z. physik. Chem.* 13, 258, [1899]; 37, 1 [1901]), привело к интересным результатам. Свет не усиливает заметным образом саморазложения, но оно значительно возрастает от действия коллоидных металлических золь, например, золь серебра или золота, еще больше под влиянием золь платины, а сильнее всего в этом отношении действует золь палладия. Также и платиновая чернь вызывает сильное разложение H_2O_2 . При этом исследования Бредига делают вероятным, что процесс разложения на самой поверхности металла происходит чрезвычайно быстро, и если разложение в общей массе не наступает мгновенно, то это зависит от того, что диффузия к металлу требует некоторого времени. Так как металл при этом постоянно регенерируется, то достаточно самого незначительного его количества, чтобы разложить большие массы перекиси. Так, раствор с содержанием в 260000 л воды только 1 г палладия еще в состоянии оказывать в слабо щелочной среде каталитическое действие на разложение H_2O_2 . В концентрированных растворах на этот процесс ускоряющим образом действуют также химически индифферентные вещества, как, например, песок, но разложение протекает скорее, если катализатор вступает в промежуточную реакцию; это вероятно и происходит при катализе H_2O_2 пиролюзитом; в кислом растворе последний восстанавливается, выделяя кислород, до соли закиси марганца, на чем и останавливается эта реакция; однако в щелочной среде перекись водорода вновь переводит гидрат закиси марганца в высший окисел, который затем вторично выделяет при взаимодействии с H_2O_2 кислород, опять восстанавливается и т. д., так что катализ практически происходит неопределенно долгое время, пока еще присутствует H_2O_2 . Так же, как MnO_2 , действует и черный гидрат окиси кобальта; и он способен разлагать любое количество перекиси.

Своеобразно протекает катализ в присутствии металлической ртути: здесь, в том случае, если раствор обладает определенной, очень незначительной щелочностью, попеременно в ритмической последовательности происходит то разложение, то остановка этого процесса. Промежуточное появление и исчезновение желтой пленки на металлической ртути заставляет предполагать, что здесь совершаются следующие процессы: ртуть сначала окисляется H_2O_2 в высший окисел ($HgO_2?$), а этот последний затем восстанавливается перекисью водорода опять до Hg, причем это происходит при совместном разложении H_2O_2 и окисла ртути. Действительно, ведь и обычная желтая окись ртути в щелочном растворе при действии H_2O_2 восстанавливается до металла, между тем как металлическая ртуть в кислом растворе при этих условиях превращается в окись. Указанный ритм этой каталитической реакции возникает поэтому благодаря чередующемуся переходу раствора из слабо кислого в слабо щелочной.

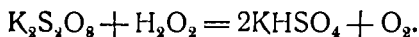
Тот факт, что здесь окислитель действует восстанавливающим образом, заставляет предполагать возникновение нестойкой промежуточной ступени

окисления. Такое же явление мы наблюдаем и при действии подкисленной H_2O_2 на пиролюзит и при обработке кислого раствора перманганата перекисью водорода: перманганат, выделяя кислород, переходит при этом в закисную соль марганца, а H_2O_2 — в воду. Некоторое указание на механизм этой реакции дает, быть может, реакция между хромовой кислотой и перекисью водорода: здесь в кислом растворе получается (синяя) надхромовая кислота которая однако очень неустойчива и, выделяя кислород, легко восстанавливается, минуя промежуточную степень хромата непосредственно в соединение трехвалентного хрома. Таким образом, можно допустить, что также и марганцовая кислота или окись ртути образуют сначала очень неустойчивый высший окисел, который затем разлагается. В конечном результате реакция между перманганатом и перекисью водорода может быть выражена следующим уравнением



которая протекает настолько точно, что ее можно применять для количественного определения как перманганата, так и перекиси водорода, смотря по тому, будем ли мы производить титрование до исчезновения красного цвета перманганата или измерять объем выделившегося кислорода газометрически.

Катализ H_2O_2 платиновой чернью протекает, согласно Виланду (Ber. 54, 2361 [1921]), таким образом, что сначала с измеримой скоростью происходит дегидрогенизация одной молекулы перекиси: $\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}$; затем освобожденный водород с неподдающейся измерению скоростью реагирует со второй молекулой H_2O_2 : $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H} \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$. Доказывается такой механизм реакции тем, что водород можно направить и на другой акцептор, например, на персульфат, который с H_2O_2 реагирует согласно уравнению:



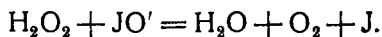
Если катализ перекиси водорода производится металлами, то такой катализатор можно „отравить“ (Бредиг), о чем мы уже неоднократно упоминали. Крайне незначительные количества некоторых веществ, — замечательно, что это большею частью как раз те вещества, которые являются сильными ядами и для человеческого организма, — делают катализатор бездеятельным, причем, при не слишком значительном добавлении этих ядов, катализатор может все же через некоторое время еще „выздороветь“ и действовать даже сильнее, чем раньше. Такими ядами являются, например, фосфористый и мышьяковистый водород, сулема и прежде всего синильная кислота, примесь которой в количестве всего 0,005 гр.-мол. на один гр.-атом платины делает ее уже совершенно бездеятельной.

В химическом отношении перекись водорода является сильным окислителем, однако в качестве такового она, как уже упоминалось выше, действует лишь в щелочных растворах, в которых она, например, немедленно переводит закисные гидраты железа и кобальта в окисные, а гидрат закиси марганца — в соответствующее соединение четырехвалентного марганца; щелочные же растворы соединений трехвалентного хрома окисляются ею до хроматов. Переведение, например, цианофер(II)-рата или цианокобаль(II)тата калия в комплексные соединения более высокой степени окисления очень легко производится при помощи H_2O_2 . Ее окисляющим действием объясняется также ее применение в качестве отбеливающего и дезинфицирующего средств. Очень подробному изучению была подвергнута реакция окисления перекисью водорода и одистого калия. Эта реакция, приводящая к выделению свободного иода, очень чувствительна, она протекает довольно медленно и подчиняется

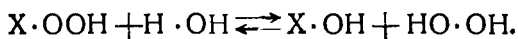
закону скоростей реакций первого порядка. Можно считать, что здесь в качестве промежуточного продукта образуется гипоиодит:



который получается благодаря мономолекулярному разложению H_2O_2 , после чего в неизмеримо короткое время протекает вторая реакция:

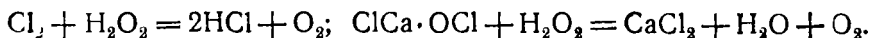


В нейтральном растворе реакция окисления KJ перекисью водорода сильно ускоряется в присутствии FeSO_4 , а в кислом, растворе, в присутствии, например, молибденовой кислоты, которая образует в качестве промежуточного продукта кислоту перекисного типа (надкислоту) (Noyes и Scott, Z. physik. Chem. 18, 118 [1895]; Bredig и Walton там же 47, 185 [1904]). Поэтому иодокрахмальная бумажка является, особенно в кислых растворах, чувствительным реактивом на H_2O_2 . Еще более чувствительны цветные реакции, образуемые металлическими кислотами, при которых образуются кислоты металлов перекисного типа (надкислоты). Гидролиз последних является обратимой реакцией:



Окраска при этом образуется, благодаря добавлению H_2O_2 к раствору обыкновенной кислоты или обычно также к раствору соединения низшей степени окисления. Такие окрашенные перекисные кислоты образуют прежде всего молибден и вольфрам, далее — ванадий, уран и в особенности титан (подробнее относительно этих кислот в отдельности, (см. ниже). Надтитановая кислота, образующаяся при добавлении H_2O_2 к сернокислому раствору титановых соединений, имеет хотя и не слишком темную, но очень интенсивно желтую до красно-желтой окраску, которая позволяет обнаружить H_2O_2 в разведении до 1:1800000.

Разложение перекиси водорода с отщеплением кислорода происходит, наконец, при добавлении к ней хлора и гипохлоритов:

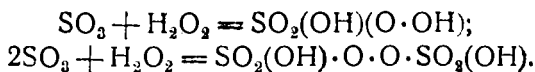


Здесь „окислители“ — хлор или гипохлорит — действуют восстанавливающим образом; течение этой реакции по его характеру аналогично приведенной выше реакции с перманганатом.

Крепкая H_2O_2 вызывает появление белых пятен на коже, которые, однако, не причиняют особых повреждений; в разбавленных растворах она имеет слегка металлический вкус.

Следует, наконец, упомянуть, что H_2O_2 может, подобно воде, входить в соли в качестве нейтрального тела. Однако H_2O_2 обнаруживает это свойство в меньшей степени, чем вода, и даже из ее концентрированных растворов соединения кристаллизуются с значительным содержанием воды. Это, например происходит при кристаллизации квасцов, в которых удается заместить перекисью водорода только незначительную часть содержащейся в них воды; кристаллические соединения с H_2O_2 образуют также хлористый кальций, углекислый калий и т. д. Иногда, как например, у „надборной кислоты“, здесь наблюдается не простое образование комплекса, а происходит присоединение, сопровождающееся коренным изменением строения. Последнее имеет место также и в кислотах „перекисного типа“

которые образуются путем присоединения H_2O_2 к ангидридам кислот например, согласно уравнениям:



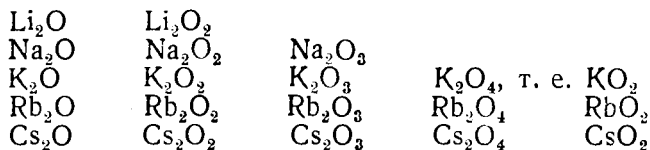
Подобным же образом H_2O_2 присоединяется и к другим ангидридам кислот, например, к P_2O_5 и т. д. Интересным, наконец, представляется существование „перекиси аммония“ $(NH_4)_2O \cdot H_2O_2$, которая в виде кристаллов получается при смешивании эфирных растворов аммиака с перекисью водорода при низкой температуре; соответствующее соединение воды, т. е. гидрат окиси аммония, как известно, неустойчив. При обыкновенной температуре кристаллизующиеся в правильной системе кристаллы перекисного соединения аммиака плавятся, разлагаясь при этом с выделением аммиака. (Меликов и Писсаржевский. Вег. 30-31 [1897/8]).

ОТДЕЛ ВТОРОЙ

Окислы металлов

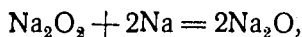
Кислородные соединения щелочных металлов

Окислы. Известны следующие окислы щелочных металлов:

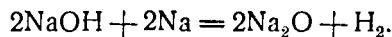


Окислы, обозначенные здесь курсивом, были до сих пор получены исключительно обработкой газообразным кислородом растворов щелочных металлов в жидком аммиаке; остальные окислы получаются помимо этого способа также и другими методами.

Из окислов типа Me_2O только один окисел лития получается при сгорании металлического лития на воздухе, все же остальные щелочные металлы образуют при этом высшие окислы, обозначенные в приведенной выше табличке не курсивом. Низшие же степени окисления получаются во всех тех случаях, когда окисление происходит в присутствии избытка металла или при восстановлении металлом высших окислов:



или также:

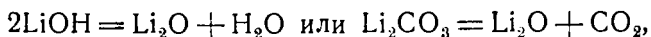


Кроме лития еще натрий довольно легко образует этот окисел, однако не в условиях окисления его на холоду, без свободного доступа еще не окисленного металла, но только в том случае, если натрий сжигается в условиях недостатка кислорода, причем пары натрия имеют свободный доступ к образовавшемуся более высокому окислу натрия. Этот высший окисел бывает всегда примешан к Na_2O . Остающийся в небольшом количестве неокисленный металл можно всегда легко отогнать последующим нагреванием в вакууме.

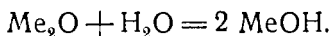
Окислы лития и натрия типа Me_2O отличаются белым цветом; они аморфны; соответствующий же окисел калия — желтовато-белый, рубидия — светло-желтый, а цезия — оранжево-красный; таким образом, здесь с возрастанием атомного веса замечается углубление окраски. Эти низшие окислы довольно легко летучи; так, окисел цезия

уже заметно сублимируется при 550°, а окисел лития — только при значительно более высокой температуре. Cs₂O при высокой температуре разлагается на металл и высший окисел, в чем ясно проявляется его неустойчивость.

Вообще мы здесь всюду, кроме лития, встречаемся с предпочтительным образованием высших окислов. Даже полученный при сжигании лития Li₂O содержит, хотя и в сравнительно небольшом количестве, примесь более высокого окисла. Литий и в отношении этого рода соединений (окислов) тесно примыкает к щелочноземельным металлам, занимая между ними и щелочными металлами промежуточное положение. Так, его гидрат окиси, LiOH, равно как и карбонат, подобно, например, соответствующим соединениям кальция, уже при температуре красного каления разлагаются согласно реакциям:

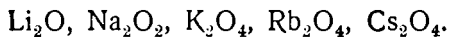


и если образующиеся при этом H₂O или CO₂ удалять из равновесного состояния струей индифферентного газа, то LiOH и Li₂CO₃ можно таким путем полностью перевести в Li₂O. С другой стороны, у лития, подобно щелочноземельным металлам, менее обнаруживается склонность образовывать высшие окислы, в то время как гидраты окислов тяжелых щелочных металлов можно, при действии на них кислородом при высоком давлении, перевести в перекиси. Соединение Li₂O₂ получается аналогично соответствующему соединению кальция не прямым действием на литий элементарного кислорода, но только путем обезвоживания перекисного соединения Li₂O₂ · H₂O₂ · 3 H₂O. Равным образом Li₂O, подобно обожженной извести, лишь медленно гидратируется водой, в то время как соответствующие окислы остальных щелочных металлов чрезвычайно энергично реагируют с водой согласно уравнению:



Li₂O выделяется также своей очень высокой теплотой образования (см. стр. 373).

При сжигании в избытке кислорода щелочные металлы образуют главным образом или же исключительно следующие окислы:



Все эти окислы при нагревании не разлагаются и не выделяют кислорода, за исключением только Cs₂O₄, который хотя и с трудом, но все же обнаруживает подобное разложение, переходя при этом в Cs₂O₃. Остальные упомянутые выше окислы при нагревании плавятся, и притом тем легче, чем выше атомный вес щелочного металла. K₂O₄ плавится еще очень трудно, образуя черную маслянистую расплавленную массу, но уже Rb₂O₄ плавится легко. При охлаждении они застывают, образуя кристаллы, например Rb₂O₄, в виде пластинок. Повидимому и здесь окраска этих соединений становится более темной с возрастанием их молекулярного веса: Li₂O имеет белый цвет, Na₂O₂ — слегка желтоватый, K₂O₄ — померанцево-желтый цвет, а Rb₂O₄ — темно-коричневый.

О значении этих окислов для теории аутоокисации см. стр. 342 Соединения, подобные этим высшим окислам, мы встречаем среди некоторых окислов металлов, прежде всего среди недавно открытых перекисей щелочных земель, CaO₄ и BaO₄ (стр. 369), а также в виде давно известного BaO₂. Окислы, отвечающие формуле Me₂O₃, следует рассматривать, как соли перекиси водорода, а те из них, которые выражаются формулой Me₂O₄, — как соединения более высокого порядка окисления, например, строения Me₂O₃ · O₂.

Вопрос о том, не следует ли вместо формулы Me_2O_4 принять формулу MeO_2 , требует еще обсуждения. Против формулы MeO_2 имеется мало возражений, во всяком случае эта формула имеет не меньшее право на признание, чем другая.

Как было уже сказано выше, окислы, стоящие в средней части таблицы на стр. 360, получаются при обработке кислородом раствора металлов в жидком аммиаке (R e p g a d e. Ann. Chim. Phys. (8), 2, 416 [1907], там же см. и относительно окислов Me_2O). Как известно эти аммиачные растворы окрашены в темносиний цвет, при этом, если, напр., раствор цезия подвергнуть встряхиванию с кислородом, то выпадает бесцветный или слабо окрашенный в розовый цвет объемистый осадок, а жидкость при этом обесцвечивается; этот осадок состоит из соединения Cs_2O . Если, однако, не отфильтровывая, продолжать взбалтывание, то этот осадок окрашивается в коричнево-шоколадный цвет, при максимальной интенсивности этой окраски осадок имеет состав Cs_2O_3 ; он кристаллизуется и при нагревании плавится, изменяя свой цвет на черный. При продолжении окисления осадок наконец принимает желтый цвет, кристаллизуясь в иглах состава Cs_2O_4 . Аналогично протекает эта реакция и для других щелочных металлов. Для натрия этим путем было получено, в качестве самой высокой степени окисления, соединение Na_2O_3 , окрашенное в розовый цвет, которое при действия воды выделяет кислород, переходит в Na_2O_2 ; у калия при этом получается в виде желатинообразного осадка сначала желтое как сера соединение K_2O_2 , и затем красное соединение K_2O_3 ; наконец, у рубидия после желтого кристаллического Rb_2O_2 получается черный Rb_2O_3 , который, впрочем образуется и из RbO_2 , если последний нагревать в вакууме до 600° . Интересна черная окраска этого соединения, характеризующая его, как промежуточную ступень между двумя степенями окисления

Перекиси при плавлении оказывают сильное окисляющее действие; поэтому, сплавляя с ними нерастворимые в кислотах металлы, сплавы, силициды и т. п. можно переводить последние в раствор. При прибавлении воды перекиси разлагаются, выделяя перекись водорода и кислород, например: $Me_2O_4 + 2 H_2O = 2 MeOH + H_2O_2 + O_2$, однако Na_2O_2 образует при этом также и гидрат $Na_2O_2 \cdot 8 H_2O$. На воздухе эти соединения распыляются не особенно сильно.

Гидраты окислов щелочных металлов. Получение. Гидраты окислов, отвечающие формуле $MeOH$, получают путем присоединения воды к окислам Me_2O : $Me_2O + H_2O = 2 MeOH$. Этот способ получения имеет практическое значение разве только для $LiOH$, так как остальные окислы типа Me_2O трудно доступны. Li_2O растворяется в воде медленно, остальные окислы быстро, и при чрезвычайно сильном разогревании.

Равным образом и реакция взаимодействия металлов с водой: $Me + H_2O = MeOH + H$, имеет для практического получения гидратов окислов в больших количествах лишь небольшое значение, хотя бы уже потому, что она протекает с громадным выделением энергии. Калий, рубидий и цезий при внесении их в воду, немедленно загораются, а натрий — только в том случае, если в своем движении по поверхности воды, под влиянием энергичного выделения водорода, он встречает какое-нибудь препятствие в виде трения¹⁾; только литий реагирует несколько менее бурно. В то время, когда электрохимические процессы получения едких щелочей еще не были разработаны, для получения небольших количеств химически чистых гидратов окислов щелочных металлов из металлов и воды пропускали струю водяного пара над соответствующими металлами; при этом реакция протекает вполне безопасно. Для получения менее чистого материала пользовались реакцией: $Me_2SO_4 + Ba(OH)_2 = 2 MeOH + BaSO_4$ (в особенности для $RbOH$ и $CsOH$); или чаще еще более дешевой реакцией $Me_2CO_3 + Ca(OH)_2 = 2 MeOH + CaCO_3$. Обе эти реакции являются, однако, обратными, и поэтому с их помощью нельзя получить растворы чистых гидратов окислов. Положение равновесия для реакции $K_2SO_4 + Ba(OH)_2 \rightleftharpoons 2 KOH + BaSO_4$ — таково, что наибольшие выходы KOH

¹⁾ Трудно согласиться с автором, что именно это обстоятельство является причиной вспышки при этой реакции. Естественнее подумать о недостаточной теплопроводности такого препятствия. (Прим. ред.)

получаются при наиболее низких температурах, однако КОН при этом всегда имеет примесь $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Большое практическое значение благодаря своей дешевизне имела раньше „каустификация“ карбонатов щелочных металлов известью.

На основании известных величин растворимости трудно растворимых соединений CaCO_3 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$, участвующих в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons 2\text{NaOH} + \text{CaCO}_3$, была произведена попытка вычислить константу равновесия для этой реакции, однако результаты вычислений не совпали с наблюдениями, так как здесь правильное течение главной реакции нарушается несколькими побочными реакциями; так например, приходится считаться с гидролизом растворенного CaCO_3 ; далее, диссоциация находящегося в растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$, — неполная; кроме того в осадке находятся различные двойные карбонаты кальция и натрия и т. д. Разбавление раствора способствует здесь образованию гидрата окиси щелочного металла, так как уменьшение концентрации ионов OH' в растворе обуславливает также соответственное уменьшение концентрации ионов CO_3'' . Так, в 2%-ном растворе каустифицируется более 99% соды, а в 20%-ном в гидрат окиси превращается только 91% соды.

Полученные таким образом растворы едких щелочей выпаривались в железных котлах до кристаллизации их на холоду. Растворы получавшиеся таким способом едкие щелочи часто содержали также железо, которое в них частью попадало также из приготовленной по способу Леблана соды; кроме того эти едкие щелочи, если они не были достаточно хорошо очищены, содержали также и углекислые соли. Эту последнюю примесь можно было полностью удалить путем растворения едких щелочей в спирте, в котором карбонаты не растворяются.

От всех этих недостатков свободен распространенный в настоящее время повсюду электролитический способ получения гидратов окислов щелочных металлов (едких щелочей). Этот процесс основан на электролизе водных растворов хлоридов щелочных металлов, при котором на аноде выделяется хлор, а на катоде — щелочной металл, который затем переводится водою в гидрат окиси, причем выделяется и водород. Разумеется при этом приходится принимать меры для изолирования выделяющегося хлора от гидрата окиси, так как иначе они вступили бы в реакцию взаимодействия с образованием гипохлорита. Практически это осуществляется различными способами, из которых важнейшими являются электролиз с диафрагмой, ведение процесса с колоколом и электролиз на ртутных катодах.

При диафрагменном процессе по способу завода „Электрон“ в Грясгейме: анодное и катодное пространство отделяются друг от друга диафрагмой из цемента или асбестового картона. Чтобы эта диафрагма была пористой, к цементу при его приготовлении прибавляют поваренной соли, которую из него затем удаляют растворением или же добавляют очень мелко истолченного льда, после чего цементу дают затвердеть на холоду. Все такого рода диафрагмы имеют короткий срок службы; в течение одного-двух, а самое большое трех месяцев они разрушаются от действия продуктов электролиза и должны быть возобновлены. В качестве анода, который не должен подвергаться действию хлора, лучше всего пользуются платиново-иридиевой сеткой, с 10%-ми иридия, или изготавливают анод из окиси железа, а часто также из искусственного угля; однако продукты реакции этого угля с хлором, могут, впрочем загрязнить газообразный хлор, используемый, например, для выработки белильной извести. Катоды делают из металла, допускающего выделение водорода при возможно меньшем перенапряжении и (железо, никель, обычно также и медь).

Электролиз производят в большом числе расположенных друг за другом ящиков, что допускает применение тока сравнительно более высокого напряжения, хотя падение напряжения тока в каждом ящике не превышает нескольких вольт, чаще всего работу ведут с напряжением у ванн от 3,6 до 3,7 V и при температуре в 95°.

Хорошее использование тока возможно при доведении электролиза лишь до определенной степени. Когда катодная щелочь достигнет содержания 6—7% КОН (при 12—15% KCl), то ванну разгружают и упаривают ее содержимое, причем сначала кристаллизуется щелочной хлорид, а гидрат окиси остается в маточном щелочном растворе. Дело в том, что образующийся гидрат окиси также принимает участие в проведении тока и, так как ионы OH' движутся значительно скорее, чем ионы Cl' , то они то и начинают главным образом проводить ток в конце процесса электролиза. При этом дальнейшее образование гидрата окиси прекращается и на аноде наряду или даже в место хлора начинает выделяться кислород.

Поэтому главнейшая задача рационального ведения этого процесса заключается в том, чтобы воспрепятствовать гидроксильному иону участвовать в перенесении тока. То обстоятельство, что выход гидрата окиси при электролизе хлористого калия значительно выше, чем при применении хлористого натрия, зависит от той же причины, так как ионы калия движутся в растворе довольно скоро, приблизительно с той же скоростью, как и ионы хлора, между тем как движение ионов натрия значительно медленнее. Поэтому электролитическое получение КОН выгоднее, чем получение при помощи электролиза NaOH.

Чтобы в возможной степени уменьшить затруднения, вызываемые совместным передвижением иона OH' , существует несколько способов. При желании довольствоваться получением щелочных карбонатов вместо едких щелочей, можно просто связывать получающийся гидрат окисла током углекислоты; ионы CO_3 отличаются лишь небольшой скоростью передвижения: в случае же, если требуется получение едкой щелочи, можно пользоваться „избирательной“ диафрагмой, т. е. такой, которая, пропуская ионы Cl' , преграждала бы ионам OH' доступ в анодное пространство. Однако такие диафрагмы до сих пор мало себя оправдали. Более благоприятные результаты дает процесс противотока „Гаргривса-Берда“, при котором электролит заставляют протекать с такою же скоростью, с которой происходит образование гидрата окиси, таким образом, чтобы движение гидроксильных ионов и приток электролита были бы направлены в противоположные стороны.

Так как получающийся гидрат окиси в этом случае немедленно стекает, то здесь нет необходимости в катодном пространстве, но действующая в качестве катода проволочная сетка непосредственно прислонена к диафрагме, а сток расположен сейчас же за проволочной сеткой. При этом способе диафрагма устанавливается вертикально. Однако, в некоторых отношениях представляет преимущество устанавливать ее в горизонтальном положении так, чтобы катод находился под нею, а анод — над нею. Здесь мы только упомянем о методах установок Ле-Сюера, Кармichaelя, а также Биллитера, не приводя их описания.

Особенно интересным представляется то обстоятельство, что в такого рода установках необходимость пользования диафрагмой вообще может быть устранена. Это имеет место при так называемом „способе с колоколом“. Последний в принципе можно сравнить с электролизом щелочного хлорида в U-образной трубке. В одном из ее колен, в котором находится анод, выделяется хлор и поднимается кверху, не перемешивая своим движением жидкости в другом колене; в последнем, следовательно, остается чистый гидрат окиси. Еще лучший эффект получается, если расположить U-образную трубку в лежачем положении так, чтобы катодное колено было внизу, а анодное наверху. Диффузия в этом последнем случае затрудняется еще больше, так как внизу раствор гидрата окиси непрерывно концентрируется и благодаря этому увеличивает свой удельный вес, а в верхнем колене содержание хлорида в растворе все время уменьшается. Хлор в этом случае выходит из верхнего колена.

На практике в качестве катода служит ванна; в последнюю погружен снабженный газотводной трубой колокол, внутри которого помещается анод. И здесь также используется принцип противотока, при чем раствор соли заставляют медленно протекать от анода к катоду.

Наконец, при работе по „ртутному процессу“ вообще устраняется образование в самом электролите гидроксильных ионов, так как в этом случае металл тотчас по выделении образует с ртутными катодом амальгаму. Последняя при этом не разлагается тотчас же водой, благодаря высокому перенапряжению, которое водород имеет на ртутных электродах. Тем не менее нельзя все-таки допускать слишком сильного обогащения амальгамы щелочными металлами, так как иначе в растворе произойдет выделение водорода. Поэтому концентрацию щелочного металла

в амальгаме доводят только до 0,02%, после чего последнюю переносят в чистую воду, где она разлагается, выделяя водород и образуя гидрат окиси щелочного металла; затем ртуть вновь вводят в процесс. Но для того, чтобы медленное течение этого разложения не задерживало слишком сильно всего процесса производства, амальгаму включают на практике как анод. Для этого вовсе не требуется переносить ее в другой сосуд, но поступают следующим образом.

Сосуд, в котором производится электролиз, разделен промежуточной перегородкой, не вполне доходящей до дна, на две камеры: на дне его находится ртуть, служащая жидким затвором между обеими камерами. В одну камеру вливают раствор NaCl, а в другую — воду. Анод погружается в NaCl, а катод — в воду. Ртуть благодаря этому становится „соединительным проводником“; в растворе NaCl происходит ее обогащение натрием, а в водяной камере, наоборот, натрий из образовавшейся амальгамы растворяется в воде в виде гидрата окиси (процесс Кастнера и аналогичный ему процесс Кельнера).

Свойства. Все гидраты окислов щелочных металлов имеют белый цвет; в безводном состоянии после их плавления и застывания они приобретают лучистое кристаллическое строение, непрозрачны и очень хрупки, так что их легко истолочь. Они плавятся ниже температуры красного каления, и особенно легко в том случае, если еще понизить точку их плавления путем добавления небольшого количества воды. При сильном нагревании они не теряют воды, и только (как было указано на стр. 360) у гидрата окиси лития имеется склонность к такой потере воды. Испарение их, наоборот, происходит при высоких температурах и притом тем легче, чем выше атомный вес содержащегося в них металла. Гидрат окиси рубидия уже полностью улетучивается при накаливании его пламенем бунзеновской горелки. Плотность их равняется для:

	NaOH	KOH	RbOH	CsOH
Плотность:	2,130	2,044	3,203	4,018

Гидраты окислов щелочных металлов очень гигроскопичны, гидрат окиси лития обладает этим свойством в меньшей степени. Растворение их в воде сопровождается очень сильным разогреванием, которое с одной стороны следует отнести за счет образования гидратов, а с другой — за счет их распада на ионы, который у них происходит с выделением тепла. Гидраты окислов щелочных металлов, как известно, являются самыми сильными из всех оснований и в этом отношении на первом месте стоит гидрат окиси цезия, но также и едкий литий уже в 0,128 N концентрации полностью расщепляется на ионы.

Гидраты окислов щелочных металлов образуют многочисленные, выделяющиеся особой формой кристаллов, гидраты. Так: LiOH обычно кристаллизуется с 1 молекулой H₂O, для NaOH получены между прочим гидраты с 7, 5, 4, 3½, 2 и 1 молекулами H₂O, из которых последние три стабильны при температуре, близкой к комнатной; для KOH известны гидраты с 4, 2 и 1 H₂O. Превращение из гидрата с 4 молекулами воды в гидрат с 2 молекулами происходит здесь при — 33°, а гидрат с 2 молекулами превращается в гидрат с 1 молекулой при 32,5°. Таким образом, в зависимости от того, производится ли кристаллизация выше или ниже 32,5° можно получить гидрат с 1 или 2 молекулами воды. Сообразно с этим практикой установлено, что дигидрат выкристаллизовывается в том случае, если раствор упарен до содержания менее, чем 58% KOH, в пределах 58 — 85% KOH выпадает моногидрат, а при еще более высокой концентрации — безводное едкое кали.

Растворимость этих гидратов окислов очень велика. Только гидрат окиси лития, который уже по своим свойствам близко подходит к гидрату окиси кальция, обнаруживает меньшую растворимость, растворяясь

при 10° в количестве 11%, а при 75°—до 13%; он менее растворим также и в спирте, в котором остальные гидраты окислов щелочных металлов образуют концентрированные растворы. Приведем некоторые данные о растворимости этих соединений, при чем в них не учтено присутствие гидратов окислов, находящихся в виде определенных водных гидратов в осадке. В 100 г воды растворяются:

	при 0°	50°	125°			
граммов КОН:	97	140	213			
при 0°		10°	20°	50°	80°	192°
граммов NaOH:	42	51	109	145	313	521

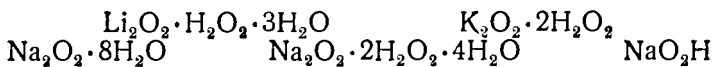
Чтобы хотя приблизительно по удельному весу растворов судить о содержании в них этих оснований, можно пользоваться следующим правилом: первые две значащие цифры вправо от запятой в числах, выражающих удельные веса, в общем соответствуют процентам основания в растворах, а именно при:

удельном весе раствора:	1,05	1,032	1,188,	1,290	1,399	1,514
%-ное содержание КОН:	5	10	20	30	40	50
при удельном весе:	1,055	1,111	1,222	1,331	1,434	1,530
%-ное содержание NaOH:	5	10	20	30	40	50

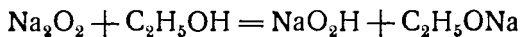
Из химических свойств гидратов окислов щелочных металлов укажем лишь на их способность оказывать в расплавленном состоянии разрушающее действие на ряд металлов, как например, на платину, вследствие чего не следует сплавлять едкие щелочи в сосудах, изготовленных из этих материалов. Эта их способность зависит от того, что образующиеся при высокой температуре незначительные количества окислов щелочных металлов на воздухе благодаря окислению переходят в перекиси и в этом виде переносят кислород на металлы. В отсутствии доступа воздуха их разъедающее действие прекращается. Металлы при этом особенно сильно подвергаются окислению в том случае если их окислы, как у платины, могут проявлять себя в качестве кислотных ангидридов. Тогда происходит образование соли с присутствующими гидратами окислов щелочных металлов. Это перенесение кислорода расплавленными едкими щелочами используется также в органической химии для реакций окисления.

Перекисные гидраты щелочных металлов. Сюда относятся две группы соединений: во-первых, продукты присоединения воды или перекиси водорода к перекисям или, соответственно, к гидратам окислов щелочных металлов; во-вторых, так называемые озонкислые соли:

Из соединений первого класса были описаны следующие:



Последнее из этих соединений можно рассматривать как кислую соль H_2O_2 . Оно получается в виде белого порошка при взбалтывании Na_2O_2 со спиртом



и отличается усиленной тенденцией энергично выделять кислород, так что при реакции разложения может быть вызвано даже появление пламени.

Остальные соединения получаются при растворении перекисей щелочных металлов в воде или при обработке их гидратов окислов перекисью водорода и последующем охлаждении или выпаривании растворов. Они белого цвета, отличаются кристаллическим строением и теряют воду в эксикаторе, не отдавая при этом H_2O_2 (сравни соответствующие соединения щелочно-земельных металлов на стр. 372). Интересно, что некоторые из них при термическом разложении образуют окрашенные в оранжевый

цвет промежуточные продукты, являющиеся аналогами соединения кальция CaO_4 (стр. 370).

Так называемые озонкислые соли, которые правильнее называть оксигидроокисями (оксигидратами окислов), имеют формулу $2\text{MeOH}\cdot\text{O}_3$ или очень к ней близкую. Они получаются при пропускании тока озона над твердыми гидратами окислов калия, рубидия или цезия. Белые гидраты окислов при этом окрашиваются током озона в цвет бихромата, однако действие озона остается поверхностным, так что КОН фиксирует только 8%, RbOH —4,9%, а CsOH —2,2% кислорода. Если эти соединения в свежеприготовленном виде подвергнуть действию воды, то этот кислород полностью выделяется уже в неактивном виде, т. е. не в виде озона. При этом в растворе не остается перекиси водорода, чем этот класс соединений существенно отличается от перекисей и гидратов перекисей. При хранении, однако, в них происходит изменение, которое совершается тем быстрее, чем выше температура. Их окраска обесцвечивается, однако они не становятся снова белыми, сохраняя желтоватый оттенок гидратов перекисей. В той мере, как исчезает эта окраска, эти вещества приобретают способность выделять при растворении в воде перекиси; при этом, следовательно, совершается переход этих веществ в класс соединений, о котором мы говорили выше.

Кислородные соединения щелочно-земельных металлов

Окислы. Достоверно известны три типа безводных окислов щелочно-земельных металлов, а именно соединения:

I. MeO (белые):	BaO	SrO	CaO	MgO	BeO
II. MeO_2 (белые):	BaO_2	SrO_2	CaO_2		
III. MeO_4 (коричневые):	BaO_4	(SrO_4)	CaO_4		

Для MgO_2 известны только производные гидраты. Недокиси (субоксиды), которые, может быть, имеют формулу Me_2O , описаны для бария и магния; есть указания на их черный цвет. Однако еще твердо не установлено, что они являются химически индивидуальными веществами.

Окиси (Моноксиды) MeO . Эти соединения получают путем термического разложения гидратов окислов, углекислых или азотнокислых солей. Их способность связывать воду, CO_2 и N_2O_5 приблизительно соответствует степени их основности. В то время как гидраты окислов и карбонаты щелочных металлов практически почти нельзя перевести в их окислы, это вполне осуществимо для щелочно-земельных металлов. Однако и здесь в некоторых случаях приходится применять очень высокие температуры. Температуры диссоциации карбонатов см. ниже. В то время как нитраты щелочных металлов при их прокаливании не переходят в окислы, давая только нитриты, а нитраты тяжелых металлов нацело превращаются при этом в окислы, не образуя нитритов, из нитратов щелочно-земельных металлов при не особенно сильном прокаливании образуется смесь окислов и нитритов, а при очень высоких температурах получают одни только окислы. При этом барий всегда обнаруживает в своем поведении наибольшее сходство со щелочными металлами, — и его углекислую соль, следовательно, труднее всего перевести в окисел; наоборот, магний (и в некоторых отношениях бериллий) отличаются от них сильнее всего. Напомним, что и при обсуждении щелочных металлов, мы отметили, что наиболее легкий член этой группы, литий обнаруживал уже значительное сходство с элементами следующей вертикальной группы периодической системы.

Также и в отношении гидролиза (которому соли щелочных металлов подвергаются в наименьшей мере, а соли тяжелых металлов в силь-

ной степени) соли щелочных земель занимают промежуточное положение. В то время как их соли с сильными кислотами еще не обнаруживают в водных растворах гидролиза или подвергаются ему лишь в незначительной степени, гидролиз при высокой температуре настолько усиливается, что им даже можно воспользоваться для получения окислов этих металлов; для этого на соли щелочно-земельных металлов при прокаливании направляют струю водяного пара, при чем выделяющаяся кислота увлекается паром и остается окисел. Этот процесс удается, конечно, лучше всего для солей тех щелочно-земельных металлов, которые отличаются наиболее слабой основностью; он действительно и применяется в широком масштабе для получения окиси магния путем переработки малоценных отходов калийной промышленности; в качестве ценного побочного продукта при этом, получается кроме того, раствор кислоты.

Наиболее распространенным методом получения окислов щелочно-земельных металлов является приготовление их из карбонатов. Температура, необходимая для получения BaO по этому способу, слишком высока; поэтому в качестве исходного материала обычно пользуются гидратом окиси бария, однако для получения CaO (жженной извести) достаточна температура несколько выше 812° (температура диссоциации извести необожженной), хотя, впрочем, можно вести этот процесс даже при более низкой температуре, если при помощи струи воздуха удалять все время образующуюся в равновесии ($CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$) углекислоту; печи для обжига извести действительно и работают таким образом. Полученная при более низкой температуре CaO имеет еще то преимущество, что она легче гасится, т. е. образует с водой гидрат окиси. Обожженная при высокой температуре известь теряет это свойство: вместе с повышением температуры обжига, она становится „пережженной намертво“. При этом замедляется также ее растворение в кислотах; однако замечательно, что термохимический эффект при растворении различных видов извести остается одним и тем же. Прокаленная BeO вообще не растворяется в кислотах, кроме горячей концентрированной серной кислоты, и в этом отношении опять обнаруживает свое близкое сходство с окисью алюминия.

С повышением температуры все эти окислы становятся кристаллическими, в то время как полученные при низкой температуре, они образуют рыхлые белые массы. „Magnesia usta“ (жженная магнезия), т. е. окись магния, получающаяся из осажденного углекислого магния, является даже чрезвычайно рыхлым порошком. Уже при нагревании ниже точек их плавления, которое происходит при очень высокой температуре, эти окислы принимают кристаллическую форму правильных кубов, так как уже и при этих условиях они обнаруживают довольно значительное давление пара. Только окись бериллия при этом принимает гексагональное строение. Однако кубическая форма не является для окислов щелочно-земельных металлов стабильной формой, так как эти кубы со временем распадаются и образуют двоякопреломляющие кристаллы. Их плотность равняется:

	BeO	MgO	CaO	SrO	BaO
Плотность	3,18	3,56	3,40	4,75	5,72

Окислы, которые еще не перешли в кристаллическое состояние, имеют значительно более низкую плотность, величина которой колеблется в зависимости от способа их получения. Кубические окислы имеют расположение атомов типа каменной соли (см. стр. 259). Длина ребер элементарных кубов равняется для:

BeO	MgO	CaO	SrO	BaO
3,796(?)	4,20	4,76	4,76	450

Окислы щелочноземельных металлов плавятся очень трудно, однако их можно все-таки расплавить в электрической дуге. Благодаря

своей тугоплавкости и инертности к химическим реактивам прокаленные окислы металлов этой группы применяются как материал для изготовления разного рода аппаратов.

Точка кипения MgO лежит при 2800° , а для CaO — около 2850° .

Излучение. Интересна способность этих окислов излучать в раскаленном состоянии очень интенсивный свет. Сильный свет, с которым сгорает магний, объясняется присутствием в его пламени дыма MgO , которая, если ее сильно накалить посторонним источником тепла, дает такой же яркий свет, как и при горении магния. Следовательно, это излучение света не зависит от самого процесса горения, а вызывается той же причиной, как и свет ауеровской горелки (см. ниже). Кусок извести, введенный в пламя гремучего газа, также издает ослепительный свет (друммондов свет), который до вытеснения его дуговыми фонарями служил в качестве источника света для проекционных аппаратов. Еще сильнее свет цирконовой горелки, в которой накаляемым телом является ZrO_2 .

Причины этих световых явлений были изучены главным образом на ауеровской горелке, сетка которой, имеющая вид чулка, содержит до 99% двуокиси тория и около 1% двуокиси церия, а также для прочности, небольшие количества BeO , Al_2O_3 и др. Световое действие ее нельзя объяснить, например, люминесценцией; оно не является также и исключительно температурным лучеиспусканием, так как и при отсутствии в сетке двуокиси церия светильный газ также сгорает полностью, обнаруживая поверхностное сгорание (см. стр. 342), однако излучение света получается в этом случае значительно более слабым, следовательно, как в присутствии, так и в отсутствии CeO_2 происходит одно и то же выделение энергии, однако сетка с одним ThO_2 , без CeO_2 , светит гораздо более тускло. С другой стороны на интенсивность свечения оказывает также значительное влияние как небольшой избыток, так и недостаток CeO_2 . Для понимания происходящих здесь явлений представляется важным, что температура сетки здесь ниже, чем температура пламени, в котором она находится, и что она достигает той же степени накаливания, как при горении, если ее нагревать горячими, однако уже сгоревшими газами. Из этого ясно, что здесь при сгорании не происходит процесса, каталитически повышающего температуры горения (Le Chatelier и Boudouard, *Compt. rend.* 126, 1861 [1898]). Наиболее вероятным представляется объяснение, заключающееся в том, что и излучение, исходящее из ауеровской сетки, имеет „избирательный“ характер и, по сравнению с свечением чистой ториевой сетки, состоит из видимых для глаза световых лучей, заключая в себе в меньшей степени инфракрасные лучи, которые мы воспринимаем как тепло. И в действительности, чисто ториевые горелки сравнительно мало излучают лучей видимой части спектра; главная часть излучаемой ими энергии приходится на тепловую область спектра. При примеси небольшого количества церия максимум излучения передвигается по направлению к синим, видимым лучам спектра. Однако чистая CeO_2 обладает значительной способностью к тепловому излучению и лишь в малой степени может излучать видимые лучи. Поэтому если в ThO_2 добавить слишком много CeO_2 , то температура накаливания вследствие излучения тепла слишком понизится, что вызовет опять таки ослабление ее светового излучения. Такое же, а иногда даже и лучшее, чем CeO_2 действие оказывают также небольшие количества окислов хрома, марганца, урана, платины и т. д.; можно также и двуокись тория заменить окисью магния, но получаемые из этих материалов сетки менее прочны, чем сетка из смеси двуокисей тория и церия.

Перекиси MeO_2 . Способность образовывать устойчивые при нагревании перекиси является тем более ясно выраженной, чем металл — положительнее. Поэтому из щелочных металлов в незначительной степени ею обладает только литий, а из щелочноземельных она наблюдается лучше всего у бария, и отсутствует уже у бериллия. Перекисные соединения магния существуют только в форме гидратов (относительно гидратов перекисей стр. 372), у кальция можно еще получить в устойчивом виде безводную CaO_2 путем отнятия воды от гидрата, однако сама собой она не образуется из CaO и кислорода даже при давлении в 190 атм. Однако, полученная путем обезвоживания она, вследствие замедления реакции разложения, — устойчива до 200° . SrO_2 уже легче получается синтетически, она образуется из SrO и кислорода при 400° под давлением около 90 атм. (Fischer и Plotze, *Z. anorg. Chem.* 75, 30 [1912]); наконец BaO_2 легко получается из BaO и кислорода.

Перекись бария легко образуется согласно обратимой реакции $\text{BaO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{BaO}_2$, однако только в присутствии некоторого количества водяных паров.

При температуре	525	670	735	775	790°
ее упругость диссоциации равняется:	20	80	260	510	670 мм,

поэтому она на воздухе (парциальное давление $\text{O}_2 = \text{ок. } 1/5 \text{ атм.}$) образуется приблизительно до 700° , а выше этой температуры разлагается. Этим свойством перекиси бария некоторое время пользовались для получения кислорода из воздуха, подвергая BaO попеременно действию более высокой и низкой температур (или давлений) и насыщая ее после выделения кислорода каждый раз воздухом. Для практического осуществления этого процесса необходимо придать этому соединению строение пористого вещества, приготовление которого несколько затрудняется тем, что BaO_2 плавится легче, чем BaO . Перекись бария образует белый, похожий на магнезию порошок. В химическом отношении она действует как сильное окисляющее средство, если ее нагревать с окисляющимися веществами. В водных растворах она реагирует как смесь гидрата окиси бария и перекиси водорода, которая ведь и получается при помощи BaO_2 (стр. 355) Относительно гидратов BaO_2 см. стр. 372.

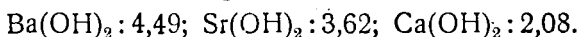
Перекиси MeO_4 . Перекисные гидраты, например $\text{BaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ отличаются свойством принимать желтую окраску, которую они затем могут снова терять. Такие окрашенные соединения лучше получаются при непродолжительном нагревании диоксигидратов с 30%-ной перекисью водорода, при чем соответствующее соединение кальция является наиболее устойчивым, а бариевое также еще может быть получено. Эти вещества, имеющие цвет гороха, можно при 130° обезводить и затем нагревать до 270° , причем они не изменяют своей окраски. Траубе и Шульц (Ber. 54, 1626 [1921]) нашли, что эти вещества, пока они сохраняют свой желтый цвет, отдают при растворении в воде содержащийся в них кислород в неактивной газообразной форме, в то время как белые соединения могут выделить только H_2O_2 ; их следует рассматривать как соединения весьма близкие к четырехокисям щелочных металлов (стр. 361) и приписать им формулу $\text{MeO}_2 \cdot \text{O}_2$. Соответствующее соединение кальция содержит, однако, явмаксимально 8,7% этого вещества в чистом виде, а остальная часть его является обыкновенной перекисью. Неустойчивое соединение бария, которое получается при стоянии $\text{BaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$, разлагается уже при $50\text{--}60^\circ$, однако содержит высший окисел не в меньшем количестве, чем соответствующая соль кальция. То обстоятельство, что здесь не удается получить продуктов с большим содержанием высшего окисла, обусловливается разлагающим действием на них воды при их приготовлении. Коричневые продукты получают из гидратов перекисей также и при обыкновенной температуре при действии на них ультрафиолетового света.

Гидраты окислов. Гидраты окислов формулы $\text{Me}(\text{OH})_2$. Гидраты окислов щелочноземельных металлов получают либо осаждением растворов их солей растворами, содержащими ионы OH' , либо при действии на их окислы воды. Достаточно концентрированные растворы NaOH и KOH осаждают любое из этих соединений, аммиак же переводит в осадок только наиболее труднорастворимые, т. е. гидраты окиси магнезия и бериллия, хотя первый из них выпадает не полностью, так как концентрация OH' -ионов в одном аммиаке недостаточна для его полного осаждения. Хотя, согласно реакции $\text{MgCl}_2 + 2\text{NH}_4 \cdot \text{OH} = \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ и образуется гидрат окиси, однако присутствующие при этом одновременно в растворе ионы NH_4' имеют настолько сильную склонность соединяться с ионами OH' , что

в произведении растворимости $\frac{[Mg^{2+}] \cdot [OH']^2}{[Mg(OH)_2]} = K$, число OH' -ионов уменьшается; поэтому ионы OH' частично должны вновь пополняться путем растворения выпавшего уже в осадок $Mg(OH)_2$. Если же с самого начала добавить в раствор соли аммония, то и совсем не происходит осаждения $Mg(OH)_2$ при действии аммиака.

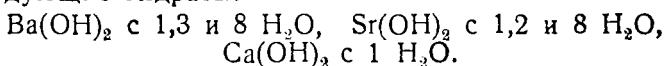
Образование гидрата окиси из окисла и воды протекает тем энергичнее, чем выше будет атомный вес щелочноземельного металла. В то время как для берилля оно происходит лишь в едва заметной степени, для MgO даже при простом увлажнении ее водой уже происходит разогревание. Это—при условии, что MgO была получена при не слишком высокой температуре, т. е., например, путем нагревания углекислой соли, а не путем разложения азотнокислого магния, которое происходит только при температуре каления. Такая подвергнутая нагреванию до высокой температуры MgO хотя еще и реагирует с водой, но—гораздо медленнее; при этом она „гидравлически“ затвердевает, образуя очень твердую, похожую на мрамор массу. Если же MgO подвергалась долгое время прокаливанию при температуре белого каления, то она получается „намертво обожженной“ и уже больше не реагирует с водой. — Подобным же образом можно, как известно, „намертво обжечь“ и известь; обожженная же при низкой температуре, известь реагирует с водой еще энергичнее чем MgO , при чем „гашение“ ее сопровождается шипением и выделением пара, и в результате образуется нежный белый порошок. Скорость гашения извести сильно понижается, если в ней имеются примеси; на нее оказывают большое влияние также и вещества, растворенные в той воде, которой производится гашение.

Энергия присоединения воды еще повышается, если мы перейдем к окислам стронция и бария. Эти последние представляют собой также белый порошок. Их плотность равняется:



Способность окислов отдавать воду конечно соответствует их способности ее присоединять. $Mg(OH)_2$ довольно легко обезвоживается, хотя еще не разлагается при нагревании до 100° ; $Ca(OH)_2$ при 450° обнаруживает давление водяного пара в 760 мм, а у $Sr(OH)_2$ это давление еще не достигается даже при 700° .

Трудно растворимые окислы (Be и Mg) выпадают из раствора в аморфном виде, более легко растворимые—в кристаллическом виде. $Be(OH)_2$ образует студень, сильно напонирующий по своим свойствам $Al(OH)_3$ прежде всего по своей способности отдавать воду, „стареть“ и обнаруживать различную растворимость в зависимости от его предварительной обработки (ср. $Al(OH)_3$, стр. 386). $Mg(OH)_2$ при выпадении в осадок образует слизистые хлопья. В этих случаях определение содержания воды в этих осадках не имеет значения, так как оно сильно колеблется. Иначе обстоит дело с кристаллизованными гидратами окислов; среди них известны следующие гидраты:



Для гидратов окислов бария и стронция обычной формой является октогидрат, кальций же образует только моногидрат. Их растворимости различаются тем, что для октогидратов, а также для средних гидратов она возрастает с температурой, в то время как для моногидратов и безводных гидратов окислов она с температурой уменьшается. Поэтому гидраты окислов бария и стронция лучше растворяются в горячей воде,

чем в холодной, а гидраты окислов кальция и магния — наоборот, растворяются лучше в холодной, чем в горячей. Так, 100 частей раствора содержат при

Температуре:	0	30	50	70	80°
Частей BaO:	1,5	5,0	11,75	31,9	90,77
П и температуре:	0	50	75	90	100°
Частей SrO:	0,35	2,13	5,29	11,95	19,34
При температуре:	15	40	70	80°	
Частей H ₂ O, кот. раств. 1 ч. CaO:	7/6	9/2	13/30	14/82	

Растворимость Mg(OH) при 10° достигает только 3,5 · 10⁻⁴, а при 29° она достигает 2,3 · 10⁻⁴ молей в литре.

Из этих данных видно, что растворимость в общем убывает от гидрата окисла бария к магнию; если для Be(OH)₂ еще наблюдается заметная растворимость, то это происходит от того, что он образует коллоидный раствор. Во всяком случае его растворимость в 50—100 раз меньше растворимости Mg(OH)₂ (см. таблицу на стр. 382).

Гидраты окислов бария и стронция поэтому можно перекристаллизовывать из горячей воды, чего нельзя делать для гидрата окиси кальция. Замечательно очень значительное увеличение растворимости Ba(OH)₂ с температурой. Октогидраты получаются в виде довольно больших прозрачных светлых кристаллов; Ca(OH)₂ · H₂O также можно получить в кристаллическом состоянии, однако образуемые им шестигранные столбики остаются мелкими.

Все три гидрата окислов в безводном состоянии растворяются в воде с выделением тепла, так как они, присоединяя последнюю, образуют гидраты; при растворении же октогидратов происходит охлаждение, в виду того, что при этом уже не выделяется теплота реакции. Гидрат окиси бария при 80° плавится в своей кристаллизационной воде и при этой температуре обнаруживает упругость водяного пара равную около 250 мм; гидрат окиси стронция при 100° полностью теряет воду, а моногидрат окиси кальция — уже при 70°.

В химическом отношении прежде всего следует отметить сильно основной характер этих гидратов окислов. Мы уже упоминали: что последний сильнее всего выражен у Ba(OH)₂.

Гидраты перекисей. Гидраты перекисей щелочноземельных металлов получаются из их гидратов окисей и из перекиси водорода, или при обменном разложении солей этих металлов с раствором Na₂O₂, или, наконец, при осаждении растворов солей щелочноземельных металлов, содержащих H₂O₂, путем добавления к ним аммиака. (Riesenfeld и Nottebohm, Z. anorg. Chem. 89, 405 [1914]). Следует различать два типа этих соединений:

1. Содержащие воду перекиси, MeO₂ · xH₂O. Эти соединения чаще всего содержат восемь молекул H₂O; они образуют чешуйки с перламутровым блеском, при осторожном нагревании теряют воду, не подвергаясь значительному разложению и растворяются несколько труднее, чем гидраты окислов.

2. Перекиси, содержащие перекись водорода, MeO₂ · xH₂O₂. Эти соединения в большинстве случаев содержат две молекулы H₂O₂, для бария известно также соединение с 1 H₂O₂. Они получают преимущественно на холоду, а также при действии крепкой перекиси водорода. При попытке приготовить такие соединения для стронция или кальция при нагревании получают безводные и не содержащие перекиси водорода SrO₂ или CaO₂. Об их термическом разложении см. окислы типа MeO₂ (стр. 370).

Гидрат перекиси бериллия получен не был, а для магния гидраты перекиси не получены во вполне чистом виде. Из других металлов аналогичные соединения образуют цинк, кадмий и медь.

Кислородные соединения металлов, находящихся в ряду напряжений от алюминия до меди; их производные от одно до четырехвалентной степени окисления этих металлов¹⁾

ОКСИЛЫ

Ряд напряжений (стр. 112) не дает возможности точно классифицировать кислородные соединения; это зависит от того, что сродство элементов к электрическому заряду изменяется не вполне параллельно их сродству к кислороду. Отчасти это вызывается и тем, что изменение формы, которое претерпевают металлы при переходе их, с одной стороны, в ионы, а с другой — в окислы (при чем в первом случае происходит разъединение до состояния растворенного иона, а во втором — конденсация в твердый окисел), вызывает различное изменение энергии, а отчасти, быть может, и от ряда других причин, подробное обсуждение которых завело бы нас слишком далеко. В следующей таблице приведены теплоты образования в калориях на 1 атом кислорода, выделяющихся при соединении его с эквивалентными количествами рассматриваемых элементов с образованием наиболее обычных окислов. Для сравнения даются также и теплоты образования соединений серы, из которых видно, что их изменения не согласуются вполне точно ни с рядом напряжений, ни с теплотами образования кислородных соединений.

	O	S		O	S		O	S
Y	158	—	B	90,9	12,6	H	58,1	—
La	148,2	—	Mn	90,0	45,6	Sb	55,6	11,5
Mg	155,5	79,4	Zn	84,8	43,0	As	59,1	—
Li	145	—	P	73,1	—	Pb	50,8	20,3
Ca	145	164,3	Sn	70,6	—	Bi	46,4	—
Sr	131,2	99,3	C	68,2	—	Cu	43,8	21,7
Al	128,6	42,0	Cd	66,3	34,4	Th	42,8	20,3
Na	109	89,3	Fe	65,9	24,0	S	34,6	—
K	98,2	103,5	W	65,7	—	Hg	21,5	10,6
Rb	95,5	—	Co	64,5	21,0	Ag	7,0	3,0
Si	90,9	5,2	Ni	61,5	19,5			

Можно, однако, заметить, что элементы, стоящие в середине ряда напряжений, занимают приблизительно срединное положение также и в этой таблице, хотя в отношении друг к другу они и стоят в иной последовательности; свойства гидратов окислов изменяются даже в несколько большем соответствии с рядом напряжений, чем свойства окислов.

Здесь мы обсудим следующие окислы:

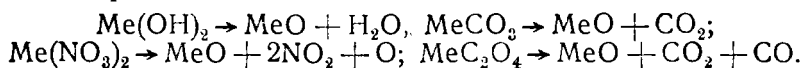
		Ti ₂ O				Cu ₂ O				
Al ₂ O ₃	Ca ₂ O ₃	InO	Ti ₂ O ₃	ZnO	CdO	CuO	PbO	FeO	MnO	
		In ₂ O ₃					Pb ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Mn ₂ O	
							Pb ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄	Mn ₃ O ₃	
		NiO	GeO	SnO	VO		PbO ₂		MnO ₄	
		Ni ₂ O ₃	Co ₂ O ₃		V ₂ O ₃	Mo ₂ O ₃			Cr ₂ O ₃	
		Ni ₃ O ₄	Co ₃ O ₄		VO ₂	MoO ₂	WO ₂	UO ₂	CrO ₃	

Об окислах редкоземельных металлов и относительно диоксидов Zr, Th, Ge, Sn — см. ниже; о высших окислах металлов с ясно выраженным кислотообразующим характером см. стр. 400.

¹⁾ О кислородных соединениях более высоких степеней окисления, которые проявляют ясно выраженный характер ангидридов кислот, или же кислот, см. стр. 400.

Получение и области существования окислов. Металлические окислы этой группы получают:

- 1) окислением металла или его низших окислов;
- 2) восстановлением высших окислов водородом, окисью углерода и т. д.;
- 3) термическим расщеплением производных этих окислов: карбонатов, нитратов или оксалатов:



Получение посредством окисления металла легче всего удается для таких окислов, которые являются производными легко летучих металлов, следовательно, для цинка, кадмия, индия и таллия. Их пары, вследствие мельчайшего раздробления в них металла, настолько подвержены окислению воздухом, что оно происходит с образованием пламени (горение). Цинк горит на воздухе зеленовато-синим пламенем, кадмий — тускло-красным, индий — индигово-синим, а таллий — зеленым, причем все они при сгорании переходят в высшие окислы, которые соответственно их образованию получают в очень мелкоизмельченном состоянии. В особенности окись цинка получается в виде очень рыхлого порошка (*lana philosophica, flores zinci*); для его получения нет необходимости употреблять цинк в чистом виде; так, при нагревании цинковых руд антрацитом образующийся при этом металлический цинк испаряется и тотчас же сгорает на воздухе в окись цинка.

Также и другие металлы, если они находятся в состоянии мелкого раздробления, могут в заметной степени обнаруживать явление горения, так, например, кобальт сгорает красным пламенем, железо, в особенности в чистом кислороде — белым пламенем, однако окисление здесь чаще всего происходит только на поверхности жидкого или даже твердого металла, так что собственно пламени, которое ведь характеризуется непрерывным удалением газообразных продуктов горения, здесь в большинстве случаев не наблюдается. Характерным является полный переход меди в CuO , который происходит совершенно спокойно при температуре много ниже калильного жара. Собственно говоря, все эти процессы окисления должны были бы происходить уже при комнатной температуре, так как данные окислы являются сильно экзотермическими соединениями. Однако этому отчасти препятствует образующаяся на поверхности металлов, уже при обыкновенной температуре, защитная оболочка из окислов, но главным образом эта реакция при этих условиях не протекает вследствие некоторого замедляющего действия, оказываемого на нее самими металлами, которое особенно ясно обнаруживается, если поверхность их гладко отполирована. Так, отполированные никкель, алюминий и хром долгое время сохраняют свою поверхность блестящей, и проникновение окислительного процесса в более глубокие слои вообще при обыкновенной температуре не происходит. Обновление поверхности легче всего можно произвести у расплавленных металлов; так, например, для получения свинцового глета (массикот), удаляют образовавшийся окисел, отцарапывая пленку, образовавшуюся на поверхности свинца при продувании через расплавленный свинец воздуха. Равным образом и CrO (закись хрома) получается путем окисления воздухом жидкой хромовой амальгамы. — Если же поверхность металла — шероховатая, то окисление его происходит даже в твердом состоянии, и притом тем энергичнее, чем больше развита поверхность. Очень тонко раздробленные металлы так энергично окисляются на воздухе, что они при этом разогреваются иногда до температуры каления. Такие „пирофорические“ металлы получают, например, при восстановлении

полученных при низкой температуре окислов (из щавелевокислых солей) в струе воздуха. Пирофорическими свойствами могут также отличаться и низшие окислы, как, например, полученные восстановлением в струе водорода FeO , V_2O_3 , InO , а также закись хрома CrO , полученная окислением хромовой амальгамы и др. При их накаливании или даже при простом лежании на воздухе они переходят в высшие окислы.

Если металл способен образовать несколько окислов, то образование при данной температуре того или другого из них зависит от давления кислорода проявляющегося в этих окислах. Так, например, на свободном воздухе, т. е. при парциальном давлении O_2 приблизительно равном $\frac{1}{5}$ атм. выше 550° устойчивым является только наиболее низкий из окислов свинца PbO , в то время как между 450 и 550° образуется главным образом, Pb_2O_3 , а между 350 и 450° — Pb_3O_4 , независимо от того, будут ли до этой температуры доведены PbO или PbO_2 . Остающуюся еще при этом закись свинца PbO можно извлечь уксусной кислотой или щелочным раствором ацетата. При еще более низких температурах стабильной формой является PbO_2 ; однако, в то время как образование и разложение Pb_3O_4 является и на практике процессом обратимым, PbO_2 , наоборот, не может быть получена при низких температурах из низших окислов Pb . Реакции твердых окислов с газами вообще нередко являются в этих случаях сильно замедленными, так что, например, поглощение CO_2 или совсем не происходит или происходит в крайне незначительной степени (для PbO). Поэтому осторожным обезвоживанием гидратов окислов или нагреванием углекислых солей также можно получать окислы, которые при температуре их получения на воздухе должны были бы, собственно, уже переходить в высшие степени окисления. $\text{Mn}(\text{OH})_2$, например, образует и на воздухе при такой обработке MnO , хотя собственно область существования последнего, соответственно давлению кислорода, отвечающему его образованию, лежит только при температуре белого каления; поэтому его можно также получить путем нагревания Mn_2O_4 . Этот последний окисел является в свою очередь устойчивой формой при температуре пламени бунзеновской горелки, и при весовом анализе марганца действительно учитывают это обстоятельство: какой бы окисел марганца не находился в распоряжении аналитика, более высокий или более низкий, чем Mn_2O_3 , — они все при прокаливании на воздухе переходят в Mn_2O_3 . Если, однако, повысить (парциальное) давление кислорода, т. е., например, вести работу в чистом кислороде, то при тех температурах, при которых на воздухе еще образуется Mn_2O_3 , будет уже получаться при изменившихся условиях более высокий окисел Mn_2O_7 ; равным образом тот же окисел получается и при недостаточно сильном прокаливании MnO_2 . Если мы будем получать MnO_2 при температурах, при которых давление кислорода в этом окисле остается ниже атмосферного давления (парциального давления кислорода), то, он конечно окажется в этих условиях устойчивым; так, например, при длительном нагревании $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ до 190° эта соль переходит в MnO_2 , которая при этих условиях дальше уже не разлагается. При невысоких температурах удается даже из низших окислов получать на воздухе MnO_2 , в том случае, если эти окислы, в свою очередь, находятся в состоянии очень тонкого измельчения, близкого к пирофорическому состоянию; для MnO , например, это достигается нагреванием щавелевокислой соли, которая на воздухе затем претерпевает дальнейшее быстрое окисление.

Аналогичные условия мы встречаем и у кобальта; его азотнокислая соль переходит при умеренном нагревании в окисел Co_2O_3 , который, однако, равно как и низший окисел CoO , превращается при температуре пламени бунзеновской горелки в Co_3O_4 . Последний окисел при более

высокой температуре (на воздухе при 905°), разлагается с образованием CoO . Так как область существования Co_3O_4 менее обширна, чем область существования Mn_3O_4 , то с ним необходимо гораздо осторожнее обращаться при аналитической работе; здесь надо тщательно следить за температурой прокаливания. Легче, чем высшие окислы кобальта, разлагаются соответствующие окислы никкеля; хотя при осторожном разложении нитрата никкеля еще удастся получить Ni_2O_3 , но этот окисел легко отдает свой кислород и разлагается, переходя через стадию окисления Ni_3O_4 , устойчивую приблизительно только до 240° и получаемую также нагреванием никкеля с перекисью натрия. Тем не менее полученный путем прокаливания окисел NiO (закись никкеля), в виде которого определяют в весовом анализе никкель, легко удерживает некоторый избыток кислорода, который он, при более сильном прокаливании выделяется обратно. Перевести NiO путем прокаливания его на воздухе в Ni_2O_3 невозможно, между тем как для CoO и MnO это удается весьма легко. Для железа температура разложения Fe_2O_3 лежит настолько высоко, что она не может быть достигнута при обычных средствах накаливания. Здесь оба окисла как FeO , так и Fe_3O_4 , при нагревании в пределах чрезвычайно широкой области температуры переходят в Fe_2O_3 . Даже при окислении на воздухе находящейся в состоянии очень сильного измельчения закиси железа FeO (полученной восстановлением Fe_2O_3 водородом) получается Fe_2O_3 , а не Fe_3O_4 . У ванадия его пятиокись переходит при 1750° в трехокись; Te_2O_3 при 600° гладко превращается в TiO , а трехокись хрома уже при температуре немного выше 200° переходит в Cr_2O_3 и т. д.

Наконец для меди также были произведены измерения давления кислорода ее высшего окисла; это давление для CuO при 1000° имеет величину 118 мм, а при 1070° 458 мм. При распадении CuO , получается впрочем, не чистая Cu_2O , не образуются твердые растворы обоих окислов друг в друге, что доказывается тем, что давление кислорода при распадении понижается постепенно, а не в виде скачка после достижения состава Cu_2O . Подобные твердые растворы образуются, повидимому, и между окислами железа: железная окалина только случайно может иметь состав Fe_3O_4 .

Термический распад окислов металлов этой группы с выделением металла происходит только при чрезвычайно высоких температурах. Сравнительно легче всего разлагается Cu_2O , давление кислорода, в которой достигает его парциального давления в атмосфере при 1935° абсолютной шкалы. В окиси цинка это давление кислорода достигается, как показывают теоретические соображения, только при необычайно высокой температуре в 3817° . Для большинства окислов этой группы температура их диссоциации в точности еще не определена. Во всяком случае, в этом отношении они занимают промежуточное место между легко разлагающимися окислами благородных металлов и окислами щелочных и щелочноземельных металлов, распадающихся еще труднее.

Недавно Велер и Балъц (Z. Elektroch. 27, 406 [1921]) произвели определение давления кислорода для некоторых очень трудно диссоциирующих окислов, исходя из уравнения равновесия между металлами (Me) и водяным паром: $\text{Me} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MeO} + \text{H}_2$. Давление кислорода оказалось очень незначительным (см. таб. стр. 377).

Значительный интерес представляет здесь близость между собой давлений кислорода для Cu_2O и CuO , с одной стороны, и для SnO и SnO_2 — с другой. Благодаря этому при окислении меди образуется наряду с CuO частью также непосредственно и Cu_2O , а при окислении олова даже почти исключительно SnO_2 .

	Температура	Давление O ₂ в мм
1. a) Fe ₂ O ₃	427°	2,241 · 10 ⁻²⁶
b) Fe ₃ O ₄	725	4,25 · 10 ⁻¹⁷
c) FeO	950	1,49 · 10 ⁻¹¹
	750	1,602 · 10 ⁻¹⁷
	990	1,98 · 10 ⁻¹²
2. a) Co ₃ O ₄	450	3,160 · 10 ⁻²⁵
b) CoO	450	4,574 · 10 ⁻²⁶
3. NiO	450	5,141 · 10 ⁻²⁶
4. a) CuO	450	1,963 · 10 ⁻²⁵
b) Cu ₂ O	450	7,561 · 10 ⁻²⁶
5. Mn ₂ O ₄	450	2,941 · 10 ⁻²⁵
6. a) SnO ₂	800	2,107 · 10 ⁻¹³
b) SnO	800	6,771 · 10 ⁻¹⁴
7. a) WO ₃	800	1,54 · 10 ⁻¹³
b) W ₂ O ₅	800	1,555 · 10 ⁻¹⁴
c) WO ₂	800	1,693 · 10 ⁻¹⁶
	1000	4,91 · 10 ⁻¹²

На процесс восстановления окислов до низших степеней окисления или даже до металла оказывает благоприятное действие добавление веществ привлекающих кислород; в этом случае этот процесс может происходить даже при очень низких температурах. Добавление угля почти всегда вызывает восстановление окисла до металла, хотя описаны также случаи, когда при нагревании высших окислов с углем получались низшие окислы. Так, Cr₂O₃ получается при совместном прокаливании щелочного хромата с крахмалом. Большею частью в качестве восстанавливающего вещества применяют окись углерода или водород (для этого, между прочим, пользуются и водородом, получающимся при разложении NH₃ при высокой температуре), или же обоими этими веществами вместе (водяной газ). Положение равновесных состояний между окисью углерода и различными степенями окисления данного металла представляет особый интерес для точного изучения доменного процесса (стр. 157). Разумеется, и в этом случае можно, применяя различные температуры, получать различные продукты. Низшие окислы при этом образуются в том случае, если работа ведется при низких температурах, а также, разумеется, в тех случаях, когда только эти низшие окислы и могут существовать при данной температуре. В некоторых случаях такой способ получения низших окислов является даже наиболее удобным (например для VO, V₂O₃, NiO, MoO₂, WO₂, UO₂, и в особенности для таких окислов, дальнейшее восстановление которых до металла происходит лишь с трудом). Образование металла при действии водорода происходит, однако, даже у кобальта уже ниже 200°, у окиси свинца даже ниже 100°, у кадмия — приблизительно при 290°, у меди — при 150° и у цинка — около 450°; соответствующее восстановление при посредстве СО происходит при еще более низких температурах. Было бы, однако, неправильным вообще указывать минимальные температуры, при которых начинается восстановление этих окислов до металлов, так как в большинстве случаев эта реакция должна была бы протекать сама собою уже при низких температурах, и только благодаря задержке происходит так медленно, что при обычной температуре его нельзя заметить.

Реакции $Me + H_2O \rightleftharpoons MeO + H_2$ для металлов этой группы, как известно, обратимы, и, подобно тому, как мы в водороде имеем средство восстанавливать окислы до металлов, так и вода (в виде пара) представляет средство для получения окислов из металлов; первый из этих процессов преимущественно протекает при низкой температуре, а второй — при вы-

сокой. Наиболее известный пример такого процесса представляет взаимодействие железа с водяным паром. Средний окисел железа Fe_2O_4 (магнитный железняк, окалина), вообще получающийся лишь с трудом, может быть очень легко получен при обработке раскаленного докрасна железа водяным паром. При такой же обработке кобальта получается, однако, только CoO .

Приведем только один пример образования низшего окисла при восстановлении высшего окисла аммиаком, а именно получение Cr_2O_3 из бихромата аммония. Если до этой соли коснуться в каком-нибудь ее месте раскаленной иглой, то в этом месте начинается накаливание, которое, сопровождаясь значительным вспучиванием соли, распространяется само собой на всю ее массу. При этом происходит восстановление содержащегося в этой соли CrO_3 при действии на него NH_3 , также входящего в состав бихромата аммония.

Получение окислов путем обезвоживания гидратов окислов в общем удается тем легче, чем более благородным будет входящий в состав окисла металл. Мы уже видели, что эта реакция представляется для гидратов окислов щелочных металлов практически неосуществимой, а для щелочноземельных металлов, она удается только при высоких температурах; между тем, для благородных металлов, как будет сказано дальше, гидраты окислов переходят с отщеплением воды, в окислы уже при комнатной температуре. Обсуждаемая нами сейчас группа металлов, занимающая среднее положение, обнаруживает средние свойства и в отношении легкости отщепления воды гидратами. Гидраты окислов алюминия, цинка и т. д. теряют воду полностью только при температуре в несколько сот градусов, а некоторые другие переходят в окислы уже при температуре кипения воды. Легче всего это происходит для меди, которая в одновалентном состоянии настолько же мало способна образовывать гидрат окисла, как и благородные металлы. Закись меди получается при осаждении растворов солей одновалентной меди едким натром или при обработке щелочных растворов окисных солей меди (Фелингов раствор) восстановителями (гидроксиламином, тростниковым сахаром). При этом на холоду выпадает желтый осадок, который при нагревании изменяет свой цвет на красноватый и тогда состоит из кристаллической Cu_2O . Но и желтый осадок не представляет собой CuOH , отличаясь от красноватого осадка только своей структурой; считают, что Cu_2O находится в этом осадке в коллоидном состоянии. Несколько труднее — получить окись меди из ее гидрата. Голубой, слизистый осадок гидрата окиси меди только при нагревании теряет воду и переходит в черный, тяжелый порошок окиси. Аналогично ведут себя в их низших степенях окисления также сравнительно благородные металлы: таллий, свинец и олово: Tl(OH)_3 при кипячении с водой полностью теряет воду; Sn(OH)_2 , белый осадок, уже при кипячении с водой переходит в красный (до коричнево-черного цвета) осадок SnO , а Pb(OH)_2 (также белого цвета) и совсем не образуется при вливании концентрированного едкого натра в раствор соли свинца, но при этом сразу выпадает желтый до красноватого цвета безводный окисел. Наконец, следует упомянуть о том, что PbO_2 , повидимому, совершенно не образует гидратов; некоторое содержание в ней воды зависит от ее коллоидного характера; вода здесь связана путем адсорбции. Поэтому PbO_2 образуется во всех тех случаях, где можно было бы ожидать образования гидрата четырехвалентного Pb , например при гидролизе солей четырехвалентного свинца; в частности PbO_2 образуется при окислении закисных солей свинца в щелочном растворе, следовательно, при прибавлении, например, гипохлорита или гипобромита к раствору закисной соли свинца. Известно далее явление образования PbO_2 на аноде при

электролизе в сернокислом растворе; этот процесс характеризует реакцию, происходящую в свинцовом аккумуляторе. Наконец, PbO_2 получается при обработке азотной кислотой какого-нибудь соединения среднего окисла свинца, например, сурика, Pb_3O_4 , т. е. $2PbO \cdot PbO_2$; при этом азотная кислота переводит часть этого соединения, состоящую из низшего окисла свинца, в растворимый нитрат свинца, оставляя окисел PbO_2 нерастворенным. Поэтому свинцовый сурик при обливании его азотной кислотой окрашивается в черно-бурый цвет и нерастворенный его остаток состоит из чистой двуокиси свинца PbO_2 .

Физические свойства окислов. Физические свойства одного и того же окисла бывают, в зависимости от способа его получения, очень различными, в особенности в отношении окраски, формы и плотности. Если окислы были получены при низкой температуре и не из растворов, то они являются большею частью по внешнему виду не кристаллическими, так как у отдельных составляющих их частичек не было при их образовании достаточной подвижности в пространстве, необходимой для образования кристаллов. „Газовоколлоидные“ окислы также не располагают возможностями, способствующими правильному размещению атомов в кристаллической решетке (см. стр. 76 и 100); эти дымообразные окислы, образующиеся при горении металлов в парообразном состоянии (Zn , Cd), состоят из мельчайших, но однако уже твердых частичек, которые затем уже не могут сгруппировываться в микроскопические кристаллы. Наоборот, выпавшие из растворов окислы (Cu_2O , SnO) часто бывают кристаллическими и благодаря этому имеют также более значительный удельный вес. На окиси свинца очень наглядно обнаруживается, каким образом способ получения оказывает влияние на форму. Этот окисел получается в желтой ромбической и в красной тетрагональной модификациях, которые имеют совершенно различные рентгенодиаграммы и, следовательно, отличаются друг от друга не одной только величиной составляющих их частичек. Желтая модификация получается всегда в тех случаях, когда окисел образуется из единичных атомов свинца, например, при окислении паров свинца. Для образования красной модификации необходимо, чтобы предварительно образовалось какое-нибудь другое твердое соединение свинца, например, гидрат окисла $3PbO \cdot H_2O$, которое затем, будучи обезвожено, переходит в эту красную модификацию; последняя получается также при термическом разложении карбоната свинца. Так как она образуется из полимеризованных солей свинца, то ее молекулы также очевидно полимеризованы. При нагревании она при температуре около 600° переходит в желтую модификацию, а при обыкновенной температуре желтая модификация также очень устойчива, хотя стабильной формой и является красная форма. Однако топомимические условия (образование на твердом теле) затрудняют превращение желтой промежуточной формы.

Аморфные окислы металлов можно перевести в кристаллические и в том случае, если их удастся расплавить. Этим методом пользуются, например, при приготовлении кристаллической окиси алюминия, которая благодаря ее очень большой твердости (9 по шкале Моса) применяется для шлифования; встречающаяся в природе окись алюминия образует наждак (содержит железо), очень чистая природная окись алюминия называется корундом, при незначительной примеси окиси хрома она представляет собой драгоценный камень рубин; в виде сапфира она содержит титан и немного окиси железа. Эти драгоценные камни можно изготовить искусственно. Для этого необходимо расплавленную окись алюминия с содержанием 0,2—0,3% Cr_2O_3 или соответственно с содержанием 0,1—1,2% титана и с небольшим содержанием железа по каплям выливать на Al_2O_3 , на котором они затем застывают в виде

кристаллов, так что даже внешне становится заметной их кристаллическая форма (гексагонально-призматические двойники). Также и по способу Гольдшмита (алюминотермическому) получается кристаллизованная окись алюминия, однако она образуется при этом в виде массы, имеющей листоватое строение и не поддающейся шлифовке. Окисел свинца, PbO , свинцовый глет (массикот, литаргирум), представляющий собой наиболее легко плавящийся окисел этого ряда, легко кристаллизуется из расплавленной массы. Также и сурик (Pb_3O_4) может быть получен в виде кристаллического порошка.

Однако нередко можно „минерализовать“ аморфные формы окислов и не прибегая к их предварительному плавлению. Это удается уже при простом их сильном прокаливании, причем здесь, конечно, играет роль происходящее при этом некоторое их испарение; еще лучше можно достигнуть того же самого при их сплавлении с безводным хлористым магнием или с бурой, при котором они растворяются в расплавленной массе, а также при промежуточном переведении их в газообразное соединение, которое затем вновь разлагается. Если, например, некоторые окислы подвергнуть прокаливанию с нашатырем, то они осаждаются на более холодных частях сосуда в минерализованном виде; Fe_2O_3 минерализуется при 600° ; при этом, быть может, промежуточно образуются хлориды, которые затем под влиянием гидролиза или другим путем обратно переходят в окислы. Так, например, кристаллическая окись цинка получается при нагревании хлористого цинка в водяном паре. Еще более сильным минерализующим действием, сравнительно с хлоридами, отличаются фториды. Так, например, при нагревании глинозема (с добавлением небольшого количества Cr_2O_3) с плавиковым шпатом на верхних, более холодных частях печи образуются рубины размером около миллиметра. Также и временное образование небольших количеств металла при восстановлении может вызвать минерализацию; так, например, окись алюминия кристаллизуется, если ее очень сильно нагревать в углекислоте в присутствии угля. Наконец, иногда бывают кристаллизованы и окислы, получающиеся при разложении азотнокислых солей (ZnO).

В некоторых случаях (Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5) переход из аморфного в кристаллический окисел сопровождается таким значительным выделением тепла, что окисел испускает свет. Это явление становится особенно заметным, если окислы нагревать в пресованном виде; рыхлые порошки вследствие их меньшей теплопроводности обнаруживают его менее отчетливо. Рентгенодиаграммы в этом случае ясно обнаруживают, что аморфное до тех пор вещество принимает после такого процесса кристаллическую структуру.

Смотря по степени кристаллизации, — ведь и в „аморфных“ окислах следует принимать присутствие агрегатов молекул и мельчайших кристаллов, — плотности окислов бывают чрезвычайно различными; для объяснения этого явления нет вовсе оснований принимать во всех случаях различную величину молекул в этих веществах, хотя в некоторых случаях для окислов, кристаллизующихся в различных системах, молекулы безусловно имеют неодинаковую величину.

Благодаря этому колебанию плотностей (удельных весов) окислов приводить их точные величины не имеет смысла. Следует только отметить, что преобладающее их число имеет плотность, близкую к 5; наиболее легкая из них окись алюминия (ок. 4), а наиболее тяжелы окислы кадмия, свинца и урана.

Кристаллизуются окислы очень часто в правильной системе (NiO , MnO , UO_2 , PbO); PbO имеет также и тетрагональную структуру, иногда — в гексагональной (ZnO , CdO), редко — в ромбической.

☉ Окислы кадмия, никеля, а также кобальта имеют кристаллическую решетку типа каменной соли и, следовательно, они отличаются одинаковым кристаллическим строением с окислами

щелочноземельных металлов. Наоборот, триклинический тенорит, CuO , имеет деформированную решетку каменной соли и является псевдо-кубическим; красная цинковая руда, ZnO , кристаллизуется в гексагональной системе, по типу вурцита (ZnS , сравни ниже). Наконец, окислы одновалентных металлов, Ag_2O и Cu_2O , имеют свой собственный тип, с решеткой близкой к алмазному типу (см. стр. 29), в которой, однако, каждые две ячейки расположены одна возле другой таким образом, что образованные в них тетраэдры имеют взаимно противоположное расположение.

Цвет окислов в сильной мере зависит от состояния их измельчения и имеет тем более темный оттенок, чем большие кристаллы образуют эти окислы и чем они плотнее. В черте, образуемой этими окислами, часто выступает тот их цвет, который они имеют в мелкоизмельченном состоянии. Так, например, мелкоизмельченная Fe_2O_3 имеет красный цвет, а в сильно прокаленном и кристаллизованном состоянии она блестяще-серая; Ti_2O_3 в мелкоизмельченном виде коричневого цвета, а в кристаллическом состоянии — черная, мелкоизмельченная UO_2 — коричневая, при меньшем измельчении она красноватая, а в компактных кристаллах — черная, CdO в тонком измельчении коричневая, а кристаллическая CdO — черная, Cr_2O_3 — обыкновенно имеет коричневато-зеленый цвет, а в кристаллах Cr_2O_3 имеет черный цвет. Явления здесь усложняются кроме того тем обстоятельством, что цвет окислов очень сильно темнеет с повышением температуры, и при нагревании может даже совершенно измениться. Наиболее известным примером этого является ZnO , которая на холоду имеет белый цвет, а в сильно нагретом состоянии — желтый: это изменение цвета — обратимо, однако окись цинка после сильного нагревания становится более плотной и поэтому более темной, благодаря чему первоначальная белая его окраска восстанавливается не полностью, а остается легкий желтый оттенок. Потемнение цвета окислов при нагревании видно из следующей таблицы; цвет окислов:

	ZnO	Cr_2O_3	NiO	MnO	Mn_2C_4	In_2O_3
на холоду	белый	зеленый	желто-зеленый	зеленый	красно-бурый	соломенно-желтый
при высокой температуре	желтый	коричневый	желтый	желтый	черный	коричневый
	Ti_2O_3	PbO	Pb_3O_4	Cu_2O		
на холоду	желтый	желтый	ярко-красный	светло-красный		
при высокой температуре	красный	красный	фиолетовый, затем черный	карминово-красный		

Многие из металлических окислов этой группы имеют черный цвет; так, например, черным цветом отличаются, кроме указанных уже выше окислов, также MnO , GeO , Co_3O_4 , Ni_2O_3 , Ni_3O_4 , CrO , CuO , InO , V_2O_3 , Mo_2O_3 , FeO , Fe_2O_3 .

Цвета остальных, не указанных еще окислов, следующие: серый с металлическим блеском: VO ; темнокоричневый до черного: Mn_2O_3 ; темно-синий до черного VO_2 ; темнофиолетовый: MoO_2 ; коричневый: WO_3 , PbO_3 ; черно-коричневый до красного, а также оливо-зеленый: SnO ; светло-зеленый: CoO ; зеленовато-коричневый: Pb_2O_3 ; белый: Ga_2O_3 , Al_2O_3 .

Точки плавления у всех окислов очень высоки. Легче всего плавится PbO , которая переходит в жидкое состояние уже при красном калении, за нею идет Ti_2O_3 , которая, однако, еще при 870° — твердая. Окись меди, CuO , плавится при 1064° , Al_2O_3 при 2010° , приблизительно при той же температуре и Cr_2O_3 . Соответственно с этим очень высоки также их точки кипения: для Al_2O_3 , например, точка кипения равна 2210° . Для других окислов этой группы точки кипения вообще еще не определены,

однако известно, что при 1400° In_2O_3 еще не улетучивается, а ZnO при 1000° улетучивается лишь в очень незначительной степени. Однако, в присутствии восстанавливающих газов (H_2, CO) окислы испаряются уже при более низких температурах, что происходит благодаря их предварительному переходу в металл.

Растворимость. Из всех окислов этой группы Ti_2O_3 является единственным, который в значительном количестве растворяется в воде (сравни ниже, TiOH), все остальные практически совершенно нерастворимы. В кислотах же легко растворяются все те окислы, которые являются производными одно- или двухвалентных металлов. Полную противоположность этому представляют окислы трехвалентных металлов, Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , которые не растворяются также в кислотах, в особенности, если они перешли в кристаллическую форму, например, после их прокаливании; однако и непрокаленные окислы заметно сопротивляются растворению и растворяются вероятно лишь постольку, поскольку они способны первоначально образовывать коллоидные растворы. Соляная и азотная кислоты их совершенно не растворяют, однако при помощи концентрированной серной кислоты, особенно при составе ее — 3 части воды на 8 частей H_2SO_4 удается перевести их в раствор, так как эту кислоту можно применять при высокой температуре. Еще энергичнее в этом направлении действуют расплавленные бисульфаты щелочных металлов; серный ангидрид SO_3 , содержащийся в них, переводит при высокой температуре окислы в сульфаты. Al_2O_3 , впрочем, можно перевести в раствор и сплавлением ее со щелочами, так как она способна действовать в качестве кислотного ангидрида (см. стр. 390).

Окислы четырехвалентных металлов, как, например, PbO_2 , MnO_2 уже потому не растворяются в азотной кислоте, что они не могут в отношении ее действовать в качестве оснований, для MnO_2 то же самое имеет силу в отношении серной кислоты, в то время как двуокись свинца PbO_2 , хотя сама и не растворяется в серной кислоте, но образует основание легко гидролизующегося соединения $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$, которое получается при электролизе концентрированной серной кислоты на свинцовых электродах в виде желтых кристаллов. В соляной кислоте PbO_2 , напротив, растворяется, отчасти благодаря образованию хлористого соединения (см. стр. 123), а затем вследствие восстановления, сопровождающегося выделением хлора. Вообще эти двуокиси действуют как сильные окислители; часто они также оказывают каталитическое действие на выделение кислорода; об их поведении по отношению H_2O_2 см. стр. 357, а по отношению к KClO_3 или KNO_3 см. стр. 136, 323. Об их кислотообразующих свойствах будет сказано дальше (стр. 390).

Гидраты окислов

Гидраты окислов этой группы очень сильно отличаются от соответствующих соединений щелочных и щелочноземельных металлов (кроме бериллия) уже своей почти полной нерастворимостью в воде; только применяя очень чувствительные методы измерения, можно вообще наблюдать последнюю. Она составляет для:

	BeO	Al_2O_3	ZnO	CdO	PbO	CuO	Ag_2O	MgO
миллимолей в 1 л:	0,81	1,02	3,76	3,90	5,52	6,77	10,7	$39,2 \cdot 10^{-6}$
мг окисла в 1 л:	0,20	1,04	3,06	5,00	12,34	5,39	24,80	15,8

Из гидратов окислов этой группы только гидрат окиси таллия TiOH , обладает довольно значительной растворимостью в воде, и образуемые им сильно щелочные растворы напоминают растворы гидратов

окислов металлов первой группы. Раствор его получается при взаимодействии сульфата таллия с едким баритом или при стоянии металлического таллия в присутствии воды на воздухе.

Другое, бросающееся в глаза различие между этими гидратами окислов и соответствующими соединениями щелочных и щелочноземельных металлов заключается в их внешнем виде. Они почти всегда слизисты, желатинообразны, ясно имеют вид гидрогелей и не кристаллизуются. При высушивании они образуют просвечивающую рогообразную массу с раковистым изломом. Наиболее объемисты из них гидраты окиси алюминия и индия.

Кристаллические гидраты окислов. — Кристаллические гидраты окислов металлов этой группы описаны только в редких случаях; сюда относятся некоторые природные гидраты окислов, как, например, некоторые разновидности гидрата окиси алюминия, называемые диаспором и гидрагилитом, далее, гетит, разновидность окиси железа и некоторые другие, чаще всего содержащие меньше воды, чем соответствует формуле ортогидрата. Можно также получать такие кристаллические гидраты и искусственно, давая им образовываться очень медленно. Представляется однако спорным, вызывается ли в этом случае кристаллизация медленным нарастанием молекул или же здесь сначала образуются основные соединения, которые затем „топохимически“ постепенно превращаются в гидраты окислов. В этом случае так называемые кристаллизованные гидраты окислов оказались бы только псевдоморфозами. Этому не противоречит, например, то, что кристаллизованный гидрат окиси алюминия не обнаруживает адсорбционной способности по отношению к солям и что в отношении обезвоживания он ведет себя иначе, чем обычный гидрат окиси; это может объясняться более тесным расположением его частиц. „Кристаллизованный“ гидрат окиси алюминия получается, например, при медленной диффузии раствора $AlCl_3$ в раствор алюмината калия или при осаждении раствора алюмината калия углекислотой; аналогичным образом получается и кристаллизованный гидрат окиси цинка, который также встречается в природе; он образуется также и путем электролиза, как это будет указано ниже. Так называемый кристаллизованный гидрат окиси меди получается при действии натронной щелочи на основные соли меди. Этот синий гидрат окиси, в противоположность обыкновенному, слизистому, даже при 100° еще не переходит, с выделением воды, в черную CuO , равно как не переходит в окись меди и аморфный гидрат окиси, полученный в присутствии сахара или некоторых солей ($MnCl_2$).

Получение гидратов окислов. — Для получения гидратов окислов этой группы имеют значение, главным образом, три метода:

- 1) обработка растворов солей ионами гидроксидов, т. е. осаждение едким натром, едким кали или аммиаком;
- 2) гидролиз солей, без добавления других химикалий;
- 3) электролитическое получение.

Важнейшим способом получения является осаждение оснований, как-то едким натром, едким кали или аммиаком, а для некоторых трехвалентных элементов (Al, Cr, Fe) также и сильно гидролизующимися щелочными солями, как сода или цианистый калий. При этом все гидраты окислов получаются в виде гелей и поэтому еще всегда содержат в адсорбированном виде ионы осаждающих реактивов, главным образом — калия и натрия, а также отрицательные ионы тех солей, из которых они получены. Чаще всего оказывается совершенно невозможным освободить их от этих адсорбированных составных частей путем промывания, так что по этому методу нельзя получить вполне чистых гидратов окислов. Когда промывание их доводится до определенного предела, то при продолжении его гидраты начинают образовывать коллоидный раствор в промывной воде. Всем известно явление, что осаждаемая двуокись марганца, и в особенности гидрат окиси железа, после тщательного промывания осадка, начинают „проходить через фильтр“, т. е. коллоидно растворяться в воде и затем вновь выделяться из промывной воды при большем содержании электролитов.

Эту способность гидратов окислов к адсорбции учитывают при весовом анализе; поэтому, где только это возможно, осаждение производят

аммиаком, а не едким натром, в виду того, что адсорбированные аммонийные соли, в противоположность натриевым солям, при прокаливании улетучиваются. Если, однако, все-таки бывает необходимо (например для разделения), производить осаждение натриевой щелочью, то получившийся осадок гидрата окиси вновь растворяют в кислоте и осаждают затем аммиаком. Только в некоторых случаях, когда последующее переведение гидрата окисла в окисел производится относительно легко [при $\text{Cu}(\text{OH})_2$], можно предварительно удалив воду, отмыть адсорбированные соли.

Путем обработки солей щелочами или аммиаком можно получать гидраты окислов металлов группы во всех случаях. В некоторых немногих случаях, когда соли приготовить трудно, а соответствующие соли других степеней окисления получаются легко, бывает выгодно вызвать образование желаемой степени окисления во время самого осаждения или же после него. Это имеет место для высоковалентных окислов никкеля, кобальта и марганца. Так как получить окисные соли никкеля нелегко, то осаждают раствор закисной соли никкеля натриевой щелочью и затем окисляют $\text{Ni}(\text{OH})_2$ до $\text{Ni}(\text{OH})_3$; подобным же образом поступают и с солями кобальта и марганца. Наиболее часто в качестве окислителя в этом щелочном растворе пользуются гипогалогенитом, т. е. добавляют к раствору, если он уже щелочной, — хлорной или бромной воды или добавляют к нему раствора хлорной извести; окрашенные в светлые цвета осадки гидратов двухвалентных металлов при этом почти мгновенно изменяют цвет на темнокоричневый. Окисление щелочного раствора гидрата закиси марганца происходит уже при действии кислорода воздуха; то же самое наблюдается и для гидрата закисного железа, который переходит в гидрат трехвалентного железа, и для гидратов двух- и трехвалентного ванадия, переходящего при этом в четырехвалентный гидрат. Наоборот, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и $\text{Co}(\text{OH})_2$ совершенно не окисляются кислородом воздуха, в то время как $\text{Cr}(\text{OH})_2$ даже в отсутствии доступа воздуха, превращается в $\text{Cr}(\text{OH})_3$, уже вследствие окисляющего действия самой воды, при чем это окисление сопровождается выделением водорода.

Подобно кислороду воздуха окисляющим образом в данном случае действует и перекись водорода; однако ее действие, вследствие большей концентрации кислорода в ней, — значительно сильнее. При ее действии, например, всегда непосредственно получается степень окисления $\text{Mn}(\text{OH})_3$, в то время как при действии воздуха образуются также и промежуточная степень окисления $\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot \text{aq}$. Аналогично перекиси водорода действуют также и персульфаты и соли перекисного типа, так как ведь они могут в растворах образовывать H_2O_2 .

Если для данного металла существуют более высокие степени окисления, чем та, которую требуется получить, то можно приготовить желаемый окисел также путем восстановления в щелочном растворе этого высшего окисного соединения. Так, $\text{Mn}(\text{OH})_4$ по этому способу получается при восстановлении в щелочном растворе перманганата различными восстанавливающими средствами, как-то спиртом, сульфитом, щавелевыми кислотами и пр.; особенно интересным является здесь восстановление закисными солями марганца: окисление Mn^{2+} в этом случае дает ту же степень окисления, как и восстановление MnO'_4 , т. е. четырехвалентный марганец. Подобным же образом получается и $\text{Cr}(\text{OH})_3$ при восстановлении растворов солей хромовой кислоты (например при помощи H_2S). Закись меди образуется при восстановлении щелочных растворов комплексных соединений окисной меди (см. стр. 377, 390). Наконец, при восстановлении водородистым палладием молибдата аммония получаются низшие гидраты окислов молибдена.

Второй из указанных нами методов — гидролиз солей без добавления каких-либо посторонних реактивов — применяется только для специальных целей, главным образом для приготовления коллоидных растворов гидратов окислов. Так, подвергая длительному диализу нитраты, можно получить чистые коллоидные гидраты окислов, аналогично тому, как это, например, нами будет описано при указании способа приготовления $\text{Th}(\text{OH})_4$ (см. ниже). Также и при кипячении ацетатов происходит более или менее полное их расщепление, после чего получившуюся свободную уксусную кислоту можно удалить выпариванием или диализом.

В частности относительно $\text{Mn}(\text{OH})_2$ следует указать, что его нельзя получить по методу гидролиза, путем растворения MnO_2 в концентрированной серной кислоте; при этом с выделением кислорода образуется зеленый раствор $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$, из которого при его разбавлении водой выпадает $\text{Mn}(\text{OH})_2$, но этот $\text{Mn}(\text{OH})_2$ тотчас же по выпадении разлагается от действия кислоты на $\text{Mn}(\text{OH})_2$ и соль $\text{Mn}_2 \cdot \text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot \text{aq}$ при этом выделяется, если оставить стоять на воздухе аммиачный, содержащий соль аммония раствор $\text{Mn}(\text{OH})_2$. Наконец, $\text{MnO}_2 \cdot \text{aq}$ получают в чистейшем виде путем кипячения одного из низших гидратов окислов марганца с азотной кислотой, причем двухвалентный марганец переходит в раствор в виде нитрата.

Третий способ получения гидратов окислов — электролитический — является наименее важным. Если раствор какой-нибудь щелочной соли подвергать электролизу, пользуясь цинковым анодом, то последний будет выделять ионы цинка в раствор: так как при электролизе щелочи одновременно образуются и ионы OH^- , то благодаря этому получается возможность выделения гидрата окиси цинка, который здесь и образуется в кристаллизованной форме. Можно также просто листы цинка и железа погрузить в слабощелочной раствор и соединить их каким-нибудь проводником; при этом получается кристаллизованный гидрат окиси цинка. Подобным же образом получают и многие другие гидраты окислов этой группы. По этому методу главным образом получают высшие окислы никкеля, образующиеся на никелевых анодах при электролизе калийной щелочи. Гидраты окислов могут также образовываться и путем катодного восстановления; так из раствора хромовокислого аммония на катоде образуется $\text{Cr}(\text{OH})_3$, а из раствора молибденовокислого аммония — $\text{Mo}(\text{OH})_3$.

Цвет. Цвет этих гидратов окислов следующий:

Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Sn^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} — белый;

V^{5+} — серовато-белый;

Ni^{2+} , Co^{2+} , Mo^{3+} , $\text{Fe}_2\text{O}_4 \cdot \text{aq}$ — черный;

Mn^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{3+} , U^{4+} — красно-бурый;

Ge^{2+} — желтый до ржаво-красного, Ti^+ , Cr^+ — желтый;

$\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot \text{aq}$ — желтовато-коричневый.

V^{3+} — глубоко пурпурно-красный; Ni^+ , V^{4+} — светло-зеленый, Cu^{2+} — синий.

$\text{Co}(\text{OH})_2$ от прибавления натриевой щелочи сначала выпадает в виде синего осадка, а затем через фиолетовый цвет переходит в розовый, что происходит вследствие его гидратации.

$\text{Cr}(\text{OH})_3$ встречается в различных изомерах, которые отличаются друг от друга по цвету от серо-зеленого до фиолетового. Причиной этого является изомерия их гидратов, описанная на стр. 246. Серо-синяя молификация получается из различных фиолетовых хромовых растворов, если их осаждают в разведенном состоянии, зеленая — из зеленых растворов, а также отчасти из концентрированных фиолетовых. Индивидуальность их обнаруживается при их последующем растворении: зеленый гидрат окисла образует зеленые растворы, а фиолетовый — фиолетовые.

$\text{Cu}(\text{OH})_2$ неспособен существовать (сравни стр. 378); до сих пор также не были приготовлены $\text{Mo}(\text{OH})_2$, $\text{Mo}(\text{OH})_4$ и $\text{W}(\text{OH})_4$.

Коллоидный характер. Свойства этих гидратов окислов в широкой мере зависят от их коллоидной природы. Уже внешний вид осадков указывает на их характер гелей. Но их можно получить не только в виде гелей, но и в виде прозрачных солей: на этих последних мы и остановимся прежде всего, поскольку они представляют собой пограничную форму гидратов окислов металлов.

Стабильные золи почти исключительно встречаются среди гидратов окислов трех-, и четырехвалентных металлов, но не двухвалентных. Лучше всего изучены золи трехвалентного железа. Коллоидный гидрат окиси железа получается уже при диализе окисного азотнокислого железа, но еще легче его получить, если свежесажженный гидрат окиси железа внести в раствор хлорного железа и затем произвести его диализ. При этом гидрат окиси железа растворяется в хлорном железе тем легче, чем он является более свежеприготовленным. Если, например, в раствор хлорного железа по каплям вносить едкий натр и углекислый натрий, то получающиеся осадки $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при помешивании немедленно опять растворяются, так что по конец раствор приобретает сильно щелочную реакцию. При этом он ста-

новится по мере увеличения содержания в нем свободного гидрата окиси все время более темным, наконец коричнево-черным и начинает опалесцировать, но остается все время в проходящем свете прозрачным (не мутится). Быть может, еще более устойчивым характером отличаются полученные аналогичным образом растворы гидрата окиси алюминия; поэтому при качественном анализе последний сначала ускользает от наблюдения и становится заметным только тогда, когда произойдет заметное увеличение частичек $\text{Al}(\text{OH})_3$. Нагревание, конечно, способствует этому увеличению. При диализе эти растворы в очень значительной степени освобождаются от электролитов, но всегда еще содержат хлор. Замечательно, что хлор здесь не обнаруживается азотнокислым серебром, не потому, что он находится в этих условиях в комплексном соединении, а вследствие того, что коллоидный $\text{Fe}(\text{OH})_3$ обнаруживает защитное действие, которое препятствует частичкам AgCl соединиться в видимые для глаза частицы.

Другой интересный способ образования золя гидрата окиси железа состоит в длительном кипячении раствора уксуснокислого окисного железа. Последний при этом изменяет цвет и становится кирпично-красным; между тем золь, приготовленный по первому методу, имеет темнубурый цвет; кроме того, гидрат окиси железа, приготовленный по этому методу, отличается и другим вкусом — характерный вкус железа при этом исчезает и появляется вкус чистой уксусной кислоты. Отдельные частички этого гидрата, наблюдаемые в ультрамикроскоп, более грубы, чем частицы получаемые по первому способу приготовления; это объясняется их образованием при более высокой температуре. Отделение уксусной кислоты из золя может быть произведено или диализом или даже простым выпариванием; но только в последнем случае надо добавлять воду по мере ее испарения, так как иначе образуются хлопья. Такой коллоидный раствор вообще больше уже не обнаруживает присутствия ионов Fe^{+++} , при прибавлении к нему, например, раствора желтой кровяной соли уже не выпадает осадок и не наблюдается окрашивание в синий цвет.

Приготовление коллоидных $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Cr}(\text{OH})_3$ производится совершенно одинаковым образом. Первый из них образует бесцветную опалесцирующую, а второй — зеленую жидкость. Раствор коллоидного $\text{Cr}(\text{OH})_3$ можно получить только в сильно разбавленном виде, раствор $\text{Al}(\text{OH})_3$ еще при содержании в нем последнего в 0,5% — очень устойчив и не осаждается при кипячении, а раствор гидрата окиси железа может быть, не подвергаясь коагуляции, обогащен даже до нескольких процентов $\text{Fe}(\text{OH})_3$. В присутствии защитных коллоидов устойчивость этих растворов конечно еще возрастает; так, например, золь $\text{Cr}(\text{OH})_3$ можно приготовить, восстанавливая раствор хромовокислого аммония золем палладия в атмосфере водорода в присутствии лизальбиновокислого натрия.

На этих золях уже можно показать, что прибавление к ним электролитов вызывает их оптимальное осаждение при вполне определенных количествах последних, причем это осаждающее действие обнаруживается, например, тем в меньшей степени, чем больше их прибавлять (Biltz, Ber., 35, 4431 (1902); 37, 1095 (1904)). Эти коллоидные растворы ведут себя своеобразно в том отношении, что они не подчиняются правилу осаждения Гарди (см. стр. 71); разнообразные средства, вызывающие образование гелей оказывают на них, если их употреблять в приблизительно эквивалентных концентрациях, почти одинаково сильное осаждающее действие (Ducloix, J. Chim. Phys. 5, 29 [1907]). Характерна их неустойчивость в отношении к действию серной кислоты и ее солей, которые вообще не являются особенно энергичными осаждающими средствами. Концентрированный раствор золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ тотчас же осаждается при прибавлении уже

незначительного количества серной кислоты. Интересно, что и соляная и азотная кислоты в концентрированном виде осаждают $\text{Fe}(\text{OH})_3$, причем полученный таким образом гель снова растворяется в чистой воде. Химическая активность этих кислот, благодаря которой следовало бы ожидать образования растворимых хлорида или нитрата железа, является здесь совершенно подавленной. Вообще гидраты окисей железа, хрома и алюминия, если они сохранялись долгое время, становятся почти совсем нерастворимыми в кислотах. „Постарение“ их в этом случае наступает весьма быстро, причем ему в особенности благоприятствует высокая температура, а иногда и присутствие небольшого количества щелочи (для хрома). Если $\text{Cr}(\text{OH})_3$ на холоду перевести в раствор действием избытка щелочи, то он через некоторое время сам собою вновь выпадает в виде хлопьев; это происходит при нагревании быстрее, но тем медленнее, чем больше раствор содержит избыточной щелочи. Нагревая эти гидраты окислов в отсутствии воды, можно уже задолго до их полного обезвоживания сделать их совершенно нерастворимыми в воде; повидимому, однако, сухое нагревание не оказывает в этом случае более сильного действия, чем нагревание в присутствии воды, так как здесь имеет значение не процесс обезвоживания, а укрупнение частиц, происходящее благодаря нагреванию. См. об этом явлении также сказанное нами относительно поведения оловянной кислоты (см. ниже) и кремнекислоты (см. ниже).

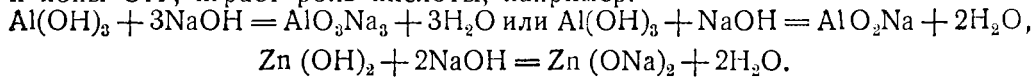
Само собой разумеется, что при таких обстоятельствах содержания воды в гидратах окислов часто не является для них характерным. Формулы „ортогидратов“, например $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, если они установлены только аналитическим путем, не доказательны и часто не соответствуют действительности, как об этом подробно будет нами сказано при обсуждении кремнекислоты. Было бы, однако, неправильным на этом основании полностью отрицать существование таких соединений, как $\text{Al}(\text{OH})_3$ или $\text{AlO} \cdot \text{OH}$. Напротив, существование их доказано исследованиями Гюттига и Витгенштейна (*Z. anorg. Chem.* **171**, 323 [1928]) другим путем. Если гидрат окиси алюминия заставить выпасть в осадок, то сначала получается вполне коллоидный гель, который совершенно не обнаруживает явления интерференции рентгеновых лучей. При „постарении“ он затем переходит в характеризующийся определенным рентгеновским спектром $\text{Al}(\text{OH})_3$, который называется „гидраргиллитом“. Этот последний можно путем термического обезвоживания перевести без промежуточных ступеней непосредственно в $\text{AlO} \cdot \text{OH}$ („бокситы“), который опять-таки оказывается совершенно структурно неориентированным и в свою очередь при термическом его разложении не образует никаких определенных ступеней гидратации. Если, однако, гидрату окиси дать самопроизвольно „постареть“, то выделение из него воды происходит другим путем, как это видно, например, из кривых его давления пара. Таким образом, если обезвоживание происходит различными путями, то могут образоваться вещества, имеющие одинаковый состав, но различное химическое строение. В. Бильтц и Г. А. Лерер (*Z. anorg. Chem.* **172**, 292 [1928]) объясняют их существование образованием „гидратов первого и второго рода“, причем они принимают наличие изомеров, как, например, $[\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, $2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$. Исследование этого рода систем получило в настоящее время сильное развитие благодаря применению способа Вильштеттера, заключающегося в промывании осадков ацетоном. Дело в том, что трудность обезвоживания коллоидных конгломератов зависит от того, что давление пара воды, заключенной в капиллярах геля, сильно понижено, благодаря малому радиусу кривизны поверхности соприкосновения капилляров с газовым пространством. Если же пользоваться обезвоживающим средством, которое смешивается в водой, то

благодаря этому поверхность воды перестает образовывать сильную кривизну, и давление водяного пара становится почти нормальным.

Разумеется, обратное поглощение воды происходит неодинаково, в зависимости от предшествующей обработки геля и от условий самого поглощения. Умеренно обезвоженные гидраты на воздухе быстро опять поглощают большую часть содержащейся в них воды, а сильно обезвоженные — поглощают воду обратно слабее. При этом устанавливаются равновесные состояния с содержащимися в атмосфере парами воды, однако они для различно приготовленных препаратов имеют различное положение. Полное обезвоживание достигается здесь нелегко; так в прокаленном $\text{Cr}(\text{OH})_3$ некоторый остаток воды удерживается даже при высокой температуре. Многие гидраты окислов металлов, наоборот, уже с самого начала бедны водой; в них содержание воды не достигает при их высушивании при комнатной температуре даже количества, требуемого формулой ортогидратов; так, например, гидрат закиси олова соответствует в лучшем случае формуле $(\text{SnO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; гидрат закиси свинца обнаруживает аналогичный состав. Такие гидраты легко окончательно теряют воду и переходят в окислы (см. стр. 378) Осажденные Cu_2O , PbO , SnO , Ti_2O_3 а также TiOH уже при $s_{3\text{дл}}$ температуре теряют всю содержащуюся в них воду.

Адсорбционная способность этих коллоидных веществ в отношении солей, как уже было упомянуто, затрудняет их получение в чистом состоянии. Интересна особенно сильная адсорбционная способность гидрата окиси железа в отношении мышьяковистой кислоты, которая обуславливает его применение как противоядия при отравлении мышьяком. Эта адсорбционная способность так значительна, что раньше принимали, что здесь образуется основная железная соль мышьяковистой кислоты и приписывали ей даже определенную формулу. Однако Бильтц (Ber. 37, 3138 [1904]) путем определения коэффициента распределения, а также путем изучения кривой поглощения, доказал, что в действительности здесь происходит только адсорбция. Представляется вероятным, что при такой избирательной адсорбции, которую мы, например, наблюдаем у оловянной кислоты по отношению к фосфорной кислоте, играют роль силы, которые в „химическом“ отношении еще значительнее, чем это имеет место при обыкновенной адсорбции.

„Кислый“ характер. Некоторые из этих гидратов окислов вновь растворяются в растворах натриевой или калийной щелочи. Раньше это объясняли исключительно образованием в этих случаях солей, в которых гидрат окисла металла, имеющий „амфотерный“ характер, т. е. обладающий способностью, смотря по обстоятельствам, отщеплять как ионы H^+ , так и ионы OH^- , играет роль кислоты, например:



Подобным же образом в отношении щелочей ведут себя и гидраты двухвалентных свинца и олова, а также галлия; труднее в щелочах растворяется $\text{Ge}(\text{OH})_2$. Что касается $\text{In}(\text{OH})_3$, то он хотя сначала и растворяется в избытке KOH , однако затем вскоре снова выпадает в осадок; $\text{Cr}(\text{OH})_3$ остается растворенным только на холоду и при том лишь в течение некоторого времени; $\text{Cr}(\text{OH})_2$ растворяется только в очень крепкой щелочи, и этот раствор, существующий лишь в течение короткого времени, образует темносиний золь. Остальные гидраты окислов этой группы в щелочах не растворяются. Получающиеся при этом соединения обозначают как алюминаты, цинкаты, плюмбиты, станинты и т. д. Весьма вероятно, что хотя образование этих соединений и происходит в действительности, но играет в смысле

растворения гидратов окислов лишь ограниченную роль; главной же причиной их растворимости является их переход в коллоидную форму, подобно тому, как и при растворении $\text{Si}(\text{OH})_4$ в щелочи образуется только небольшое количество истинного силиката, а главная часть добавленной щелочи остается неизменной в растворе (сравни. ниже). Что и растворы алюминатов, хромитов и т. д. являются почти полностью гидролизованными, — по крайней мере те из них, которые не слишком богаты гидратами окислов щелочных металлов, — это видно, между прочим, из электропроводности этих растворов, которая вполне соответствует содержащейся в них щелочи, а также из того, что в этих случаях не происходит диффузии составных частей из образованных тяжелых металлов чрез пергамент; отсюда следует, что эти частицы присутствуют в таких растворах в коллоидной форме, а не в виде солей. Далее, оказывается, что концентрация ионов OH' в этих растворах, определяемая по методам омыления сложных эфиров, инверсии сахара и т. д., в точности равняется концентрации содержащихся в них растворов щелочей. Тем не менее можно приготовить „алюминаты“ и аналогичные им соединения других металлов; это доказывается их выделением в чистом состоянии из концентрированных растворов (подробнее об этом см. стр. 390). В более разведенных растворах они, однако, по сравнению с золеобразующей способностью гидратов окислов, играют лишь ограниченную роль.

Химический характер. Все гидраты окислов металлов этой группы, за исключением подвергнувшихся процессу „постарения“ гидратов окислов трехвалентных металлов, легко растворяются в кислотах, образуя соли. Этим способом иногда удается также получить соли менее устойчивых степеней окисления, особенно при растворении гидратов окислов в серной кислоте. Таким образом получается сульфат трехвалентного марганца путем растворения в серной кислоте гидратов более высоких степеней окисления марганца: на это мы уже указывали выше: таким же путем получают и сульфат трехвалентного никкеля или соответственно никкелевые квасцы при перемешивании $\text{Ni}(\text{OH})_3$ в растворе KHSO_4 ; при этом образуется раствор, окрашенный в розовый цвет. Многие гидраты окислов растворяются также и в аммиаке или в органических аминах; таковы: гидраты окислов никкеля, меди, цинка и кадмия, далее $\text{Co}(\text{OH})_2$, при условии достаточного доступа воздуха или применения очень концентрированных растворов аммиака, и наконец $\text{Cr}(\text{OH})_3$; последний, растворяется, впрочем, лишь очень медленно. Эта способность растворяться в присутствии аммиака основана на образовании комплексных аммиакатов (см. стр. 238 и 273), благодаря чему такие растворы имеют характерный для соответствующих аммиакатов цвет (для Ni — голубой, для Cu — темносиний, для Cr — фиолетовый и т. д.). $\text{Ga}(\text{OH})_3$ также растворяется в аммиаке, но только в том случае, если гидрат свежесажжен. Здесь происходит уже не образование аммиаката, а получается коллоидный раствор. Из этих аммиакатов гидроокисей (из которых ни один не удается изолировать в твердом состоянии) особенное значение имеет соединение с двухвалентной медью, благодаря способности этого соединения растворять целлюлозу (реактив Швейцера); это обстоятельство используется при производстве искусственного шелка. Темносиний аммиачный раствор гидрата окиси меди получается при стоянии металлической меди в присутствии аммиака на воздухе. При этом происходит окисление, которое распространяется также и на азот воздуха, так как раствор всегда содержит значительное количество нитрита.

Кроме аммиака, комплексобразующее и поэтому растворяющее действие на многие гидраты окислов оказывают и некоторые другие соединения, причем здесь также не удается изолировать самих комплексных

соединений. Особенную сильную склонность к образованию комплексов обнаруживают гидраты окислов трехвалентных металлов с органическими веществами, содержащими группу ОН, как то; с глицерином, виноградным сахаром, но главным образом, с оксикислотами (как, например, винной кислотой), образующими внутренние комплексы (см. стр. 298). Последние настолько прочны, что не разрушаются под влиянием реактивов, обычно осаждающих ионы металла. Так, виннокислые растворы солей алюминия, хрома, ванадия и трехвалентного железа, а также гидрата окиси меди, не осаждаются ни едким натром, ни сернистым аммонием. Этим обстоятельством пользуются для приготовления щелочных прозрачных растворов этих металлов, например, фелингового раствора — жидкости, содержащей окисную соль меди, тартрат и едкий натр; фелинго в раствор применяется для обнаружения восстанавливающих веществ, так как получающаяся при восстановлении закиси меди выпадает в осадок (см. стр. 431). Наконец, следует упомянуть еще, что некоторые гидраты окислов растворяются в углекислых щелочах (как, например, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в K_2CO_3 или в NaHCO_3), так как при этом образуются двойные комплексные карбонаты; этой способности отличаются только гидраты окислов двухвалентных металлов, так как трехвалентные металлы ведь вообще не образуют нормальных карбонатов.

По другим обнаруживаемым реакциям замечательным является здесь еще только гидрат закиси олова в щелочном растворе; этот раствор раньше считали за раствор станнита, однако, он является, главным образом, коллоидным раствором гидрата закиси олова. Этот раствор легко обнаруживает реакцию самоокисления-восстановления, причем часть олова выделяется в виде металла, а другая — самоокисляется до станната; олово выпадает здесь в виде темного осадка. Этот раствор является также сильным восстанавливающим средством и переводит в осадок свинец, висмут, сурьму и т. д. из щелочных растворов их солей или, соответственно, из гидратов окислов, в то время как из солей окиси меди он выделяет Cu_2O .

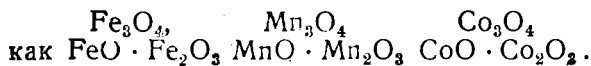
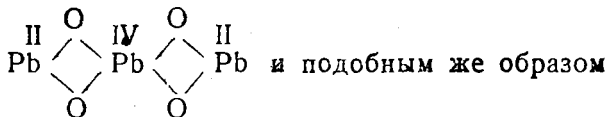
Соединения гидратов окислов металлов с основаниями. На стр. 388 мы уже упоминали, что в растворах гидратов окислов металлов в едком натре или кали определенные соединения присутствуют лишь в ограниченном количестве, главным же образом в них находятся коллоидные частицы (дисперсоиды). Только для цинка и алюминия из таких растворов можно выделить алюминаты и цинкаты, которые кристаллизуются, отличаются довольно однородным составом и могут быть рассматриваемы, как определенные соли. Эти соединения получаются в кристаллизованном виде при обработке щелочных растворов гидратов окислов спиртом, а для алюминия также и вообще из сильно концентрированных растворов. Цинкаты известны только для калия и натрия; их состав бывает различным, однако для них преобладают формулы K_2ZnO_2 или KHZnO_2 . У алюминатов, которые еще более разнообразны, состав в большинстве случаев выражается формулами $4 \text{MeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$, $3 \text{MeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$, $2 \text{MeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$ и $\text{MeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$. Алюминаты образуются как с щелочными, так и с щелочноземельными металлами. При действии воды они подвергаются гидролизу, который, однако, становится заметным лишь по истечении некоторого времени; это одно уже указывает на коллоидный характер этих растворов. Станниты, манганиты, хромиты и т. д. не удается изолировать из растворов, а соответствующие слизистые осадки, которые были описаны выше, следует определенно считать лишь за адсорбционные соединения. Из них практическое значение имеет „манганит кальция“, применяющийся в процессе получения хлора по Вельдону и для регенерации перекиси марганца путем окис-

ления воздухом смешанных с известью щелочков, содержащих марганец.

Напротив, путем сплавления окислов различных металлов при калильном жаре или другими подобными способами часто удается в отсутствии доступа воды получать хорошо кристаллизующиеся соединения, которые можно определенно считать истинными солями, и в которых один из окислов является отрицательной, а другой — положительной составной частью. К наиболее известным членам этой группы соединений относятся шпинели — класс веществ, кристаллизующихся в правильной системе и построенных аналогично полублагородной шпинели ($MgO \cdot Al_2O_3$). Содержащийся в них MgO может быть замещен очень многими двухвалентными, а Al_2O_3 — другими трехвалентными металлическими окислами. К этого рода соединениям вероятно также относится и „тенардова синь“ — вещество, окрашенное в синий цвет, получаемое при совместном прокаливании солей алюминия и нитрата кобальта, которое применяется при анализе для обнаружения алюминия. Кристаллизованные шпинели можно готовить искусственно, подвергая прокаливанию составные части в присутствии какого-нибудь минерализатора, большую часть буры, или также простым сплавлением компонентов при очень высокой температуре. Иногда при этом компоненты образуются только при самом сплавлении; так, хромовые шпинели получают при сильном прокаливании хроматов тяжелых металлов, причем сначала происходит восстановление их до Cr_2O_3 . Были, впрочем, описаны и соединения другого состава, чем $MeO \cdot Me_2O_3$. Многие из этих солей, состоящих из двух окислов тяжелых металлов, образуют минералы, встречающиеся в природе; так, наиболее распространенная хромовая руда, хромовый железняк, является „хромитом железа“, а „феррит цинка“, $ZnO \cdot Fe_2O_3$, образует природный франклинит. Шпинели, поскольку они получают при высокой температуре, очень сильно сопротивляются действию кислот, однако те из них, которые содержат алюминий, легко разлагаются при сплавлении с щелочами.

Можно уже заранее ожидать что и окислы четырехвалентных металлов будут образовывать соли с окислами двухвалентных металлов. К этому классу соединений, наряду с станнатами, о которых мы скажем ниже, принадлежат и так называемые плюмбаты, имеющие формулы $MeO \cdot PbO_2$ и $2MeO \cdot PbO_2$. Несколько кислотный характер PbO_2 выражается в том, что эти соли и в воде не являются вполне гидролизованными, так что их можно получать из водных растворов, или, в том случае, когда они являются производными сильных оснований, перекристаллизовывать из воды. Это имеет место для бесцветных растворимых в воде щелочных плюмбатов, которые лучше получать путем сплавления их компонентов. На значение плюмбата кальция, Ca_2PbO_4 , для получения кислотного рода мы уже указывали раньше (см. стр. 134); это соединение образуется при сплавлении на воздухе извести с окисью свинца, но его можно также получить и при окислении воздухом смеси извести и окиси свинца в воде. Аналогичными способами получают также соединения $Mn(OH)_4$ с щелочноземельными металлами, но в этих случаях чаще получают адсорбционные смеси. Если двуокись марганца, в отсутствие доступа воздуха, сплавить с едким кали, то она разлагается на Mn_2O_3 и MnO_3 , причем последний окисел образует манганат. „Манганита“ при этом, следовательно, не получается.

Особенно распространен случай, когда конденсируются между собой гидраты различных окислов одного и того же элемента. Так, например, свинцовый сурик, Pb_3O_4 , следует рассматривать, как закисную свинцовую соль окисла четырехвалентного свинца:



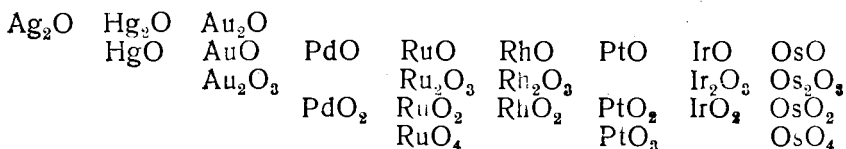
Также и Pb_2O_3 следует рассматривать как $\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$. Однако не доказано, что Mn_2O_3 имеет строение $\text{MnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$; во всяком случае этот окисел является истинным окислом трехвалентного марганца. Относительно этих окислов сравн. стр. 375 и дальше.

Гидраты перекисей. Известны гидраты перекисей для цинка и для кадмия, которые в общем похожи на соответствующие соединения щелочноземельных металлов и также получаются при действии перекиси водорода на гидраты окислов. Во вполне чистом состоянии они однако до сих пор не получены. Равным образом и медь образует гидрат перекиси, который имеет коричневый цвет и получается при действии перекиси водорода на гидрат окиси меди при 0°. Может быть он имеет строение $\text{HOCu} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{CuOH}$, так как кислоты разлагают его немедленно на окисную медную соль и перекись водорода и так как он действует в качестве окислителя совершенно так же, как сама перекись водорода. Он кристаллический и теряет кислород уже при нагревании до комнатной температуры.

Другая перекись меди, неправильно называемая медной кислотой, получается из гидрата окиси меди и раствора хлорной извести в присутствии щелочей. Она образует желтый осадок, который еще недостаточно исследован, но, повидимому, соответствует формуле $\text{Cu}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$. То же самое соединение, повидимому, получается в виде оранжево-желтого твердого осадка и при анодном окислении металлической меди в растворе калийной щелочи. Анодное окисление металлов в щелочном растворе можно вообще во многих случаях применять для получения гидратов перекисей (пероксигидратов). Наиболее известен образующийся таким путем гидрат перекиси никкеля, который еще более богат кислородом, чем Ni_2O_3 , и вероятно состоит из твердых растворов гидратированного Ni_2O_3 в NiO_2 . Это вещество черного цвета применяется в аккумуляторе Эдисона.

Кислородные соединения благородных металлов

Способность благородных металлов соединяться с кислородом. В настоящем отделе мы ограничимся обсуждением следующих окислов:



Окислы OsO_3 , RuO_3 и Ru_2O_7 , хотя и не существуют в свободном виде, но они образуют соли.

В то время как входящие в состав этих окислов металлы, по их положению в ряду напряжений, должны считаться „благородными“, они, в отношении их способности окисляться элементарным кислородом, далеко не все обнаруживают „благородный“ характер. Только немногие из них не подвергаются, по крайней мере в компактном виде, действию

кислорода, это, главным образом, золото, платина и серебро. Последнее, в расплавленном виде, растворяет, впрочем, значительное количество кислорода, которое оно при отвердевании отдает обратно. Этот процесс отдачи кислорода сопровождается образованием горки и подбрасыванием серебра на подобие вулкана, однако здесь мы не имеем дела с соединениями серебра с кислородом. Серебро с кислородом соединяется только в случае чрезвычайно тонкого его измельчения, да и то, в очень небольшом количестве, при нагревании до 200°. В противоположность этим металлам, ртуть при нагревании полностью окисляется до окиси ртути, но отдает обратно чистый кислород при дальнейшем, сравнительно умеренном, повышении температуры. Наоборот, целый ряд металлов группы платины отличаются настолько выраженной склонностью к образованию окислов, что они полностью окисляются при нагревании их на воздухе и удерживают кислород даже при очень сильном дальнейшем их прокаливании. Таким образом ведут себя рутений, родий и в особенности осмий, который в сильно измельченном состоянии непосредственно загорается на воздухе, переходя при этом в высший окисел OsO_4 .

Если серебро, золото или платина находятся в уже окисленном состоянии, то они довольно прочно удерживают кислород. При этом, согласно теоретическим вычислениям, кислород в Au_2O должен был бы обладать уже при комнатной температуре огромной упругостью кислорода, и поэтому соединение Au_2O при этих условиях должно бы быть лабильным; тем не менее фактически его разложение становится явственно заметным только при 200°, а при 250° оно протекает уже энергично. Однако другие окислы этой группы имеют положительную теплоту образования, и в некоторых случаях удалось измерить давление при равновесном состоянии между кислородом и металлом. Так, например:

Ag_2O при температуре: 302	325	445°
обнаруживает давление кислорода: 20,5	32	207 атм.
HgO при температуре: 400	500°	
обнаруживает давление кислорода: 231	798 мм.	

Измерения давления кислорода в окислах платины (ее одноокись может образовываться при действии кислорода на губчатую платину в пределах между 510 и 560°) привели к очень интересным результатам. Эти окислы, как оказалось, чаще всего образуются не путем разложения высших окислов на низшие, но обыкновенно получаются твердые растворы продуктов разложения в том окисле, который еще не разложен. Поэтому не представляется возможным установить какие-либо определенные точки превращения для отдельных окислов. Замечательно, что упругость кислорода в Pt_2O_3 и PtO оказалась больше, чем упругость кислорода в PtO_2 , так что эти промежуточные окислы разлагаются при нагревании, с одной стороны, на металлическую платину, а с другой — на высший окисел PtO_2 (Wöhler и Frey, Z. Elel'tr. 15, 141 [1909]). Подобным же образом и RuO_2 выше 1000° разлагается на металл и четырехокись; Hg_2O подвергается разложению на Hg и HgO , которое происходит даже при обыкновенной температуре и становится особенно интенсивным на свету.

Ag_2O и Au_2O_3 также разлагаются под влиянием света, причем Ag_2O переходит при этом в те бедные кислородом соединения, которые при обработке их галогеноводородными кислотами образуют фотогалогидные соли (см. стр. 220). На скорость восстановления оказывают большое влияние каталитические влияния. Так, например, термическое разложение окиси серебра происходит с непрерывно возрастающей скоростью, которая уменьшается только к концу разложения; последнее обстоятельство

зависит от присутствия металлического серебра; каталитическое действие последнего можно заменить искусственной добавкой платины или перекиси марганца. Водород довольно хорошо восстанавливает эти окислы, в некоторых случаях даже чрезвычайно энергично; если ток его пропускать над PtO , то последняя раскаляется, PdO воспламеняется при этих условиях уже при комнатной температуре, а Au_2O_3 при действии на нее нагретого водорода образует светящееся пламя.

Получение. Окислы серебра, ртути, одновалентного золота и двухвалентного иридия не образуют гидратов. Поэтому эти соединения очень легко получают при осаждении солей соответствующих металлов едким натром или едким кали. Наибольшие количества воды, однако, всегда содержатся в этих осадках, в особенности в закиси золота, которая, может быть, содержит также и небольшое количество химически связанной воды. Эта последняя легко удаляется при нагревании до 200° , причем при данной температуре еще не начинается выделение кислорода. В других случаях окислы получают нагреванием соответствующих гидратов окислов; так, например, поступают для получения Au_2O_3 , PtO , PtO_2 и т. д., причем, однако, иногда происходит незначительное разложение с выделением кислорода (для PtO_2). Иногда можно также получать окислы прокаливанием солей с содой. Примесь образующихся при этом щелочных соединений легко отмывается водой. Последний метод особенно часто применяется для получения низших окислов, например, RuO , PdO , OsO , но также и Ir_2O_3 , Os_2O_3 , OsO_2 и других. Для получения окислов применяется также и обжиг или прокаливание металлов в кислороде. Наряду с красной окисью ртути таким путем получается RhO ; Ru_2O_3 образуется при прокаливании металлического рутения в струе воздуха при умеренной температуре, Ru_2O образуется при сильном прокаливании в струе кислорода, RuO_4 — при температуре выше 1000° , при каковой температуре RuO_2 распадается на высшую и низшую степени окисления; OsO_4 образуется при нагревании металлического осмия или его соединений в кислороде. Наконец, для приготовления некоторых высших степеней окисления пользуются окислителями, которые действуют энергичнее, чем элементарный кислород. Так, Rh_2O_3 получают сплавлением родия с перекисью бария, а RhO_2 и OsO_4 — сплавлением родия и осмия с едким кали и селитрой. Если окисел металла может функционировать в качестве кислотного остатка, то при получении по последнему методу образуются, конечно, соли. Так, например, рутений при этом образует соединение K_2RuO_4 ; RuO_3 , входящий в это соединение, в самостоятельном виде неизвестен. Подкисляя эти соли в некоторых случаях получают окислы или соответственно их гидраты; так, например, окись золота получается при обработке соли $Ba(AuCl_2)_2$ азотной кислотой, „ангидрид платиновой кислоты“ PtO_3 — при подкислении соли $K_2O \cdot 3 PtO_3$ уксусной кислотой, „надосмиевая кислота“ — OsO_4 при подкислении осмиатов, например K_2OsO_4 , которые, подобно манганатам, при этом распадаются на высший и низший окислы, такому расщеплению подвергаются также и соли кислоты H_2OsO_3 , разлагаясь при подкислении на OsO_4 и $Os(OH)_4$. Высшие окислы осмия и рутения, OsO_4 и RuO_4 , легко могут быть выделены благодаря их летучести. В виду того, что они не получаются путем дистилляции при простом нагревании в кислороде, для их приготовления окисляют металлы в растворе, причем соединения осмия окисляют нагреванием с царской водкой, а соединения рутения — нагреванием с щелочным раствором хлора, и затем отгоняют легко летучие четырехокиси. Если подвергнуть обработке родий таким образом, как это было сейчас описано для рутения, то образуется $RhO_2 \cdot 2H_2O$ в виде зеленого нелетучего порошка.

В тех случаях, когда эти металлы образуют гидраты окислов, последние получаются путем обменного разложения солей с едкими или углекислыми щелочами. Таким способом получаются, между прочим, $\text{Au}(\text{OH})_3$, $\text{Pt}(\text{OH})_2$, $\text{Pt}(\text{OH})_3$, $\text{Pt}(\text{OH})_4$, $\text{Ru}(\text{OH})_3$, $\text{RuO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Rh}(\text{OH})_3$, $\text{Pd}(\text{OH})_2$, $\text{Ir}(\text{OH})_3$, $\text{Os}(\text{OH})_3$, $\text{Os}(\text{OH})_4$ и другие гидраты окислов. Для этого можно исходить или из простых солей или также из комплексных соединений, как Na_3RhCl , K_2PtCl_4 , K_2PtCl_6 и т. д. В некоторых случаях гидраты окислов можно получать также гидролизом солей. Этот способ применим, главным образом, для получения гидратов AuO и Au_2O_3 из сернокислых солей золота путем добавления к ним воды.

Внешний вид. На цвет окислов и их гидратов большое влияние оказывает их физическое состояние. Наиболее известно это явление для HgO (сравни ниже), где разница цвета обуславливается величиной частичек окиси. В других случаях здесь имеет значение и различное строение. $\text{Au}(\text{OH})_3$, например, в свежеприготовленном виде имеет чижигово-желтый или оливково-зеленый цвет; затем его цвет переходит через оттенок ржавчины в охряно-бурый и после высушивания становится коричнево-черным. Следует считать, что здесь происходят те же явления, как у гидратированной PtO_2 , которая в свежесаженном состоянии имеет белый цвет, при кипячении принимает желтый цвет охры, а по мере высушивания все время буреет, переходя, наконец, в черный цвет. Гидрат окисла, получающийся при растворении PtCl_4 в концентрированной натриевой щелочи и при последующем осаждении уксусной кислотой, по Беллучи (*Z. anorg. Chem.* 44, 182 [1905]) является гексагидрооксоплатиновой кислотой $[\text{Pt}(\text{OH})_6]_2$. Последняя при нагревании переходит в кислоту $[\text{PtO}_4]_2\text{H}_2$, которая получается также при нагревании PtCl_4 с раствором едкого натра в запаянной трубке до 180° . При этом сильно окрашенный сначала раствор становится бесцветным и происходит выпадение осадка ржавого цвета. Поэтому нет необходимости допускать, что в случае потемнения типичных гелей при их высушивании обязательно происходит изменение их строения.

В этой группе преобладают коричневые, серые и черные окраски окислов. Кроме окиси ртути и уже упомянутых гидратов окислов платины и золота, почти только одни четырехокиси имеют светлую окраску. OsO_4 образует белую кристаллическую массу; после ее возгонки получаются бесцветные блестящие иглы; RuO_4 представляет собою золотистожелтые кристаллы, пары которых также желтого цвета. Au_2O во влажном состоянии имеет фиолетовый цвет; при высушивании этот цвет становится более серым. $\text{RhO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — зеленый, $\text{Ir}(\text{OH})_3$ — желтовато-зеленый. Черный цвет имеют порошки: Hg_2O , AuO , PtO_2 , PdO_2 , IrO , $\text{Rh}(\text{OH})_3$, последний во влажном виде — студнеобразен и имеет черный цвет, в сухом он — серый, с металлическим блеском. Чернобурыми являются $\text{Pt}(\text{OH})_2$, Os_2O_3 и $\text{Os}(\text{OH})_4$ (последний имеет слизистую консистенцию), Ag_3O , Au_2O_3 , $\text{Ru}(\text{OH})_3$, $\text{RuO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (последний имеет слизистую консистенцию). Коричневый цвет (а при потере воды — черный) имеет $\text{Pt}(\text{OH})_3$; темнокоричневым цветом отличается $\text{Pd}(\text{OH})_2$, краснобурый — PtO_3 и $\text{Os}(\text{OH})_3$, коричневым — RhO_2 . PtO и RhO образуют серые порошки, а RuO , OsO и OsO_2 — серо-черные; сине-черными являются Ru_2O_3 , Ir_2O_3 и PdO ; фиолетовый цвет с металлическим блеском имеет RuO_2 , изоморфная с SnO_2 .

Интересны разные окраски окиси ртути. При осаждении ее едким кали она имеет яично-желтый цвет, который при нагревании переходит в красный и при охлаждении уже не изменяется обратно на желтый. Также и окись ртути, получающаяся при нагревании ртути в атмосфере

кислорода имеет всем известный красный цвет; далее, сухая желтая окись ртути при хранении ее в стеклянных сосудах по истечении нескольких лет на местах, обращенных к свету, окрашивается в красный цвет. Это изменение окраски вызывается не образованием других модификаций окиси ртути, а зависит исключительно от различной величины составляющих ее кристалликов. Установлено, что желтая окись ртути растворяется в воде легче, чем красная, но это становится вполне понятным, если считать, что желтая форма имеет более мелкие кристаллы. И в самом деле, можно, подвергая красную окись ртути механическому растиранию, значительно увеличить ее растворимость. Обе формы при охлаждении до очень низкой температуры становятся совершенно бесцветными, но вновь принимают первоначальную окраску при нагревании (ср. стр. 381).

Растворимость и растворы. Растворимость желтой окиси ртути при 25° составляет 1:19300 частей воды, а при температуре кипения 1:2400; она, таким образом, достигает довольно заметной величины. Однако растворы ее почти не обнаруживают основных свойств и диссоциированным оказывается только 2% из всей растворенной окиси ртути, как это видно из ее крайне слабой электропроводности ($2,1 \times 10^{-6}$ обратных омов). В противоположность к этому, окись серебра — сильное основание. Ее растворимость при 25° , хотя и не очень значительна, составляя $2,16 \times 10^{-4}$ молей в литре, но степень диссоциации при 20° равняется около 66%. Она заметно окрашивает в синий цвет лакмус. Сильно основной характер окиси серебра обнаруживается уже по нейтральной реакции ее солей при испытании на лакмус. Что это основание принадлежит к числу наиболее растворимых окислов тяжелых металлов, видно далее из того, что оно выделяет Zn, Cu, Hg, Bi, Fe, Al, Cr, Co и другие металлы из их солей в виде гидратов окислов и только Cd, Pb и Mn осаждаются ею из их солей не полностью. С другой стороны, только гидраты окислов Zn, Cd, Pb и Mn окрашиваются в растворах серебряных солей в коричневатый цвет, т. е., следовательно, из них выделяется некоторое количество окислов. Все остальные окислы этой группы и их гидраты, кроме OsO_4 и RuO_4 (сравни. ниже), растворяются в воде крайне трудно.

Коллоидные растворы почти всех этих гидратов окислов получаются при выделении последних в присутствии защитных коллоидов — главным образом продуктов расщепления яичного белка. Коллоидные растворы ртути и серебра, благодаря их свойству легко восстанавливаться до металла, применяются в медицине. Золь окиси серебра очень легко восстанавливается водородом или окисью углерода. Au_2O в свежесожденном виде образует при действии раствора гидрата окиси калия коллоидный раствор даже в отсутствии защитных коллоидов. В других случаях едкое кали не оказывает сильного коллоидообразующего действия на эти соединения, в противоположность к гидратам окислов предыдущей группы. КОН может переводить в раствор только высшие окислы этой группы, которые уже отличаются способностью образовывать настоящие соли; так, $\text{Au}(\text{OH})_3$, хотя и довольно трудно на холоду, но легко при нагревании растворяется в КОН, образуя аурат; P_2O_5 при растворении в КОН образует соли кислоты $(\text{P}(\text{OH})_6)_3\text{H}_2$; $\text{RuO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворяется в едком кали, образуя желтый раствор; RuO_4 и OsO_4 , хотя также растворяются в едком кали (они растворяются даже в воде), но не образуют солей (см. стр. 398). В кислотах эти соединения растворяются не всегда, даже в том случае, когда окислы образуют соли с этими кислотами. Так, $\text{Au}(\text{OH})_3$ растворяется только в очень концентрированной азотной кислоте и при разбавлении раствора вновь выпадает в осадок благодаря гидролизу; $\text{P}(\text{OH})_6$.

также растворяется только в концентрированных кислотах и лишь в свежесозажденном виде; PdO совсем не растворяется, равно как и RhO_3 , OsO , OsO_2 и Ru_2O_3 ; наоборот, $Os(OH)_3$ и $Ru(OH)_3$ растворяются в кислотах. PtO_2 в одних случаях растворяется в кислотах, а в других не растворяется, смотря по тому, какова была ее предыдущая обработка.

Четырехокиси (тетроксиды). При высокой температуре улетучивается не разлагаясь только RuO_2 , которая при возгонке получается в виде фиолетовых с металлическим блеском кристаллов. Легче всего летучи и уже при низкой температуре возгоняются четырехокиси OsO_4 и RuO_4 . Первая из них, образующаяся при сгорании Os в O_2 в виде бесцветных прозрачных кристаллов, плавится при $40,1^\circ$ и кипит при 129° ; следовательно, она уже при комнатной температуре отличается очень значительным давлением пара, что обнаруживается по ее интенсивному, похожему на хлор, запаху. Последний ощущается еще при концентрации паров OsO_4 в 2×10^{-5} мг/см³, т. е. соответствующий ему порог раздражения обонятельного нерва лежит лишь немного ниже, чем у иодоформа (6×10^{-5} мг/см³). Однако никакого вкуса пары OsO_4 не имеют. Они оказывают очень раздражающее действие на глаза, вызывая режущую боль в них и ослабление остроты зрения. Равным образом и прозрачные, пахнущие озон, желтые и плавящиеся уже при 25° иглы, образуемые RuO_4 , очень легко летучи и при нагревании даже сильно взрывают. Значительное накопление кислорода в этих соединениях обуславливает их низкую точку испарения, — явление, с которым мы дальше опять встретимся при обсуждении высших окислов марганца (см. стр. 404). До последнего времени считалось, что эти соединения не являются кислотными ангидридами. Хотя они и растворяются в щелочах и даже в воде (RuO_4 — только в том случае, если она перед этим не была сплавлена, а OsO_4 образует при 20° в воде 6,5%-ный раствор), однако уже интенсивный запах этих растворов свидетельствует о том, что четырехокиси в значительной степени находятся в этих растворах в несвязанном виде. Имеются также указания на то, что все гидроксильные ионы добавленной щелочи присутствуют в растворе так, как будто бы в нем не находилось никакого другого постороннего вещества, и что лакмус в водных растворах этих соединений не краснеет. Равным образом значительная растворимость OsO_4 в четыреххлористом углеороде или сероуглероде (250 г в 100 г CS_2 при 20°), повидимому, характеризует это вещество, как неэлектролит. Странное явление, что столь высокий окисел не вызывает в растворах кислотных свойств, в то время как более низкие окислы (OsO_3) способны это делать, возбудило большой интерес. Вернер объяснил это обстоятельство тем, что число 4, как координационное число кислорода по отношению к центральным атомам, имеет в данном случае особенное значение. При рассмотрении состава кислородных кислот различных элементов, как, например, $[ClO_4]H$, $[SO_4]H_2$, $[PO_4]H_3$, действительно оказывается, что число 4 для кислорода в этих соединениях является предельным. Таким образом, если бы OsO_4 должен был действовать как кислотный ангидрид, то это число 4, как, например, в соединении $[OsO_5]H_2$, оказалось бы превзойденным. Впрочем нельзя не отметить, что существуют также кислоты, содержащие 6 атомов кислорода на один центральный атом. Так, например, известны периодаты (соли надиодной кислоты), отвечающие формуле $[JO_6]Me_3$ и некоторые другие подобные соединения, рассматриваемые очевидно как исключения (Wegner, Neue Anschauungen, 4 изд., стр. 120). Однако все эти споры, повидимому, становятся излишними поскольку основное наблюдение, а именно, что OsO_4 не образует солей, на деле не оправдывается.

Чугаев (Compt. rend. 167, 162 [1918]; Z. anorg. Chem. 172, 217 [1928]) сообщал, что ему удалось приготовить желтые и коричневые щелочные соли надосмиевой кислоты. Краус и Вилькен (Z. anorg. Chem. 145, 151 [1925]) приписывают этим солям формулу $\text{OsO}_4 \cdot 2\text{Me}^1\text{OH}$ и для фтористых солей $\text{OsO}_4 \cdot 2\text{Me}^1\text{F}$, а Д. Иосту и Р. Уайту (J. Amer. Chem. Soc. 50, 81 [1928]) удалось установить, что коэффициент распределения OsO_4 в растворе между CCl_4 и водой очень значительно изменяется, если к воде добавить гидрата окиси калия. Однако и после этих фактов остается удивительным, что надосмиевая кислота является столь слабой, между тем как она, будучи производной от такого высокого окисла, как OsO_4 , должна была бы быть сильной кислотой; поэтому не исключена возможность, что ее „соли“ являются не истинными солями, но продуктами присоединения к OsO_4 другого типа. Ведь OsO_4 может образовывать комплексные соединения также и с относительно слабыми основаниями.

Четырехокиси являются сильными окислителями; в то время как OsO_4 в изолированном виде устойчива, RuO_4 с течением времени, в особенности в растворе, самопроизвольно разлагается, выделяя кислород. При восстановлении OsO_4 получается $\text{Os}(\text{OH})_4$, отличающийся чрезвычайно сильной красящей способностью, благодаря чему он и применяется для окраски микроскопических препаратов. В присутствии щелочи разложение RuO_4 происходит только до семивалентной ступени, которой соответствует окисел Ru_2O_7 ; хотя этот окисел в изолированном виде и неизвестен, но он образует соли, например, KRuO_4 . Черные кристаллы этих солей получают также при окислении хлором оранжево-желтых рутениатов, которые, соответственно манганатам, имеют формулу Me_2RuO_4 . Соляная кислота может восстанавливать RuO_4 до трехвалентной ступени.

Аураты, осмиаты, рутениаты и пр. Хотя эти соли, в которых окислы благородных металлов играют роль кислотных ангидридов, подлежат собственно обсуждению только в следующем отделе, но мы из практических соображений коснемся их теперь же. Эти соли известны только для рутения (см. выше), осмия, платины и золота. **О с м и а т ы**, например, $\text{K}_2\text{OsO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ получаются в виде гранатово-красных кристаллов при восстановлении щелочного раствора OsO_4 несколькими каплями спирта. На воздухе они, если не содержат щелочи, обратно превращаются в OsO_4 ; при восстановлении из них получается $\text{Os}(\text{OH})_4$. Индигово-синее соединение OsO_3K получается при сухом нагревании $[\text{OsO}_3\text{N}]\text{K}$ (см. стр. 400). **А у р а т ы**, MeAuO_2 , образуются при растворении $\text{Au}(\text{OH})_3$ в очень крепкой едкой щелочи; из получающегося при этом слегка желтоватого раствора, который очень сильно гидролизован, при испарении выпадают слабо желтоватые иголки, имеющие, например, состав $\text{KAuO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Соль бария, $\text{Ba}(\text{AuO}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{AuO}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — трудно растворима и образует мелкие зеленые кристаллы, соль кальция растворяется в избытке раствора кальциевой соли, примененной в качестве ее осадителя. **П л а т и н ы** известно несколько рядов солей: соли гексаоксоплатиновой кислоты (см. стр. 395), например, $[\text{Pt}(\text{OH})_6]\text{K}_2$, получаются из свободной кислоты и щелочей; они золотисто-желтые и изоморфны со станинатами $[\text{Sn}(\text{OH})_6]\text{Me}_2$. Щелочные соли растворяются легко, а соль бария — трудно. Более сильно окисленное соединение $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{PtO}_3$ получается при анодном окислении щелочного раствора этих платинатов; с уксусной кислотой оно дает PtO_3 (см. стр. 394), которая с течением времени теряет кислород, а с соляной кислотой — выделяет хлор. Относительно рутениатов см. выше.

Аммиакаты окислов благородных металлов. Окислы благородных металлов образуют два различных рода продуктов реакции с аммиаком. Продукты первого рода отличаются сильной взрывчатостью (гремучее серебро, гремучее золото, аналогичные соединения с меньшей взрывчатостью для ртути и платины); соединения второго рода лишены этой способности или отличаются ею в едва заметной степени; здесь мы имеем соединения с обычными свойствами металламмиакатов (платины и палладия).

Из взрывчатых соединений гремучее серебро является наиболее бризантным. Оно получается в виде черного порошка из окиси серебра

и аммиака или при прибавлении едкого кали к аммиачному раствору какой-нибудь серебряной соли; уже в маточном растворе оно при малейшем движении может взрывать с огромной силой. В водном аммиаке оно растворяется и в этом растворе обнаруживает сильно основные свойства, превосходя в этом отношении несколько $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Поэтому можно принять, что в нем содержится комплекс $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_x]\text{OH}$; уже AgOH является сильным основанием; поэтому такое комплексное соединение должно иметь еще более сильный основной характер (см. ниже).

Лучше исследованным является гремучее золото, аналогичное гремучему серебру (Weitz, Апп. 410, 117 [1915]). Его также получают, действуя аммиаком на окисные соединения золота, лучше всего на раствор хлорного золота; однако получающийся при этом коричневый осадок не является соединением $2\text{Au}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{NH}_3$, а содержит еще хлор; к нему примешано еще и не содержащее кислорода соединение $[\text{Cl}(\text{NH}_3)_2\text{Au}]_2\text{NH}_3$, которое, однако, при промывании аммиаком гидролизуется, после чего взрывчатость гремучего золота увеличивается. При встряхивании с раствором, содержащим хлор, из продукта гидролиза образуется соединение, содержащее хлор, и между содержащим и не содержащим хлор веществами устанавливаются неопределенные равновесные состояния. Из крепкого раствора нашатыря получается однородный и невзрывчатый диамидохлорид золота $\text{AuCl}(\text{NH}_3)_2$. При нагревании $2\text{Au}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{NH}_3$ с водой получается более взрывчатый $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{NH}_3$, но если нагревание производить в сухом виде, то образуется также более взрывчатый $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{NH}_3$, который далее дает взрывчатое закисное соединение золота $\frac{3}{2}\text{Au}_2\text{O} \cdot 2\text{NH}_3$.

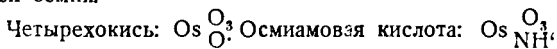
Взрывчатость этих соединений можно было бы объяснить тем, что склонность содержащихся в них кислорода и водорода соединяться друг с другом с образованием воды значительно сильнее, чем их связь с металлом и соответственно с азотом. Основания для их разложения здесь те же самые, какие, например, существуют в соединении NH_4NO_2 (см. стр. 140), однако, в последнем случае кислород значительно прочнее связан с азотом, чем в первом случае — с металлом. Сообразно этому, все металлические окислы, имеющие очень незначительные теплоты образования, поскольку они вообще способны образовывать аммиакаты, должны были бы также давать соответствующие взрывчатые соединения; и, действительно, существует и „гремучая платина“, которая образуется при взаимодействии едкого кали с хлороплатинатом аммония, далее, взрывчатые соединения окиси ртути с аммиаком, из которых наиболее известно основание Миллона (см. ниже); это последнее соединение можно рассматривать также и как аммиакат, именно $2\text{HgO} \cdot \text{NH}_3$, хотя и другие формулы строения для него имеют свои оправдания. Его взрывчатые свойства, впрочем, очень незначительны, но если его обезводить или если при высокой температуре пропускать газообразный аммиак над ртутью, то получается гораздо более взрывчатое коричневого цвета соединение, которому приписывают формулу $(\text{NHg}_2)_2\text{O}$; это соединение во всяком случае не содержит водорода и поэтому приведенное выше объяснение взрывчатости для него не подходит.

Замечательно, что существуют также аммиакаты платины и другие аналогичные соединения, не отличающиеся или почти не отличающиеся взрывчатостью. Может быть, в этих случаях значительно более прочная связь азота с металлом затрудняет сопровождающееся взрывом разложение этих соединений.

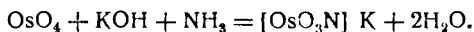
Так, например, из сульфата $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ и баритовой воды получается $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ в виде белых, легко растворимых и совершенно невзрывчатых иголок. Аналогично образуется соединение $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2]$ из $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4]$; при обезвоживании этого соединения образуется нерастворимый и невзрывчатый окисел $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{O}]$. Такие соединения известны и для четы-

рехвалентной платины, например $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_4$; белые, еле растворимые в воде таблички этого соединения, имеют очень сильно щелочную реакцию, равно как и $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_4]$, желтые почти не растворимые кристаллы которого получают из $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_3)_4]$ и аммиака. — Для палладия также известны подобные соединения, например $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]$. Соединение двухвалентного осмия $\text{Os}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3$, наоборот при нагревании дает вспышку. Этот коричнево-черный порошок образуется при нагревании раствора OsO_4 с водным аммиаком; он, хотя и с трудом, но все же растворяется в кислотах, образуя краснубурый раствор, из которого в неизменном виде осаждается вновь едким кали, и, следовательно, функционирует здесь в качестве основания.

Следует, наконец, упомянуть об „осмиамовой“ кислоте, которая, согласно Вернеру и Динкляге (Ber. 34, 2698 [1901]) рассматривается как $[\text{Os}_2\text{N}_2]_2\text{H}$, т. е. как имид четырехокиси осмия.



Ее калийная соль получается при действии аммиака на раствор четырехокиси в калийной щелочи:



Она образует желтые октаэдры и при нагревании до 440° теряет свой азот, причем остается синее соединение $[\text{OsO}_3]\text{K}$ цвета индиго. С концентрированной соляной кислотой она, выделяя хлор, образует красные кристаллы $[\text{Os}_2\text{Cl}_6]\text{K}_2$; были описаны и аналогичные ее соли с более тяжелыми щелочными металлами.

ОТДЕЛ ТРЕТИЙ

Кислотообразующие металлические окислы, металлические кислоты

Если металл отличается переменной валентностью, то сила основных свойств гидратов окислов этого металла понижается с повышением степени окисления. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ является более слабым основанием, чем $\text{Fe}(\text{OH})_2$, а $\text{Sn}(\text{OH})_4$ более слабым, чем $\text{Sn}(\text{OH})_2$. Это видно уже из возрастающей легкости, с которой происходит гидролиз солей высших степеней окисления. Когда валентность металла достигает определенной степени высоты, то основной характер гидратов его окислов почти исчезает, и они становятся уже неспособными образовывать с кислотами соли; это, например, наблюдается для $\text{Mn}(\text{OH})_4$, который уже почти не образует с кислотами настоящих солей. В тех случаях, когда удается приготовить еще более высокие окислы, чем эти нейтральные, то эти высшие окислы, вместо основного характера, приобретают уже характер кислотных ангидридов; шести- и семивалентный марганец дает, например, соли, в которых он определенно функционирует исключительно в качестве кислотообразующего элемента. Следует себе представлять дело таким образом, что если в каком-нибудь соединении, содержащем группы OH способность этого соединения к отщеплению OH' -ионов будет ослаблена, то благодаря этому одновременно будет усиливаться его способность отщеплять ионы H^+ .

Если рассматривать металл, как положительную, а кислород как отрицательную составную часть окисла, то ясно, что чем больше соединить этих отрицательных составных частей с положительной, тем более должен быть подавлен и замаскирован его положительный характер; вообще, при значительном преобладании в каком-нибудь соединении однородных атомов эти соединения становятся похожими на свойства самих этих преобладающих атомов. Так, например, окислы или хлориды наивысших степеней окисления гораздо более летучи, чем соответствующие соединения более низких степеней окисления, так как первые в большей мере приобретают свойства кислорода или хлора.

Согласно сказанному, кислотообразующими могут быть только такие металлы, которые могут обнаруживать высокую валентность и поэтому

могут присоединять к себе много атомов кислорода. Уже при четырехвалентной ступени окисления элементов часто обнаруживается кислотно-ангидридный характер окислов металлов (Pb, Sn); при пятивалентной и более высоких степенях окисления этот характер проявляется почти всегда. Поэтому то мы в периодической системе находим кислотообразующие металлы с правой стороны. При этом характерно, что часто соответствующие кислоты не удается изолировать в свободном состоянии: они или переходят в ангидридную форму (хромовая кислота) или подвергаются гораздо более глубокому разрушению (железная кислота, марганцовая кислота), или, наконец, полимеризуются (молибденовая кислота).

В дальнейшем изложении мы ограничимся рассмотрением следующих кислот:

марганцовистая, марганцовая, железная,
хромовая, молибденовая, вольфрамовая, урановая,
ванадиевая, ниобовая, танталовая.

О кислотах полуметаллов, мышьяка и сурьмы, а также висмута будет сказано ниже, о кислотах благородных металлов см. стр. 394 и 397

Свойства этих кислот очень различны. Некоторые из них известны только в форме своих солей и не могут быть получены в растворе в свободном виде (H_2MnO_4 ; H_2FeO_4); другие, хотя и получаются в растворах и даже в очень концентрированных, однако при попытке изолировать их в чистом виде разлагаются ($HMnO_4$, H_2CrO_4); еще другие получаются в некоторой концентрации и только в виде псевдораствора (молибденовая, вольфрамовая, урановая, ванадиевая, ниобовая и танталовая кислоты) и, однажды выделенные, могут быть лишь с трудом переведены обратно в раствор, причем иногда этого сделать даже и совсем не удается; в этих случаях не устанавливается равновесие между осадком и раствором. Очень значительны здесь также различия в образовании солей. Кислоты железа и марганца образуют только нормальные соли, хромовая же кислота — кроме нормальных солей — еще такие соли, в которых она присутствует в конденсированной форме, т. е. в которых несколько молекул кислоты соединились в одну путем выделения воды и частичного образования ангидрида; у остальных кислот такие конденсационные и полимеризационные явления становятся еще более сложными, причем образуются аутокомплексы, отличающиеся большей стойкостью и высокой молекулярной величиной, а это вызывает чрезвычайно разнообразие в типах солей. В связи с этой способностью образовывать комплексы находится и большая склонность этих кислот к образованию гетерополикислот (см. стр. 324). Благодаря всем этим обстоятельствам можно параллелизм между отдельными кислотами этой группы проводить только в крайне ограниченной мере.

Получение и области существования. Общим для всех этих кислот является наиболее важный способ их образования: они получают в виде солей, если какое-нибудь соединение соответствующего металла низшей степени окисления нагревать со щелочью в присутствии окисляющих средств. В случае молибдена, ванадия, ниобия, тантала, вольфрама и урана, где степень окисления окислов, лежащих в основании кислот, является вообще наиболее устойчивой, соответствующие окислы: MoO_3 , WO_3 , VO_3 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 образуются также и в отсутствие щелочи, при нагревании этих металлов на воздухе или при обжиге их низших окислов, гидратов, окислов, сульфидов и т. д. при высокой температуре. Иначе обстоит дело для соединений хрома, марганца и железа. Здесь при обычных температурах прокаливания устойчивыми являются окислы низших степеней, а именно Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Mn_2O_4 . Шести- и более валентные соединения в этом случае получаются при нагревании на воздухе низших

соединений лишь в присутствии щелочей; для этого какое-нибудь соединение хрома или марганца низшей валентности сплавляют на воздухе с едким кали или натром, или вместо едких щелочей пользуются углекислыми солями щелочных металлов: углекислота из них при высокой температуре улетучивается: $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + 3\text{O} = 2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 2\text{CO}_2$. При этом кислород воздуха образует промежуточно перекиси щелочных металлов, которые затем и производят окисление. Сильнее и глубже, чем кислородом воздуха, окисление осуществляется при действии нитратов или хлоратов щелочных металлов в присутствии карбонатов щелочных металлов. Кислород, необходимый для окисления, находится здесь уже в концентрированном виде. Замечательно, что окисление соединений марганца при действии едкой щелочи на воздухе никогда не доходит полностью до манганата K_2MnO_4 . При большом избытке едкого кали, т. е. при очень благоприятных для окисления условиях, получается сплав, в котором вместо соединения MnO_3 содержится только 2,6 атома кислорода на 1 атом марганца. Этот сплав имеет интенсивный темнозеленый цвет и, согласно исследованиям Сакура (Ber. 43, 381, 448 [1910] 44, 777 [1911]), содержит наряду с манганатом соединения манганита, т. е. соли ангидрида MnO_2 ; калийное соединение, согласно Сакуру, имеет состав $8\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Mn}_5\text{O}_{13}$, а натриевое $4\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_5$. Более вероятно, что в этих темнозеленых сплавах мы имеем дело с твердыми растворами, а не с отдельными соединениями, однако, доказательств образования здесь равновесных состояний между манганитом и манганатом пока еще не было дано. Те же самые вещества получают, впрочем, не только при окислении низших степеней, но и при прокаливании перманганата с едкой щелочью и даже при нагревании перманганата в отсутствие щелочей. Едкие щелочи при этом можно заменять и более слабыми основаниями, как например, известью или едким баритом. С другой стороны, перманганаты при прокаливании образуют такие же продукты восстановления. В отношении самого процесса образования перманганатов интересным является то, что он происходит не благодаря первичному окислению низших степеней, но образуется вследствие их расщепления, после которого уже происходит окисление. Действительно, если подвергать MnO_3 нагреванию со щелочами в отсутствие окисляющих веществ, то уже при 130° происходит образование манганата, при чем наблюдается расщепление MnO_2 согласно реакции $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnO}_3 + \text{Mn}_2\text{O}_3$ и затем уже MnO_3 соединяется со щелочью; образовавшаяся Mn_2O_3 окисляется опять в MnO_2 только уже вторично, а затем MnO_2 подвергается вновь тому же разложению; однако указанное окисление Mn_2O_3 происходит только при температуре, близкой к красному калению. Манганат может также разлагаться при сильном прокаливании, при чем образуются низшие степени окисления марганца. При этом разложении получают определенные давления равновесия, которые в частности и для K_2MnO_4 , как для исходного вещества, имеют следующие значения:

Температура	507	572	629	667°
Давление кислорода . . .	11	52,6	221	532 мм.

В той смеси окислов марганца и основания, которая образуется при нагревании перманганата, устанавливаются следующие давления равновесия обратной реакции:

Температура	505	560	600°
Давление кислорода	50	129	400 мм.

Совершенно аналогичными являются, вероятно, соотношения и у красных сплавов, которые получают при сплавлении соединений железа

с едкими щелочами на воздухе или в присутствии соды и селитры или какой-нибудь хлорноватой кислоты. Эти сплавы содержат ферраты, например, K_2FeO_4 ; однако их нельзя готовить при слишком высокой температуре, так как тогда феррат вновь подвергается разложению. Точно также восстанавливаются при высокой температуре и ванадаты. Щелочные ванадаты при прокаливании выделяют с растрескиванием кислород, а получившиеся сплавы образуют при быстром охлаждении темные продукты, в которых содержатся соединения не только пентавалентного, но также и шестивалентного ванадия, если же им дать медленно охладиться на воздухе, то они опять присоединяют кислород и застывают в виде чистой красной массы пентавалентного ванадата. Нормальные хроматы выдерживают очень высокое нагревание, не теряя кислорода, но кислые при этом также обнаруживают склонность восстанавливаться—так, расплавленный $Na_2Cr_2O_7$ уже при 400° выделяет пузырьки кислорода. Ведь и сам хромовый ангидрид, лежащий в основе этих соединений, разлагается при высокой температуре, выделяя кислород (см. стр. 413). Напротив, соли кислот этой группы—молибденовой, вольфрамовой, ниобовой и танталовой—выдерживают нагревание, не разлагаясь или, по крайней мере, не восстанавливаясь.

Из сказанного выше ясно, как следует поступать при получении этих солей по способу щелочно-окислительного сплавления. Если степень окисления, к которой принадлежит данный кислотный ангидрид, является обычной для элемента и содержится уже в исходном материале, как это большею частью имеет место для Mo, W, U, Nb, Ta, V, то достаточно произвести сплавление с щелочью без добавления окисляющих средств. Так, ниобаты и танталаты получают из ферро-(мангано)-ниобата (танталата) и из ниобита (танталита, колумбита) простым сплавлением с содой или с едкой щелочью; таким же образом молибдаты получают из природного молибденовокислого свинца, желтой свинцовой руды, или также из молибденового блеска (молибденита) MoS_2 , при чем этот последний сначала переводят обжигом в MoO_3 . Также и ванадаты получают из природных ванадатов тяжелых металлов путем сплавления их со щелочью, так же как и вольфраматы, для чего подвергают вольфрамит $(Fe, Mn)WO_4$ окислительному (чтобы перевести железо в нерастворимое состояние) обжигу с содой в пламенных печах и затем выщелачивают образовавшийся воднорастворимый вольфрамат натрия. Наконец, совершенно таким же путем получают и уранаты сплавлением урановой смоляной обманки. Так как уранат натрия в воде не растворяется, то его переводят в раствор добавлением избытка соды, при чем он переходит в карбонат уранила-натрия; последний из раствора затем осаждают серной кислотой в виде ураната натрия. Окислительное щелочное сплавление требуется только для хрома, железа и марганца, так как последние встречаются в природе в виде низких степеней окисления. Так, для получения марганата пользуются, например, в качестве исходного материала пиролюзитом, для получения хромата—хромистым железняком, феррохромитом $Fe(CrO_2)_2$.

Природные соли разлагаются кислотами только в редких случаях. Так, при действии на шеелит $CaWO_4$ серной кислоты получается вольфрамовая кислота, а ниобовую и танталовую кислоты получают сплавлением соответствующих минералов с бисульфатом калия, при этом кислоты, в виду их нерастворимости в воде, остаются после выщелачивания в остатке; они впрочем, получают в сильно загрязненном виде с примесью, главным образом, титановой кислоты; очищение их производится путем переведения этих примесей во фтористые соли (см. стр. 307) и путем последующей кристаллизации.

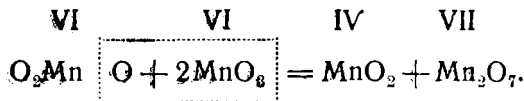
Кроме описанных способов получения по методу сплавления, существуют еще и другие, при которых применяется окисление в растворе. Эти методы, однако, имеют значение только для тех кислот, которые могут быть получены лишь из других более постоянных степеней окисления, т. е. для кислот железа, хрома и марганца. В кислом растворе такое окисление протекает хуже, чем в щелочном, а для железа оно вообще не удается, так как получающаяся при этом железная кислота в свободном состоянии совершенно неустойчива; для марганца и хрома такое окисление удается при действии PbO_2 в крепкой азотной кислоте; при помощи этой реакции, как известно, можно установить присутствие чрезвычайно ничтожных количеств марганца, благодаря получающейся при этом интенсивно-фиолетовой окраске раствора;—

кроме того это окисление может производиться при помощи перекиси водорода или солей надсерной кислоты, но только для соединений хрома, в виду того, что перманганаты, как известно, опять восстанавливаются перекисью водорода, это обстоятельство дает возможность разделять оба этих металла; в сернокислом растворе марганец окисляется при этом только до четырехвалентной ступени. Наконец, хромовые соли окисляются до хроматов также и при действии перманганата. Более важное значение имеет окисление в щелочном растворе; последнее удается при помощи H_2O_2 , персульфатов и даже высших окислов благородных металлов, но в особенности легко протекает это окисление до высшей ступени для хрома, и несколько труднее для марганца и железа — при действии хлорноватистых и бромноватистых солей; широко применяется также электролитическое окисление в щелочной среде, которое также очень хорошо удается для железа, хрома и марганца. Раствор соли металла в щелочи или суспензия его гидрата окисла на аноде, который обычно делается из того же металла, легко переводится в высшую ступень окисления. Для хрома электролитическое окисление дает хорошие результаты также и в слабом сернокислом растворе, чем и пользуются для регенерации хромовых щелочных растворов, образующихся в органической технике при окислениях хромовой кислотой. Перманганаты и хроматы в настоящее время большею частью получают электролитически; по этому способу хорошо удается даже приготовление нерастворимых хроматов, как, например, имеющего значение в качестве краски хромата свинца; для этого производят электролиз хромового раствора или щелочного хромата, применяя свинцовый анод; при этом образующийся хромат свинца постоянно спадает с него, так что, если к раствору добавить немного хлората, то анод остается все время чистым. Если хлората не добавлять, то на аноде плотным слоем откладывается хромат свинца и препятствует дальнейшему электролизу. Одновременная разрядка ионов хлората (хлорноватой кислоты) препятствует здесь образованию плотного слоя хромата свинца на аноде, а рыхло пристающие к аноду кусочки его не препятствуют растворению анода.

Марганцовистая и марганцовая кислоты по своим свойствам настолько отличаются от хромовой кислоты, а эта последняя — от остальных кислот этой группы, что мы здесь остановимся на каждой из них в отдельности.

Соединения шести- и семивалентного марганца. О получении см. стр. 402. Марганцовистая кислота является по видимому слабой кислотой, а марганцовая, наоборот, — очень сильной кислотой.

Марганцовистая кислота H_2MnO_4 известна только в виде ее солей, но не в чистом состоянии, а также не в водных растворах; не существует в свободном состоянии также и ее ангидрид MnO_3 . Марганцовая кислота $HMnO_4$, хотя и неизвестна или почти неизвестна в 100% виде, но ее знают в водном растворе, а также в форме ангидрида Mn_2O_7 . При попытке получить марганцовистую кислоту из темнозеленых растворов ее солей она немедленно разлагается на низшую и высшую степени окисления, что схематически можно изобразить уравнением



Таким образом выпадает осадок перекиси марганца, а жидкость, благодаря тому, что Mn_2O_7 с водой немедленно образует $HMnO_4$, окрашивается в малиново-фиолетовой цвет. Так как фиолетовый перманганат

можно обратно превратить в зеленый манганат, а этот последний опять разложить на перекись марганца и перманганат, то темнозеленый сплав, получающийся при сплавлении перекиси марганца с окисляющими веществами, вследствие его способности менять свою окраску получил название „минерального хамелеона“. Зеленый манганат является устойчивым в растворе, только при явственно щелочной реакции. Достаточно в такой раствор пропустить углекислоту, чтобы появился фиолетовый перманганат. Ведь уже углекислотой, содержащейся в незначительном количестве в воздухе, можно пользоваться для технического получения перманганата, если просасывать через зеленый раствор манганата большое количество воздуха. Еще скорее это разложение происходит при добавлении к раствору какой-нибудь кислоты, безразлично слабой или сильной; однако кислота при этом не должна отличаться восстанавливающими свойствами, иначе она восстановит образовавшийся перманганат. Поэтому в данном случае нельзя применять соляную кислоту, которая с перманганатом выделяет хлор.

Свободный от примеси посторонних солей раствор марганцевой кислоты получается при обменном разложении перманганата бария с вычисленным количеством серной кислоты. Этот раствор в разбавленном состоянии вполне устойчив, и его можно концентрировать без разложения марганцевой кислоты до содержания 20% HMnO_4 ; при большей концентрации начинает выделяться кислород. Очень концентрированная HMnO_4 легко разлагается на воду и ангидрид, Mn_2O_7 ; последний, благодаря его летучести, легко может быть удален из раствора. Для этого растворяют в не слишком разведенном растворе серной кислоты перманганат калия и нагревают до 60° . Непосредственно в виде маслянистых капель ангидрид выделяется, при внесении KMnO_4 в охлажденную концентрированную серную кислоту. При этом Mn_2O_7 частично растворяется в серной кислоте, образуя зеленый, а не фиолетовый раствор, а оставшийся нерастворенным Mn_2O_7 , будучи более тяжелым, чем серная кислота, выделяется на дне в виде густой черной жидкости с металлическим блеском. Последняя отличается взрывчатыми свойствами, однако в умеренной степени; ее можно перегонять, причем пары ее имеют фиолетовый цвет; иногда она детонирует уже при умеренном нагревании в том случае, если с нею вступают в соприкосновение окисляющиеся вещества; органические вещества при этом воспламеняются. При взрывах выделяет дым, состоящий из MnO_2 . Разложение Mn_2O_7 происходит также и без взрыва, постепенно от действия влажного воздуха; выделяющийся при этом кислород оказывается сильно озонированным. Раствор Mn_2O_7 в концентрированной серной кислоте имеет, как мы уже упоминали, зеленый цвет, но его водный раствор переходит в знакомый нам малиново-фиолетовый цвет марганцевой кислоты.

Твердые манганаты не окрашены в зеленый цвет, который известен нам по их растворам или сплавам, где они находятся в растворенном состоянии. Калийная соль K_2MnO_4 имеет томпаково-коричневый с медным оттенком, почти черный цвет, соответствующая натриевая соль — черная. Также и перманганаты не являются чисто фиолетовыми, но обладают характерным металлическим блеском, который как уже упоминалось, присущ и ангидриду Mn_2O_7 . Это блеск, напоминающий блеск золотистого жука, повидимому является особенностью всего класса высоковалентных соединений марганца. Цвет перманганатов имеет также определенный коричневый оттенок, который совершенно отсутствует у их растворов, в этом отношении они обнаруживают отдаленное сходство с кристаллами розанилина, которые так же и даже еще в большей степени обладают этим блеском. Цвет растворов манганатов и перман-

ганатов очень чистый и очень интенсивно зеленый или, соответственно, фиолетовый.

Растворимость манганатов натрия и калия очень велика: для калийной соли она очень сильно понижается при добавлении к раствору большого количества КОН и зависит лишь в незначительной степени от температуры; тем не менее эту соль можно кристаллизовать из разведенного едкого кали. Другие манганаты, кроме калиевого и натриевого, до сих пор еще не были получены в чистом виде. Наиболее известен из перманганатов перманганат калия, который очень хорошо кристаллизуется, в то время как соответствующая соль натрия легко расплывается. $KMnO_4$ довольно трудно растворяется в воде на холоду и значительно лучше при нагревании. 100 г воды растворяют при

темп: —0,58	+4	10	20	40	60	75°
гр. $KMnO_4$:	—3,0	3,4	4,4	6,5	12,5	22,0 32,4.

С увеличением атомного объема щелочного металла растворимость перманганатов убывает: так, $RbMnO_4$ при 60° растворяется только в количестве 4,6 частей, $CsMnO_4$ при этой температуре даже только в количестве 1,25 частей на 100 частей воды. Здесь мы наблюдаем те же самые соотношения, как у перхлоратов, с которыми у перманганатов и в других отношениях наблюдается большое сходство. Так, соли щелочных земель и тяжелых металлов в обоих этих классах очень легко растворимы, $KMnO_4$ и $KClO_4$ изоморфны и образуют между собою в любых отношениях смешанные кристаллы; напротив, $KMnO_4$ не смешивается с $NaMnO_4$ или с $AgMnO_4$. Подобным же образом впрочем манганаты изоморфны и с хроматами, сульфатами, селенатами. K_2MnO_4 образует смешанные кристаллы с K_2SO_4 ; но главным образом очень легко смешивается соответствующая глауберовой соли соль $Na_2MnO_4 \cdot 10H_2O$ с $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$. Аналогия здесь обнаруживается и в количестве кристаллизационной воды; в то время как манганат калия встречается только как безводная соль, манганат натрия, подобно его сульфату, кристаллизуется в виде различных гидратов (с 4, 6, 10 H_2O). Из перманганатов безводными являются щелочные соли (кроме Li), соль серебра, соль одновалентного таллия и соль бария; остальные соли кристаллизуются с водой, например, соль стронция с четырьмя, соль кальция с пятью, соли магния, цинка и никкеля с шестью, соль кадмия с семью и, наконец, перманганат меди с восемью молекулами воды. Растворы этих солей тяжелых металлов, впрочем, разлагаются при кипячении с водой в тем более сильной степени, чем слабее выражены металлические свойства содержащихся в них металлов. Плохо характеризованные качественно соли, напр., перманганаты алюминия, железа и др. вообще не выдерживают кипячения. Эти вещества обнаруживают окисляющее действие уже в твердом виде; так например, спирт, если им капнуть на перманганат кальция, загорается.

О чрезвычайно сильном окисляющем действии растворов перманганатов, и в особенности свободной марганцовой кислоты, уже не раз упоминалось. Об окислительном потенциале $HMnO_4$ см. стр. 127. Почти все вещества с „восстанавливающими“ свойствами осуществляют их в отношении перманганата, который в кислом растворе легко восстанавливается до двухвалентного, а в щелочном — только до четырехвалентного марганца. Нейтральный раствор здесь действует так же, как щелочной, так как ведь при восстановлении освобождается содержащееся в перманганате основание K_2O , которое и сообщает раствору щелочную реакцию. Если применять небольшое количество восстанавливающих средств (сульфит, алкоголь), то удается в щелочном растворе задержать восстановление перманганата на степени шестивалентного марганца. Наиболее часто употребляемыми восстановителями, кроме только что названных

является в этом случае H_2S , соли закисного железа, закисного олова, галоидоводородные кислоты H_2O_2 и т. д. Водород оказывает быстрое восстанавливающее действие только *in statu nascendi*, а в молекулярной форме действует очень медленно. Реакция восстановления при помощи щавелевой кислоты начинает протекать энергично только после образования закисной соли марганца. („Длительная реакция, требующая некоторого времени“). Эта последняя образует с перманганатом MnO_2 , который в свою очередь восстанавливается действием $H_2C_2O_4$, так что данная реакция сама создаст ускоряющий ее катализатор (аутокатализ).

Соединения шестивалентного железа. Ферраты. О получении их см. стр. 403. Ферраты еще более неустойчивы, чем манганаты. Они медленно разлагаются даже уже в щелочном растворе, выделяя кислород и переходя в гидрат окиси железа, однако, тем медленнее, чем сильнее щелочность раствора и чем он холоднее. Растворы ферратов имеют очень темную окраску глубокого аметистового до вишнево-красного цвета и из них можно, если они концентрированы, осадить путем добавления едкого кали калийную соль K_2FeO_4 , выпадающую в виде черно-красного порошка; получение аналогичным образом более растворимой натриевой соли не удастся. Легко получается также труднорастворимая бариевая соль в виде темнокрасного с пурпурным оттенком объемистого осадка, если раствор соли калия осадить разбавленным раствором какой-нибудь бариевой соли. Бариевая соль является наиболее устойчивой из всех ферратов и может быть высушена при 100° без заметного разложения. Можно считать, что ферраты изоморфны с манганатами, хроматами, сульфатами и т. д.

Соединения шестивалентного хрома. О получении см. стр. 401 и дальше. Хроматы Me_2CrO_4 по своему составу и способам получения соответствуют манганатам Me_2MnO_4 . Однако по своим свойствам они очень сильно отличаются от манганатов в том отношении, что у них отсутствует тенденция разлагаться с образованием высшей и низшей степеней окисления — шестивалентный хром как в щелочных, так и в кислых растворах является вполне устойчивым. В то время, как зеленые растворы солей марганцовистой кислоты при подкислении их немедленно с выделением перекиси марганца переходят в фиолетовую марганцовую кислоту, хромовая кислота в растворах настолько устойчива, что ее можно выделить даже в виде ее ангидрида.

Ангидрид хромовой кислоты получается в виде темно-красных блестящих игл, если к концентрированному раствору хромата калия добавить крепкой серной кислоты и смесь оставить стоять в течение продолжительного времени. Можно также его получить путем разложения хромовокислого свинца серной кислотой и последующего упаривания получившегося раствора.

Характерно, что кристаллы хромового ангидрида (гидрата в твердом состоянии не существует) получаются всегда только после продолжительного стояния. Это указывает на то, что кристаллы здесь образуются в результате протекающего во времени процесса конденсации. В самом деле, хромовая кислота обнаруживает очень сильную склонность отщеплять воду и образовывать поликислоты, при чем при подкислении происходят следующие процессы конденсации:



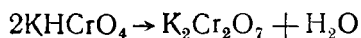
Следует считать, что трехокись содержит более чем в четыре раза полимеризованное вещество и что ему, следовательно, соответствует

формула $(CrO_3)_x$. Хотя переход хромовой кислоты H_2CrO_4 в дихромовую, $H_2(Cr_2O_7)$ и является, как будет объяснено ниже, мгновенным процессом, однако дальнейшая еще более высокая ее полимеризация требует известного времени, по крайней мере, если она должна совершиться так, чтобы наступила кристаллизация. Наоборот, деполимеризация при растворении хромового ангидрида в воде протекает очень быстро.

Что хромовый ангидрид сильно полимеризован, это заметно уже по его цвету. Последний при переходе от дихроматов к три- и тетрахроматам становится все более интенсивным; но глубоко красный цвет хромового ангидрида своей интенсивностью заметно превосходит красный цвет тетрахроматов. О соотношении между цветом и степенью полимеризации см. ниже. Также и штрих CrO_3 при трении о фарфоровую пластинку значительно темнее, чем у тетрахромата. Однако при высокой температуре может повидимому происходить деполимеризация, так как хромовый ангидрид, при улетучивании, при температуре выше 200° выделяет красный дым. Летучесть у него является свойством общим с некоторыми оксидами металлов, отличающимися значительным содержанием кислорода (сравн. OsO_4 , Mn_2O_7).

Во всяком случае, в значительной части он разлагается до испарения, выделяя при этом кислород и сначала вероятно переходя в хромат трехвалентного хрома, окрашенный в черный цвет (см. стр. 413), и образуя при более сильном нагревании зеленый окисел хрома. Благодаря этому CrO_3 является очень сильным окислителем; он бурно реагирует с легко окисляемыми элементами, как, например, с калием, серой, натрием, фосфором, а также с водородом, энергично окисляет газообразный аммиак и сернистый водород и воспламеняет некоторые органические вещества, как например, спирт; если его положить на бумагу, то последняя иногда также загорается. Хромовый ангидрид крайне гигроскопичен и очень легко растворяется в воде. 100 г воды при 0° растворяют 164 части, а при 100° — 207 частей CrO_3 .

Свободная хромовая кислота при подкислении разбавленного раствора ее солей не выпадает в осадок, а остается в растворе (в противоположность молибденовой, вольфрамовой и ванадиевой кислотам). При упаривании растворов никогда не образуются кислоты соли, а всегда получаются только полихроматы. Отщепление воды из кислых солей



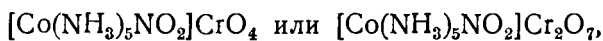
всегда происходит само собою, и при этом нельзя считать, что в растворе остается еще значительное количество ионов $HCrO_4'$, так как раствор при подкислении изменяет цвет, а это приводит к выводу, что в нем образуются ионы, имеющие иное строение. В то время, как ионы CrO_4'' являются желтыми и хроматы формулы Me_2CrO_4 также окрашены в тот же желтый цвет, — растворы их при подкислении изменяют этот цвет на желто-красный, о р а н ж е в ы й и даже почти красный, и, на самом деле, бихроматы $Me_2Cr_2O_7$ имеют всем известную красно-оранжевую окраску; хроматы более высокой степени полимеризации в твердом виде имеют еще более ярко выраженный красный цвет. Таким образом, следует принимать, что здесь в кислых растворах существуют на ряду друг с другом различные ионы хромата CrO_4'' , Cr_2O_7'' , Cr_3O_{10} , а также, вероятно, и Cr_4O_{13}'' и эти ионы находятся во взаимном равновесии. Однако до сих пор имеется мало данных, говорящих о наличии ионов три- и тетрахроматов в разбавленных растворах. Ведь возрастание разбавления раствора должно благоприятствовать реакции $Cr_2O_7 \rightarrow HCrO_4'$, т. е. образованию монохромата, так как это разбавление способствует гидролизу: $H_2Cr_2O_7 + H_2O \rightleftharpoons 2H_2CrO_4$, который должен

с увеличением количества воды увеличить количество ионов CrO_4^{2-} . В такой же или даже большей мере разбавление раствора ограничивает образование три-или даже тетрахромата, так как они при действии воды образуют дихромат. Все эти превращения происходят мгновенно. Что они действительно имеют место, видно из результатов исследования абсорбционного спектра раствора, который при разбавлении не подчиняется в данном случае закону Бера. Согласно этому закону, как известно, абсорбция света каким-нибудь веществом не зависит от разбавления, в котором он находится. Данное количество какого-нибудь вещества вызывает одинаковую абсорбцию, независимо от того, находится ли оно в концентрированном или разбавленном растворе. Поэтому, если оказывается, что абсорбция света каким-нибудь веществом изменяется при разбавлении раствора, то это указывает на то, что и само это вещество изменилось, т. е. что произошло некоторое изменение его строения. Простая ионизация не вызывает такого изменения (Hantzsch, ср. стр. 309). Кислые растворы хроматов не подчиняются закону Бера, и это означает, что растворенное вещество в разбавленных растворах этой кислоты имеет другое строение, сравнительно с тем же веществом, находящимся в концентрированных растворах. Это явление объясняется очень просто, если мы допустим, что по мере концентрирования растворов происходит все большая конденсация путем образования цепей. За это предположение говорят и другие явления. Так, электропроводность хромовой кислоты возрастает с разбавлением вплоть до концентрации 1/128, а затем понижается; равным образом и электропроводность растворов бихромата калия изменяется совершенно нормально: сначала по мере разбавления она увеличивается лишь очень медленно, но затем, начиная с определенной степени разбавления, ее дальнейший рост происходит гораздо быстрее. Медленное вначале увеличение электропроводности объясняется в данном случае усилением гидролиза в смысле реакции $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HCrO}_4^-$, ионы же HCrO_4^- движутся сравнительно медленно. Затем с дальнейшим разбавлением происходит диссоциация ионов HCrO_4^- с образованием быстро движущихся ионов CrO_4^{2-} . Впрочем как H_2CrO_4 , так и $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ являются сильными кислотами, однако от них легко отщепляется путем диссоциации только один водородный ион и, следовательно, они образуют ионы HCrO_4^- и HCr_2O_7^- . Бихромовая кислота даже несколько сильнее сравнительно с монохромовой. Диссоциация второго иона водорода происходит, как это обычно имеет место для сильных многоосновных кислот, только при значительном разбавлении раствора, при чем у бихромовой кислоты эта диссоциация происходит немного легче, чем у монохромовой. Упомянутый факт, то есть то обстоятельство, что отщепление от двухосновных кислот второго иона водорода начинается только после того, как первый ион уже в весьма значительной мере отдиссоциировал, обычно объясняют тем, что в этих кислотах один электрический заряд иона препятствует присоединению другого заряда. Однако, чем дальше друг от друга находятся те места, в которых расположены заряды, тем слабее становится их возможное отталкивающее действие, и так как в молекуле $\text{HO} \cdot \text{CrO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CrO}_2 \cdot \text{OH}$ водородные атомы, отщепляемые вследствие диссоциации, отстоят друг от друга дальше, чем в молекуле $\text{HO} \cdot \text{CrO}_3 \cdot \text{OH}$, то становится понятным, почему в первом из этих соединений образование второго заряда встречает меньшее препятствие.

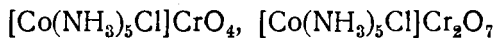
Соотношение количеств ионов хромата и бихромата в растворах устанавливали различными способами. Так как гидролиз ионов бихромата на ионы монохромата связан с увеличением количества молекул в растворе, то для установления степени этого гидролиза в этом случае представляется возможным воспользоваться осмотическими

методами, а также криоскопическим и эбуллиоскопическим (определение изменений точек замерзания и кипения). Сообразно формуле $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{CrO}_4$ можно определить некоторую константу $\frac{\text{Cr}_2\text{O}_7''}{\text{HCrO}_4'} = K$. Относительно многочисленных экспериментальных методов определения этой константы см., например, В. Sherill (J. Amer. Chem. Soc. 29.164 [1907]). Но не только у бихроматов, но и в растворах монохроматов должны под влиянием действия воды появиться равновесные состояния, которые можно свести к обыкновенному гидролизу. Щелочные хроматы имеют щелочную реакцию, так как находящиеся в их растворах ионы CrO_4'' отличаются, как уже было выше упомянуто, значительной склонностью переходить в ионы HCrO_4' ; этот переход происходит согласно уравнению $\text{CrO}_4'' + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCrO}_4' + \text{OH}'$, следовательно здесь освобождаются ионы OH' . Интересно отметить, что температура не оказывает большого влияния на эти равновесные состояния.

Соли хромовой кислоты. Нормальные соли хромовой кислоты Me_2CrO_4 в большинстве своем растворимы в воде или по крайней мере в слабо кислых растворах. Более слабой растворимостью отличаются только желтые хроматы бария, свинца и одновалентного таллия, а также темнокрасные хроматы серебра, одно- и двухвалентной ртути и висмута. Крайне трудно растворяются также хроматы и бихроматы ряда кобальтиаков и хромиаков, например:



далее



и многие другие. Из растворов этих металламмиаков можно осаждают и выкристаллизовывать их бихроматы из разбавленных кислых растворов, в то время как бихроматы, и, тем более, высшие хроматы тяжелых металлов можно выделить только из очень концентрированных растворов. Поэтому растворы бихроматов, которые, как уже было упомянуто, всегда содержат также и ионы CrO_4'' , образуют с солями бария, серебра и т. д. в разбавленных растворах всегда осадки нормальных хроматов. Хотя, впрочем, существуют также и бихроматы этих металлов, но они получаются только из кислых растворов, почти уже не содержащих ионов CrO_4'' . Так, например, $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ образуется из Ag_2CrO_4 при действии азотной кислоты крепостью не ниже 0,075 N.

Эта соль обратно переходит в хромат Ag_2CrO_4 при применении более разбавленной кислоты.

При BaCr_2O_7 требуется меньшая концентрация кислоты для получения только одной соли BaCrO_4 ; хромат стронция, который в нейтральном растворе можно еще до некоторой степени легко осадить, уже при очень слабом подкислении (уксусной кислотой) целиком переходит в раствор. Напротив, свинцовая соль даже конденсированной хромовой кислоты настолько трудно растворима, что практически свинец осаждается всегда полностью и поэтому только от количества примененной соли будет зависеть, который из хроматов образуется при осаждении. Также в этом случае можно путем добавления избытка воды перевести характерные своим красным цветом кристаллические полихроматы в желтые монохроматы. Полихромат одновалентного таллия образуются очень легко. Мы уже упоминали, что настоящих кислых солей, т. е. таких, которые, имея формулу MeHCrO_4 , содержат еще незамещенный водород, не образуется, ибо они немедленно переходят с отщеплением воды в бихроматы $\text{M}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Замечательной является разница в цвете у различных нормальных хроматов: в то время как большинство из них, независимо от того легко или трудно они растворяются—желтые, некоторые из труднорастворимых хроматов, а именно: хроматы серебра, ртути и висмута, имеют интенсивный пурпурно-красный цвет, который указывает на их отличное от первых строение, так как содержащиеся в обоих случаях металлические ионы сами по себе ведь бесцветны и не способны обуславливать углубления окраски (сравни также сказанное о хромате свинца на стр. 413). Здесь, повидимому, желтые хроматы являются истинными солями, а красные — псевдо-солями. Эта окраска позволяет применять красные хроматы в качестве индикаторов: так, в виду того, что хлористое или роданистое серебро растворяются труднее, чем хромовокислородное серебро, то при добавлении к интенсивно окрашенному раствору последнего избытка ионов хлора, окраска хромата перейдет в белый цвет хлористого серебра. При титровании азотнокислым серебром можно определить момент исчезновения всех ионов хлора по тому признаку, что дальнейшее прибавление раствора серебра вызовет появление коричневой окраски разбавленного раствора хромата серебра. Эта окраска снова исчезает при добавлении хотя бы одной капли избытка хлорида, так как темный цвет хромата серебра тотчас же пропадает, уступая место более светлому цвету щелочного хромата $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2\text{NaCl} \rightarrow 2\text{AgCl} + \text{Na}_2\text{CrO}_4$. Желтый цвет имеют также хорошо характеризованные основные соли хромовой кислоты, из которых наиболее известными являются легкорастворимая натриевая соль $\text{Na}_4\text{CrO}_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, цвета серы, а также труднорастворимая светложелтая, объемистая соль кальция $\text{Ca}_2\text{CrO}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Интересна также окраска основных свинцовых хроматов. Если свежес осажденную желтую хромовокислородную соль свинца обработать натриевой щелочью, то образуются огненно-красные осадки, соответствующие по своему составу формулам $2\text{PbO} \cdot \text{CrO}_3$, или $3\text{PbO} \cdot \text{CrO}_3$, или также $4\text{PbO} \cdot \text{CrO}_3$. Разница цвета между моно- и дихроматами значительно больше, чем между ди- и три- или даже тетрахроматами. Желтая окраска хроматов, несмотря на то, что она светлая, является очень насыщенной, так что уже небольшие количества хроматов могут придать эту окраску раствору. То же самое относится и к более темной оранжево-красной окраске ионов бихромата.

Из щелочных хроматов хроматы калия, рубидия и цезия выделяются своей способностью к кристаллизации. Средние соли калия, рубидия и цезия растворимы легче, чем их кислые соли, а соответствующие соли натрия, наоборот—труднее; поэтому хроматы натрия кристаллизуются с водой, а остальные щелочные хроматы—без кристаллизационной воды. Соли цезия наиболее труднорастворимы. В 100 г воды растворяются:

при темп.:	0	30	60	105,8°
г K_2CrO_4	57,1	65,1	74,6	88
„ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	4,6	18,1	46,1	109
„ Rb_2CrO_4	38,3	44,1	48,8	
„ $\text{Rb}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$		10,56		

$(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ при 30° растворяется в 100 г воды в количестве 40,5 г, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при той же температуре—в количестве 47,2 г. Все эти соли безводные. Наоборот, стоящая уже близко к солям щелочноземельных металлов, соль лития содержит воду (монокромат безводный и с $2\text{H}_2\text{O}$, дихромат с $2\text{H}_2\text{O}$); равным образом содержат воду и хроматы натрия. Для последнего известны монокромат с 0, 4, 6 и 10 H_2O , дихромат с 0 и 2, трихромат с 1 и тетрахромат с 4 молекулами H_2O . Соединение $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ совершенно аналогично глауберовой соли, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, изоморфно с нею и образует смешанные кристаллы в любых отношениях. Температура превращения $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, находящаяся при 19,525°, установлена настолько точно, что точка застывания этой соли, расплавленной в своей кри-

сталлизионной воде, может служить для термометрических целей. При плавлении декагидрата, смотря по обстоятельствам, образуется нестабильный гексагидрат, устойчивый до температуры в 25,90°, или же стабильный тетрагидрат, существующий до 62,8° и затем теряющий воду. Сообразно с этим мы из кривой растворимости этого гидрата приводим следующие точки. В 100 г воды растворяются при:

Temp.	0	19,52	25,9	62,8	80	100°
Na ₂ CrO ₄ (безв.)	31,7	79,2	86,1	123,3	124,3	126,0

Таким образом повышенные растворимости безводной соли (выше 62,8°) с повышением температуры—лишь незначительно. — Дигидрат Na₂Cr₂O₇ · 2H₂O становится безводным при 83°; растворимость равняется:

Temp.:	0	52	83	98°
г Na ₂ CrO ₄ (безводн.):	163,0	253,2	417	433.

Наконец Na₂Cr₂O₇ при 0° растворим уже в количестве 269,9 частей.

Для щелочноземельных хроматов их способность присоединять воду, а также их растворимость в ней возрастают от бария к магнию. В то время как соль бария безводна и растворяется лишь весьма незначительно, а именно, в количестве 2,04 мг в литре при — 0,88° и в количестве 4,36 мг в литре при 29,08°, магниевая соль, образующая гидраты с 5 и 7 молекулами H₂O, растворяется очень легко. Интересны соотношения растворимости для хромата кальция: здесь кроме безводной соли известны гидраты с 1/2 и 1 молекулой H₂O и два различных гидрата с 2H₂O; для всех этих пяти хроматов кальция получаются неодинаковые кривые растворимости. При этом оказывается, что растворимости всех этих пяти хроматов с повышением температуры уменьшаются, и только для одного из обоих дигидратов растворимость при повышении температуры несколько возрастает. Наблюдающиеся здесь соотношения до некоторой степени сходны с теми, с которыми мы опять встретимся у сульфатов церия (см. ниже), кроме того, мы не раз уже отмечали, что многие соли кальция характеризуются уменьшением их растворимости по мере повышения температуры. Процентное содержание безводного хромата кальция в насыщенных растворах составляет для гидратов с числом

молекул воды	0	1/2	1	2(β)	2(α)
при 0°	4,3	6,8	11,5	10,0	14,75
при 100°	0,42	0,8	3,1	при 40° 10,4	при 45° 152,3

Для хромата кальция хорошо известны также его кислые соли вплоть до тетрахромата, относительно основной соли см. стр. 411.

Также и в твердом и безводном состоянии кислые хроматы часто встречаются в различных модификациях. Это явление очень известно для бихромата калия. Последний получается в плотных кристаллах триклинической системы, плавящихся при 396°; по застывании расплавленной массы из нее выделяются крупные кристаллы, которые не идентичны с первоначальными. Они также являются неустойчивыми при низкой температуре и при охлаждении разлагаются, причем их синевато-красный цвет снова переходит в оранжево-красный цвет бихромата. Это разложение является обратимым, и точка превращения лежит здесь при 236°. Аналогично ведет себя и соответствующее соединение рубидия Rb₂Cr₂O₇, которое оказывается даже триморфным. Для соответствующего соединения аммония этого перехода обнаружить не удастся, так как оно, как мы уже упоминали (стр. 378), при нагревании выделяет азот и образует чистую Cr₂O₃. Нормальный хромат (NH₄)₂CrO₄ впрочем существует только при невысоких температурах. Уже при комнатной температуре он отщепляет аммиак и переходит в красный бихромат, который и является в этих условиях устойчивым. Однако, известны вполне устойчивые двойные соли нормального хромата аммония, как например, KNH₄CrO₄; да и вообще хромовая кислота, подобно серной, имеет тенденцию образовывать такие двойные щелочные соли, часто очень сложного состава. Ограничимся лишь приведением формулы одного из этих типичных соединений K₂Na(CrO₄)₂. Особенный интерес представляют также двойные соединения щелочных хроматов и галоидных солей ртути, строение которых еще совершенно не выяснено; из этих очень многочисленных соединений приведем здесь только имеющие формулы: K₂CrO₄ ·

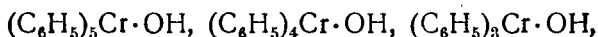
$\cdot 2\text{HgCl}_2$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HgCl_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 4HgCl_2 и ограничимся указанием, что и $\text{Hg}(\text{CN})_2$ образует аналогичные соединения. Эти последние несколько напоминают те двойные соединения хлорной ртути, которые мы встречаем у многих кобальтиаков, например $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 \cdot \text{HgCl}_2$ или $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl} \cdot 3\text{Hg}_3\text{Cl}_2$ и т. д.

Хромат свинца, „хромовую желть“ (получение см. стр. 403) можно осадить из растворов как хроматов, так и бихроматов. Это соединение желтого цвета является изоморфным с молибдатов свинца PbMoO_4 и является без сомнения наиболее трудно растворимым из всех хроматов, а также одним из наиболее труднорастворимых соединений свинца вообще, растворимым труднее, чем PbSO_4 . Его применению в качестве краски препятствует то обстоятельство, что его желтый цвет с течением времени переходит в красный; однако, этому можно помешать, путем примешивания к нему при осаждении некоторого количества сернокислого свинца. Изменение цвета в этом случае не объясняется, как это мы наблюдаем, например, в случае HgO (см. стр. 395), кстати сказать, менее растворимой, увеличением зерен, так как это вещество уже в самом начале является явно кристаллизованным; гораздо вероятнее, что мы имеем здесь дело с переходом его в красную форму, которая, как мы уже отметили, встречается у осадков хроматов ртути и серебра. О действии щелочей на хромат свинца ср. стр. 411.

Получить хроматы двухвалентного марганца, повидимому, не удастся. Хотя при действии солей двухвалентного марганца на хроматы и выпадает осадок, однако он образуется лишь медленно, и по его характеру в нем не следует видеть более высокой степени окисления, сравнительно с двухвалентным марганцем, и соответственно этому—более низкую степень окисления хрома, чем шестивалентная; отчасти здесь происходит окисление, а отчасти восстановление. Подобное же явление несомненно происходит и при действии солей трехвалентного хрома на хроматы. Возможно, что получающиеся при этом вещества являются хроматами трехвалентного хрома; так, например, одному из образующихся при этом соединений можно приписать формулу $2\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}_3$; оно, может быть, однако является соединением, содержащим четырех- или пятивалентный хром. И действительно, повидимому, соединения пятивалентного хрома существуют.

Если заставить хромовый ангидрид на холоду реагировать с очень крепкой соляной кислотой, то получаются растворы коричневого цвета, из которых можно выделить двойные соединения, имеющие формулы CrOCl_3 , RCl и $\text{CrOCl}_3 \cdot 2\text{RCl}$, в которых R обозначает калий, рубидий, цезий, аммоний, пиридин или хинолин. (Meyer und Best Z. anorg. Chem. 22, 192 [1899]; Weinland und Fiederer, Ber. 39, 4042 [1906]). Весьма вероятно, что в этих соединениях хром является действительно пятивалентным потому, что они образуют с аналогичными соединениями пятивалентного ниобия изоморфные смеси. Поэтому, не исключена возможность, что и „хроматы трехвалентного хрома“ также являются такой промежуточной ступенью. Хромат трехвалентного хрома получается также при сухом нагревании CrO_3 на воздухе с выделением кислорода, или, наоборот, при прокаливании $\text{Cr}(\text{OH})_3$ в токе кислорода, равно как и при нагревании азотнокислого хрома, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{aq}$. Эти соединения, из которых бурое соединение $2\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}_3$ отличается значительной магнитностью, а двуокись хрома $\text{CrO}_2 \cdot \text{aq}$, т. е. $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}_3 \cdot \text{aq}$ — черным цветом, нерастворимы в воде. Их получают также и мокрым путем, осажая хроматы путем добавления к ним солей трехвалентного хрома, а также путем восстановления бихромата окисью азота, тиосульфатом и другими восстановителями, причем они в этом случае получают в виде гидрогелей.

Здесь следует упомянуть также о крайне интересных, имеющих в значительной мере характер органических веществ, хромовых соединениях, полученных Ф. Гейном (см. например, Ber. 59, 362 [1926]), в которых валентность хрома является необычной, это сильные основания:



представляющие собою соединения, окрашенные в интенсивно оранжевый цвет, равно как и соединение $(C_6H_5)_4Cr$, которое, вероятно, полимеризовано. Способность высшего члена этого ряда уже при реакциях обменного разложения отщеплять фенильные группы, равно как и однородная окраска всех этих веществ, заставляет предположить, что они содержат „кристаллический фенил“. То же самое можно сказать и о соединении одновалентного хрома $(CrCl)$, которое, будто бы, образуется при действии фенил-магний-бромидом на $CrCl_3$ наряду с $(C_6H_5)_5CrCl$ (Ber. 60, 749 [1927]). Если это объяснение неправильно, то не остается ничего другого, как принять вместе с Гейном, что мы здесь имеем дело с хромовыми соединениями совершенно необычного характера.

Относительно реакций окисления, в которые вступают хроматы и свободная хромовая кислота, говорится во многих отделах настоящей книги. Об окислительном потенциале см. стр. 127. В то время как такие процессы окисления в кислых растворах протекают часто очень быстро, в отсутствии кислот они совершаются медленнее; некоторые из этих процессов можно хорошо проследить в деталях, как, например, окисление иодистого водорода, мышьяковистой кислоты, солей закиси железа. Часто для начала этих реакций требуется действие активаторов, каковыми служат в данном случае ионы закисного железа, As_2O_3 , SO_2 , соединения четырех- и пятивалентного ванадия и другие. Некоторые исследователи считают, что при этом индуктор хромата сперва окисляется в неустойчивое перекисное соединение, которое затем уже оказывает окисляющее действие на акцептор, или же, что шестивалентный хром сначала восстанавливается до пятивалентного, который затем и производит окисляющее действие, переходя при этом через четырехвалентную степень окисления (Luther und Rutter, Z. anorg. Chem. 54 [1907]).

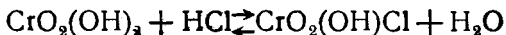
Заметная разница между хромовой и марганцовой кислотами наблюдается в их отношении к перекиси водорода; в то время как вторая восстанавливается действием H_2O_2 (см. стр. 358), хромовая кислота при этом может быть окислена в надхромовую (относительно надхромовой кислоты см. стр. 440). Можно также из хромовой кислоты и соляной кислоты получить при помощи водоотнимающих веществ хлорангидрид хромовой кислоты—хлористый хромил—до того, как наступит восстановление CrO_3 ; между тем на кислоты марганца соляная кислота оказывает исключительно восстанавливающее действие.

Хлористый хромил, хлорохромовая кислота и родственные соединения
Кислород хромовой кислоты может замещаться хлором по отдельным стадиям:

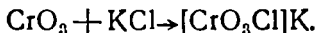


При замещении одного кислородного атома получается одноосновная кислота, хлорохромовая кислота, при замещении второго атома—нейтральное тело, хлористый хромил. Хлорохромовая кислота, хотя и неизвестна в свободном состоянии, но мы ее знаем в форме ее устойчивых солей, которые получают при совместной кристаллизации растворов хромовой кислоты, соляной кислоты и какого-нибудь хлористого щелоч-

ного металла, а следовательно, также и растворов щелочных хроматов с соляной кислотой.



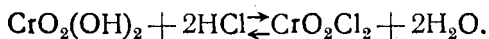
или соответственно



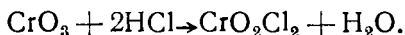
При перекристаллизации из чистой воды эти соединения снова распадаются с выделением щелочного хлорида, однако их вновь можно получить из солянокислого или уксуснокислого растворов. Они хорошо кристаллизуются и их кристаллы имеют цвет от красного до красно-желтого. Все они, не исключая и щелочноземельных соединений, довольно легко растворяются в воде.

Известны также соли аналогичной, не получающейся в свободном виде фторо-хромовой кислоты, окрашенные в рубиновокрасный цвет. Описаны и соответствующие соли бром- и иодохромовых кислот, однако их существование еще нуждается в подтверждении; трудно допустить, чтобы здесь HJ не восстанавливал шестивалентного хрома.

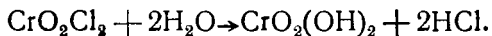
При применении больших количеств HCl и связывании образующейся воды при помощи концентрированной серной кислоты упомянутая выше равновесная реакция и приводит к образованию хлористого хромилла:



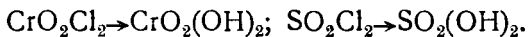
Для получения этого соединения хромат обрабатывают щелочным хлоридом и концентрированной H_2SO_4 ; последняя сначала выделяет CrO_3 и HCl в свободном виде, а затем они вступают между собой в реакцию. Конечно хлористый хромил можно получить и непосредственно при действии газообразной соляной кислоты на хромовый ангидрид:



Хлористый хромил образует темнокрасную, почти коричневую, похожую на бром жидкость, пары которой также очень похожи на пары брома. Она обнаруживает плотность ок. 2, кипит при 117° и отвердевает лишь при $96,5^\circ$. Без разложения она растворяется в CCl_4 , CS_2 , SbCl_5 , в нитробензоле и других подобных жидкостях; в воде хлористый хромил очень сильно подвергается гидролизу:



Его следует рассматривать, как хлорангидрид хромовой кислоты, обе группы OH которой замещены в нем атомами Cl. Поэтому он является соединением вполне аналогичным хлористому сульфурилу: SO_2Cl_2 — хлорангидриду серной кислоты:



Бромистого хромилла или иодистого хромилла не существует, равно как и бромистого или иодистого сульфурилла. Этим обстоятельством, как известно, пользуются для обнаружения хлора в присутствии других галоидов. Если какой-нибудь хлорид нагревать в присутствии бихромата калия и серной кислоты, то хлористый хромил отгоняется и при внесении его в едкую щелочь образует щелочный хромат. Если же в испытуемом веществе находился только бромид, то летучего хромового соединения не образуется. Существование фтористого хромилла, напротив, представляется весьма вероятным. И действительно, при смешивании хроматов, фторидов и концентрированной серной кислоты полу-

чается кроваво-красная жидкость с очень высоким давлением пара, однако до настоящего времени аналитически не установлено, не представляет ли собой эта жидкость соединение шестифтористого хрома CrF_6 .

Другие металлические кислоты. Если уже и соли хромовой кислоты обнаруживают весьма сложные типы, то в этом отношении их еще превосходят соли, молибденовой, вольфрамовой, ванадиевой, ниобиевой и танталовой кислот. Это обстоятельство отчасти находится в связи с заметно более слабым характером этих кислот, так как вообще сильные кислоты имеют склонность образовывать очень простые, а слабые — часто очень сложные соли, являющиеся производными полимеризованных и отчасти ангидридизированных их форм. Такие слабые, полимеризованные кислоты часто также образуют коллоидные формы; в этом отношении следует вспомнить о кремнекислоте и об оловянной кислоте. Эту способность мы находим также и у описываемого в этой главе соединения, и если в некоторых отношениях внешнее сходство встречающихся здесь формул и обуславливает некоторое сходство этих соединений с более сильными металлическими кислотами, выражающееся, например, в изоморфизме хромовокислого свинца с молибденовокислым свинцом, то в других отношениях это сходство уже почти пропадает. Сравнительно близкой к хромовой кислоте является молибденовая кислота. Гораздо дальше от нее в этом отношении стоят вольфрамовая и ванадиевая кислота, а совершенно непохожи на нее кислоты урановая, ниобиевая и танталовая. Для облегчения понимания мы начнем изложение именно с наименее похожих кислот, так как тогда общий характер промежуточных кислот определится уже сам собою.

Ниобиевая и танталовая кислота. Эти кислоты — крайне слабы. Во многих отношениях их можно считать близкими к кремневой кислоте и к оловянной кислоте (см. ниже). При добавлении к их солям кислот они выпадают в осадок; то же наблюдается, если, например, пентахлорид ниобия NbCl_5 слегка подвергнуть гидролизу. При этом сначала, как и в случае кремнекислоты, часто получается вполне прозрачный раствор, который лишь затем мутится и образует хлопья. Если раствор пентахлорида подвергнуть в воде диализу, то удастся удалить из него всю кислоту и при этом не происходит коагуляции; с другой стороны, можно, путем перемешивания в чистой воде, перевести в коллоидный раствор уже коагулированную ниобиевую кислоту.

Подкисляя концентрированный раствор какой-нибудь соли ниобиевой кислоты можно вызвать появление осадка свободной кислоты, однако дальнейшее добавление кислоты вызывает обратное растворение этого осадка, при чем остается еще невыясненным, является ли в этом случае образовавшийся раствор чисто коллоидным, или же кроме того происходит вновь образование соли, например, образуется хлорид ниобиевой кислоты. Такое поведение характерно для всей группы металлических кислот, мы его наблюдали также и для молибденовой, вольфрамовой и ванадиевой кислот. Аналогичные растворы образуются и при сплавлении ниобатов или танталатов с бисульфатом калия и при последующем выщелачивании сплава; таким способом пользуются для перевода в раствор ниобиевых и танталовых руд; эти растворы становятся мутными и через некоторое время из них выпадают осадки ниобиевой или, соответственно, танталовой кислот. Можно предвидеть заранее, что, при такой выраженной тенденции к гидролизу, ниобиевая и танталовая кислоты не образуют кислых солей. Однако соли конденсированных ниобиевой и танталовой кислот получаются в очень многочисленных типах как путем сплавления оснований с пятиокисью ниобия или тантала, так и при

осаждении едкими щелочами или щелочными углекислыми солями растворов чрезвычайно характерных для ниобиевой и танталовой кислот, а именно их оксифтористых солей, а также и другими методами. Так, в числе других, были описаны соли ниобиевой кислоты (ниобаты) в которых отношение кислотного ангидрида к основанию было равно.

4:1	3:1	2:1	3:2	4:3	7:6	8:7	1:1
4:5	3:4	2:3	5:16	3:5	1:2	2:5	1:3 1:4

У солей танталовой кислоты (танталатов) обнаружены аналогичные типы соединений. Конечно, нельзя утверждать, что эти соединения всегда представляют собой химически индивидуальные вещества, но многие из них действительно являются таковыми и хорошо кристаллизуются. Обычные ниобаты обнаруживают отношение основания к Nb_2O_5 , выражающееся цифрами 1:1, т. е. по составу они соответствуют формуле нитратов. Среди них наиболее известен ниобат натрия, содержащий 3 молекулы воды; некоторые щелочные ниобаты растворимы в воде, другие же в ней не растворяются. Из танталатов в воде растворяются только соединения типа $4Me_2O \cdot 3Ta_2O_5$. Добавление к растворам этих щелочных солей, хлористого калия или сульфата аммония осаждает их, при чем выделяется танталовая кислота; эта характерная реакция напоминает поведение некоторых станнатов.

Пятиокиси Nb_2O_5 и Ta_2O_5 образуются в виде белых аморфных нерастворимых порошков при прокаливании соответствующих коллоидных осадков, полученных при осаждении щелочами солей соответствующих кислот, или также при упаривании сернокислых солей и последующем выщелачивании остатка, следовательно, — аналогично получению кремнекислоты. В прокаленном состоянии они, подобно кремнекислоте и MoO_3 , нерастворимы в кислотах кроме фтористоводородной. При прокаливании они не улетучиваются и не восстанавливаются, а Nb_2O_5 только временно желтеет. Напротив, при сильном прокаливании в газообразном хлористом водороде Nb_2O_5 полностью улетучивается; с аналогичной реакцией мы встретимся также при обсуждении свойств V_2O_5 , MoO_3 и WO_3 ; там мы ее и объясним. После сильного прокаливании или перекристаллизации из расплавленной буры Nb_2O_5 становится кристаллизованным.

В противоположность ванадиевой, молибденовой и вольфрамовой кислотам — ниобиевая и танталовая кислоты обнаруживают очень слабую склонность к образованию комплексных соединений с другими кислотами. Тем не менее известны, например, оксалониобаты.

Урановая кислота и соединения уранила. Так как положительный характер сравнимых между собой элементов возрастает с атомным весом, то можно уже заранее предвидеть, что уран, самый тяжелый из всех элементов, не является, даже в своей шестивалентной степени окисления сильным кислотообразователем. И на самом деле, с одной стороны UO_3 может функционировать в качестве кислотного ангидрида, образуя кислотную составную часть уранатов, но с другой стороны гидрат $UO_2(OH)_2$ может проявлять себя и как основание и его гидроксильные группы могут замещаться кислотными остатками. Остаток $UO_2^{..}$, называемый уранилом, играет в этом случае роль металлоподобного радикала и образует хлорид, UO_2Cl_2 , нитрат, $UO_2(NO_3)_2$ и многие другие аналогичные ураниловые соединения. Правда, нельзя считать доказанным, что например, хлористый уранил распадается на ионы $UO_2^{..}$ и $2Cl^-$; определения электропроводности и вообще электролиз не дают по этому поводу бесспорного ответа. Тем не менее, данное выше представление

характере ураниловых соединений лучше всего согласуется с фактическим материалом.

Сама свободная урановая кислота, как понятно из сказанного является плохо характеризованным соединением. Ее так называемые гидраты, например H_2UO_4 или $\text{H}_2\text{UO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, получают путем кипячения с водой трехоксида урана, образующейся при термическом разложении нитрата уранила. Однако в виду сказанного выше по поводу ниобиевой и танталовой кислот, здесь речь идет вероятно лишь о гидрогелях. Прозрачные коллоидные растворы получают также, например, при добавлении к некоторым гидрогелям нитрата уранила. Эти растворы имеют желтый цвет, как и сами осажденные гидрогели. Путем обезвоживания получают трехокись урана, которая согласно описаниям, является желтым или также красным до кирпично-красного цвета порошкообразным аморфным веществом. UO_3 получается также при осторожном нагревании ураната аммония или нитрата уранила, при чем температуру нагревания нельзя поднимать выше 450° (в токе кислорода), так как иначе уранил отщепляет кислород и образуется глубоководный промежуточный окисел U_3O_8 , т. е. $\text{UO}_2 \cdot 2\text{UO}_3$. Этот последний при дальнейшем нагревании также может выделять кислород и переходить в U_2O_5 , т. е. $\text{UO}_2 \cdot \text{UO}_3$; давление разложения U_3O_8 равняется при 850° 100 мм, а при 1165° — 315 мм.

Уранаты являются производными кислоты H_2UO_4 , а еще чаще пирокислоты $\text{H}_2\text{U}_2\text{O}_7$; из более сложных соединений, которые на 1 мол. основания содержат до 6 мол. UO_3 , известны только калийная и натриевая соли. Все уранаты в том числе и щелочные нерастворимы в воде, следовательно, в этом отношении они сходны с танталатами. Наиболее известны натриевая соль пирокислоты, урановая желть $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, которая применяется при производстве уранового стекла и получается осаждением раствора урановых солей при помощи натриевой щелочи. Ортоуранаты получают только путем сплавления UO_3 с соответствующими основаниями. В то время как уранаты щелочно-земельных металлов хорошо известны — из уранатов тяжелых металлов описан почти только один уранат серебра, $\text{Ag}_2\text{U}_2\text{O}_7$, который образуется в виде оранжево-красного осадка из окиси серебра и нитрата уранила. Наконец, некоторый интерес представляет уранат гидроксилamina, $(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{UO}_4$, вследствие его своеобразного отношения к нагреванию (Kohlschütter и Vogdt Ber. 38 1419[1905]). Эта соль при быстром нагревании дает вспышку; однако в тонком слое, при нагревании до 125° , ее можно разложить полностью, при чем наряду с выделением аммиака и воды образуется своеобразный раствор газообразных N_2O и N_2 в остающемся твердом остатке. Эти газы улетучиваются из него только при нагревании до 300° в вакууме, а также при растворении остатка в кислоте. Твердый раствор газов по своим свойствам является безусловно аналогичным раствору в некоторых минералах гелия, который, как известно, тоже может быть из них удален только при сильном нагревании или путем растворения минералов и наверняка не содержится в них в виде соединений.

Соединения уранила, в противоположность уранатам, в большинстве случаев растворимы. Они отличаются характерным желтым отсвечивающим цветом с несколько зеленоватым оттенком, и обнаруживают сильную флуоресценцию. Последняя заметна также и в их растворах, и с нею, может быть, связано каталитическое действие, которое ураниловые соединения проявляют на свету. Последнее выражается иногда в окислении при помощи кислорода воздуха, а в других случаях в гидродитических реакциях, как, например, в реакции расщепления полисахаридов, омыления жиров, отщепления аммиака от аминокислот и пр. Некоторые ураниловые соли самопроизвольно разлагаются на свету; так, например, оксалат ура-

нила образует при этом наряду с оксалатом урана CO_2 , CO и муравьиную кислоту; в присутствии нитрата уранила разлагается также и щавелевая кислота. Мы, к сожалению, должны ограничиться здесь лишь этими краткими указаниями на интересные явления „фотолиза“, вызываемые урановыми солями (подробнее об этом см., например, статьи E. Vanig, Ber., Z. phys. Chem., Helv. Chim. Act. 1918 и след.). Наиболее часто применяющимся соединением уранила является его нитрат $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, получаемый при растворении окислов урана в азотной кислоте. Он кристаллизуется в лимонно-желтых, плавящихся при 59° , гигроскопических столбиках, которые очень легко растворяются в воде (67,4 г в 100 г воды при $12,3^\circ$). Кроме того, в продаже встречаются безводная хлористая соль урана, сульфат с 3 мол. H_2O и ацетат с 2 мол. H_2O . Аналитическое значение имеет фосфат аммония-уранила $\text{NH}_4\text{UO}_2(\text{PO}_4)$; если к первичному фосфату калия в нейтральном или слабо уксуснокислом растворе добавить ацетата уранила, то в осадок выпадает фосфат уранила UO_2HPO_4 ; однако в присутствии солей аммония образуется третичное соединение $\text{UO}_2(\text{NH}_4)\text{PO}_4$, выпадающее, особенно при кипячении, количественно. Этим способом определяют фосфорную кислоту по методу титрования с раствором уранила; присутствие очень незначительного избытка уранила определяется при этом по тому, что капля раствора, содержащего уранил, окрашивает железистосинеродистый калий в коричневый цвет.

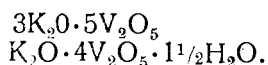
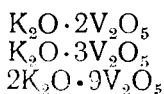
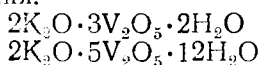
Наконец характерной для ураниловых соединений является и их способность образовывать комплексы с солями одноосновных кислот, как, например, с солями азотной или уксусной кислот. Двойные нитраты уранила имеют формулу $\text{Me}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2]$, а ацетаты — формулу $\text{Me}[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2] \cdot aq$. В них Me может быть представлен очень разнообразными металлами, при чем иногда в одну и ту же молекулу входит по нескольку металлов, например $\text{NaCu}[(\text{UO}_2)_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Известны здесь также двойные сульфаты, а для очистки соединений уранила имеют значение двойные карбонаты, так как, хотя сам по себе карбонат уранила и является неустойчивым, но он образует легко растворимые двойные соли с карбонатами щелочных металлов, как $\text{K}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$, $(\text{NH}_4)_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$, $(\text{NH}_4)_6(\text{UO}_2)_2(\text{CO}_3)_5$, $4\text{H}_2\text{O}$ $(\text{NH}_4)_4(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3$, $2\text{H}_2\text{O}$ и т. д., которые, как это вытекает из их оптических свойств, являются хорошо выраженными комплексными соединениями. Их растворимость делает возможным отделение урана от кальция, алюминия и от всех редких земель, кроме тория и циркония. Наконец, следует упомянуть также о существовании комплексных фосфатов уранила. К образованию гетерополикислот урановая кислота имеет столь же мало выраженную склонность, как и ниобиевая или танталовая кислоты; она в этом отношении обнаруживает характер противоположный характеру кислот ванадия, молибдена и вольфрама.

Замещение более чем одного атома кислорода в UO_3 отрицательными остатками наблюдалось до сих пор только в соединении UF_6 . Относительно перуранатов см. стр. 443.

Ванадиевая кислота. О получении (см. стр. 401). Ванадиевая кислота имеет более ясно выраженный кислотный характер, чем упоминавшиеся выше кислоты, и поэтому по своим свойствам она занимает место промежуточное между ними и более сильными металлическими кислотами как, например, хромовой кислотой. Все еще у ней обнаруживается склонность к полимеризации, поэтому у и большая сложность в образовании солей и тенденция переходить в коллоидное состояние. При обработке солей ванадиевой кислоты какой-нибудь кислотой получают очень объемистые желтовато-красные до красно-бурых осадки, которые имеют явно характер гелей. Поэтому бесцельно приписывать им формулы с определенным содержа-

нием воды. Эти гидрогели растворяются как в кислотах, так и в щелочах. Такие получаемые в кислотах растворы нельзя рассматривать исключительно как образования зелей путем пептизации, так как они имеют сравнительно очень светлую желтую окраску. В них находятся также соединения ванадия, соответствующие ураниловым соединениям, т. е., например, типа VO_2X или соответственно VOX_3 , где X означает одновалентный кислотный остаток. Опыты с определением чисел переноса подтверждают это, однако такие соединения, за исключением разве только хлорида, до сих пор еще не были изолированы. Настоящая коллоидная ванадиевая кислота является темной кроваво-красного цвета жидкостью; она образуется при взбалтывании с водой V_2O_5 , полученного осторожным прокаливанием ванадата аммония и легко переходит при промывании его водой в раствор. Ультрамикроскопическое исследование ее обнаруживает очень большое количество частиц в поле зрения. Это указывает на то, что она, подобно молибденовой кислоте (см. стр. 423), содержит только мелкие частички. По отношению к нагреванию она очень устойчива и выдерживает кипячение, не испытывая коагуляции; однако электролиты, как например хлористые калий или натрий, ее осаждают. Также и небольшое количество кислот, например, азотной кислоты, вызывают в ней образование хлопьев, однако при дальнейшем прибавлении кислоты эти хлопья вновь растворяются, при чем происходит упомянутое выше посветление окраски раствора.

Гель ванадиевой кислоты растворяется также в основаниях, образуя с ними соли. Соли ванадиевой кислоты, из которых некоторые очень красивы, образуют несколько типов. Если ион металла — бесцветен, то при избытке основания получаются бесцветные соли, которые имеют формулы соответствующие орто-, пиро- или метаванадатам, например, K_3VO_4 , $K_4V_2O_7$ и KVO_3 . Тип метасолей является здесь наиболее обычным, остальные образуются только при очень большом избытке основания, а ортованадаты, получающиеся при сплавлении оснований с V_2O_5 , переходят при их перекристаллизации в пиросоли. Наиболее известна соль ванадиевой кислоты — ванадат аммония, NH_4VO_3 , этой солью вследствие ее трудной растворимости, особенно в присутствии избытка ионов, аммония, часто пользуются для изолирования ванадиевой кислоты из ее растворов; она вообще не образует орто- и пиросолей. Противоположность этим бесцветным ванадатам составляют окрашенные „кислые“ соли. Их растворы бывают часто оранжево-красные и они довольно сильно похожи на растворы бихроматов. Вообще между ванадатами и хроматами наблюдается значительное сходство, выражающееся, между прочим, в том, что в „кислых“ растворах ванадатах устанавливаются того же рода равновесные состояния, как в растворах полихроматов. Уже бесцветные ванадаты, имеющие формулу $MeVO_3$, образуют более или менее желтоватые водные растворы; ванадат алюминия особенно легко обнаруживает эту окраску. Дело в том, что уже при растворении этой соли частично происходит отщепление основания, благодаря чему и образуются „кислые“ ванадаты. Однако они на самом деле так же, как и полихроматы, совершенно не обнаруживают кислых свойств, но являются производными конденсированных кислот, т. е. таких кислот, которые образовались из нескольких молекул простой кислоты, при чем выделилась вода. Встречающиеся здесь типы еще более многочисленны, чем для хроматов, и похожи на соответствующие типы ниобатов (см. стр. 416); так, например, в литературе описаны следующие соли калия:



На основании физико-химических исследований представляется вероятным, что кислые соли производятся от шестимолекулярной кислоты $H_4V_6O_{17}$; три водородных атома этой кислоты легко замещаются металлом, а четвертый атом только с трудом. Следует однако думать, что существует не только одна эта конденсированная форма.

В пользу этого предположения свидетельствует уже неодинаковый внешний вид ванадатов при часто одинаковом эмпирическом их составе. Действительно, в то время как многие из щелочных ванадатов окрашены в красивые цвета от оранжево-красного до глубоко-красного и образуют крупные прозрачные кристаллы, другие щелочные ванадаты кристаллизуются в золотистого цвета чешуйках с явно выраженным металлическим блеском. Ванадат $K_2O \cdot 2V_2O_5$, может, например, существовать в обеих этих формах. Форма с металлическим блеском вероятно является производной от более сильно конденсированной кислоты. Чем щелочные соли богаче содержанием V_2O_5 , тем труднее они растворяются в воде, и так как здесь в растворах, подобно растворам хроматов, находятся в равновесном состоянии несколько кислот, и это равновесие смещается при изменениях температуры, то нагревание часто вызывает выпадение в осадок „кислого“ ванадата. Так, например, раствор только что упомянутой соли $K_2O \cdot 2V_2O_5$ выделяет при нагревании кристаллы $K_2O \cdot 3V_2O_5$, одновременно маточный раствор светлеет и содержит $K_2O \cdot V_2O_5$. — Ванадаты щелочно-земельных металлов, равно как и некоторых тяжелых металлов (Zn, Cd), растворяются в воде, а большинство солей тяжелых металлов — не растворимы. Их комплексная природа обнаруживается в том, что они во многих случаях образуют с щелочными ванадатами двойные соли, например, марганцово-калиевую или никкелево-калиевую.

Лежащая в основании ванадиевой кислоты пятиокись V_2O_5 получается при обжиге ванадата аммония на воздухе. При этом надо обеспечить хороший доступ воздуха, так как иначе образуется темный нитрид ванадия, который довольно трудно обратно окисляется воздухом с образованием окисла V_2O_5 и образует порошок цвета корицы или красный; в горячем виде он бывает темнее; он плавится при 658° , однако улетучивается только при чрезвычайно высокой температуре. Из расплавленного состояния он застывает в коричнево-красных кристаллах с прекрасно выраженным лучистым строением; если же в сплаве содержатся продукты восстановления, то он бывает черного цвета. Такой черный сплав можно окислить путем вторичного обжига на воздухе. В воде V_2O_5 не растворяется, а имеет уже упомянутую склонность образовывать коллоидные растворы; однако в щелочах он хорошо растворим, даже после прокаливания; труднее он растворяется в кислотах. Весьма своеобразно его взаимодействие с газообразной соляной кислотой: если нагревать V_2O_5 в токе HCl, то он улетучивается в виде краснобурых паров, которые проходят, не конденсируясь через трубку даже в метр длиною. При этом сначала происходит реакция $V_2O_5 + 6HCl \rightarrow 2VOCl_3 + 3H_2O$, а затем $VOCl_3$ в паробразном состоянии путем обратного взаимодействия с водой выделяет опять V_2O_5 ; эту обратную реакцию можно предотвратить, употребляя хорошо высушенный газообразный хлористый водород; при этих условиях удается изолировать $VOCl_3$. Получающийся при этом V_2O_5 обнаруживает свойства „газового“ коллоида“ и весьма трудно подвергается коагуляции. V_2O_5 растворяется также и в очень концентрированной соляной кислоте, образуя краснобурую жидкость, которая, однако, при некотором разбавлении принимает светлый цвет растворов кислых ванадатов.

Дальнейшее сходство хромовой и ванадиевой кислот выражается в том что обе эти кислоты отличаются окислительными свойствами. Правда у ванадиевой кислоты последние выражены заметно слабее, чем у хромовой

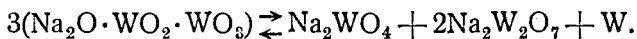
но они очень характерны, вследствие наблюдающегося при этом изменения окраски раствора. Так, ванадиевая кислота гладко окисляет сернистую кислоту до серной, при чем ванадиевая кислота переходит в окрашенное в красивый синий цвет соединение четырехвалентного ванадия, которое действием перманганата настолько полно переводится обратно в соединение с пятивалентным ванадием, что на этой реакции основывается метод определения ванадия путем титрования. Также и фосфористая, бромистая и иодистоводородная кислоты быстро восстанавливают растворы ванадиевой кислоты. Способность ванадия легко переходить обратно в пятивалентную степень окисления делает соединения ванадия ценными в качестве контактных веществ для процессов окисления—восстановления. Здесь, впрочем, может быть играет роль и образование надванадиевой кислоты (сравн. стр. 442). О комплексных ванадиевых кислотах см. стр. 427 и дальше.

Вольфрамовая кислота. Получение вольфрамов см. стр. 401. Свободная вольфрамовая кислота имеет ярко выраженный коллоидный характер. Ее получают путем осаждения растворимых вольфрамов кислотами, при чем при высокой температуре она образуется в виде желтой аморфной модификации, имеющей, вероятно, состав H_2WO_4 , а на холоду — в виде белой очень объемистой модификации, которая, по литературным данным, содержит воды на 1 мол. больше чем первая. Обе формы очень легко проскакивают при фильтровании через фильтр, так что их лучше всего очищать только путем декантации. Полное выделение белой модификации происходит лишь медленно; при осторожном подкислении раствора щелочной соли она целиком остается в растворе, который подвергают диализу и затем путем упаривания переводят в студнеобразное состояние. Получившийся гидрогель более или менее растворим в воде. Хотя желтая модификация образует прозрачный раствор с меньшей легкостью, но при промывании она очень легко образует мутный золь; последнее обстоятельство не благоприятно отражается на количественном определении вольфрамовой кислоты, которое производится путем осаждения ее и последующего перевода в WO_3 . Весьма вероятно, что желтая и белая формы вольфрамовой кислоты различаются друг от друга только различным состоянием их частиц (микрон), однако, возможно также, что мы имеем здесь более глубокие различия в их молекулярном строении, так как вольфраматы обнаруживают вообще значительные различия в строении (сравн. стр. 436). От обеих упомянутых форм вольфрамовой кислоты совершенно определенно отличается так называемая метавольфрамовая кислота, имеющая формулу $H_2W_4O_{13} \cdot 8H_2O$ и часто находящаяся в растворе после выпадения белой модификации вольфрамовой кислоты. В чистом виде ее получают путем обменного разложения „метавольфрамов“ (см. стр. 437) и какой-нибудь кислоты, при чем она полностью остается в растворе. Из последнего ее можно извлечь эфиром, при чем при извлечении получают три слоя: верхний, состоящий преимущественно из эфира, средний, содержащий главным образом воду, и нижний, самый тяжелый, в котором содержится метавольфрамовая кислота с небольшим количеством воды и эфира, и из которого при выпаривании раствора кислота получается в виде больших бесцветных кристаллов. Метавольфрамовая кислота в концентрированных растворах медленно разлагается, выделяя белую или желтую коллоидную форму вольфрамовой кислоты; в слабых растворах она, однако, очень устойчива и переносит, не разлагаясь, даже кипячение. Относительно солей вольфрамовой кислоты см. стр. 436.

При обезвоживании вольфрамовой кислоты получается ее ангидрид WO_3 . Это очень устойчивое соединение образуется также при прова-

лвании металлического вольфрама или при обжиге его сульфида на воздухе. Вольфрамовый ангидрид аморфен, но при сильном прокаливании становится кристаллическим и плавится лишь при 1300 — 1400°. Его лимонно-желтый цвет изменяется при высокой температуре на темнооранжевый. В кислотах WO_3 нерастворим, но, подобно всем окислам металлических кислот, он легко растворяется в щелочах. Его летучесть в газообразном HCl напоминает соответствующее свойство пятиоксида ванадия (см. стр. 421), только в данном случае необходимо нагревать до температуры приблизительно на 500° выше.

Вольфрамовая кислота, подобно молибденовой, ниобовой и танталовой, не отличается сколько-нибудь значительными окислительными свойствами, тем не менее при нагревании в струе водорода она восстанавливается, при чем сначала образуются синие окислы, содержащие больше кислорода, чем коричневый окисел WO_2 , но меньше, чем желтый окисел WO_3 . Быть может с этими промежуточными окислами находятся в связи столь интересные **вольфрамовые бронзы** — вещества, получающиеся при восстановлении при высокой температуре щелочных или щелочноземельных вольфраматов газообразным водородом или расплавленным оловом. Вольфрамовые бронзы имеют, повидимому, состав $Me_2O \cdot WO_2 \cdot xWO_3$, где x может принимать значения от 1 до 7 (см., например, Кпогге, J. prakt. Chem. [2] 27, 49 [1883]). Они часто отличаются, как это видно из их названия, прекрасно выраженным металлическим, похожим на бронзу блестящим и против ожидания очень хорошо проводят ток, являясь проводниками первого рода. Они обнаруживают очень красивые металлические желтые, красные, синие и т. п. окраски, на которые часто оказывают влияние внешние условия (влажность или сухость), прекрасно кристаллизуются в виде игл или кубов и чрезвычайно мало чувствительны к действию химических агентов; на некоторые вольфрамовые бронзы не оказывает действия даже горячая царская водка, а также водные растворы щелочей. Этим обстоятельством и объясняется трудность их очистки и недостаточность сведений, имеющих об их истинном строении. Они, вероятно, представляют собой смеси различных химических индивидуумов, которые, даже только при колебаниях температуры, претерпевают интересные внутренние перегруппировки в своем строении. Так, например, для желтой натриевой бронзы устанавливается изменяющееся с температурой равновесное состояние:



Молибденовая кислота. У молибденовой кислоты мы опять встречаем несколько измененные свойства сравнительно с указанными выше металлическими кислотами. Она также осаждается из растворов ее солей кислотами и вновь растворяется в избытке последних, как мы это отмечали и для ванадиевой, ниобиевой и т. д. кислот. Осадок ее белый, объемистый и состоит из тонких кристаллических игл. Несмотря на это, сходство молибденовой кислоты с коллоидными веществами очень велико. Весьма возможно, что белый осадок ее, отвечающий формуле H_2MoO_4 , встречается в двух различных модификациях, так как в некоторых случаях он образует прозрачные водные растворы, так что 100 г воды при 14,8° содержат 0,21 г, а при 80° — 0,52 г MoO_3 , но в других случаях он образует с водой коллоидальную суспензию, подобно тому, как это происходит у вольфрамовой, ванадиевой, ниобиевой и танталовой кислот. Кроме этой белой модификации существует также и желтая, которой соответствует формула $MoO_3 \cdot 2H_2O$ и которая выделяется в виде канареечно-желтых блестящих кристаллов при стоянии обычной смеси раствора молибдата аммония с избытком азотной кислоты. Это осаждение происходит чрезвычайно медленно,

иначе указанная смесь была бы ведь неустойчивой, — но его можно ускорить путем „прививки“ и соблюдения определенных условий концентрации раствора. В какой форме здесь находится в растворе молибденовая кислота, еще в точности не установлено. Растворение осадка, первоначально образованного действием азотной кислоты на раствор молибдата в избытке этой кислоты, напоминает такое же явление для ванадиевой кислоты. Происходящее при этом изменение окраски делает мало вероятным, что добавление кислоты действует на гель только пептизирующим образом. Нельзя отрицать в данном случае возможности образования нитрата молибденила, $\text{MoO}_3(\text{NO}_3)_2$, аналогичного нитрату уранила, однако прямых доказательств этого не имеется. С другой стороны, раствор в азотной кислоте первоначально образовавшегося осадка молибденовой кислоты несомненно имеет коллоидный характер; он обнаруживает „конус Тиндаля“ и осаждается желатиной, при чем образовавшийся осадок вновь растворяется в избытке раствора желатины. Однако дисперсные частички этого коллоидного раствора, во всяком случае, крайне мелки, так как раствор молибденовой кислоты диффундирует через мембраны и обнаруживает электропроводность, подобно истинному электролиту; H_2MoO_4 при этом оказывается сильной кислотой. Определения понижения точки замерзания растворов молибденовой кислоты указывают на то, что она в них полимеризована приблизительно в восемь раз. Следовательно, она находится в растворе в форме изополикислоты, чем и объясняется ее сильно кислотный характер, ибо, как известно, образование комплекса усиливает электрохимические свойства. Не зная в точности, следует ли растворы молибденовой кислоты считать коллоидными, или нет, их принимают за полуколлоидные.

Желтый дигидрат растворяется в воде еще легче, чем белый осадок, образующийся от осаждения молибденовой кислоты. Его растворимость в 100 г воды составляет при:

температуре	23	50	79	100°
г MoO_3	0,18	0,64	1,74	4,29.

Однако, процес растворения в данном случае—необратим, и при охлаждении молибденовая кислота обратно не осаждается или же осаждается чрезвычайно медленно. Поэтому приходится предположить, что при растворении в данном случае происходит также и изменение строения, при чем вероятнее всего образуется другая поликислота.

Молибденовый ангидрид (трехокись молибдена). Гидраты молибденовой кислоты легко отдают воду, переходя при этом в MoO_3 . Однако и в данном случае MoO_3 обратно не поглощает воды и, следовательно, не является простым ангидридом молибденовой кислоты. Это вещество получается также при обжиге молибдата аммония на воздухе или при упаривании его с азотной кислотой и последующем выщелачивании нитрата аммония водой. Оно образует белый аморфный порошок, принимающий при нагревании желтоватый цвет. При 791° оно плавится и при охлаждении кристаллизуется из расплавленной массы в виде лучистых игл, которые после этого сохраняют желтоватый цвет также и на холоду. Это вещество, следовательно, по своим свойствам ближе всего походит на пятиокись ванадия, но является более летучим, чем последняя, так как оно сублимируется уже при температуре бунзеновской горелки, образуя блестящие бесцветные таблички. Эти последние часто появляются при весовом определении молибдена; при осаждении его в виде сульфида и переведении последнего путем воздушного обжига в тигле в MoO_3 , не следует применять слишком сильного прокалывания, ибо при этом произойдет потеря MoO_3 ; но несмотря на такую предосторожность все-таки

часть MoO_3 сублимируется. Прокаленный MoO_3 становится вообще нерастворимым в кислотах и растворяется подобно многим другим членам этой группы только в плавиковой кислоте, а также в концентрированной серной кислоте. Добавление некоторых органических кислот, образующих с молибденовой кислотой комплексы, иногда улучшает растворимость MoO_3 . Однако последний, как и все эти высшие окислы, легко растворяется в щелочах как в водных, так и в расплавленных. Для этого достаточно применить расплавленные соли, имеющие щелочную реакцию, как, например, буру или соду; молекулярный вес MoO_3 , растворенного в этих расплавленных солях, является повидимому удвоенным. Окислительные свойства молибденовой кислоты невелики; они приблизительно такого же порядка, как и у ванадиевой кислоты.

Так, например, молибденовая кислота не восстанавливается сернистой кислотой, а также бромистым и иодистым водородом. Летучесть с газообразным HCl , которую мы уже отметили для V_2O_5 , WO_3 и др., здесь особенно значительна; при этих условиях MoO_3 улетучивается без остатка уже при 150° и сублимируется при этом, образуя белые иглы соединения $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{HCl}$. Так как эти последние растворяются без разложения в органических растворителях, то указанному соединению можно приписать структурную формулу $\left[\text{Mo} \begin{matrix} (\text{OH})_3 \\ \text{O} \\ \text{Cl}_2 \end{matrix} \right]$; однако оно также

образует хорошо кристаллизующиеся соли изомерной формы $\left[\text{Mo} \begin{matrix} \text{O}_3 \\ \text{Cl}_2 \end{matrix} \right] \text{Me}_2$ — хлорооксомолибдаты, которые бесцветны или имеют слабо жемчужно-зеленый цвет. Легкая летучесть молибденовой кислоты в атмосфере газообразного HCl допускает ее отделение от других кислот этой группы.

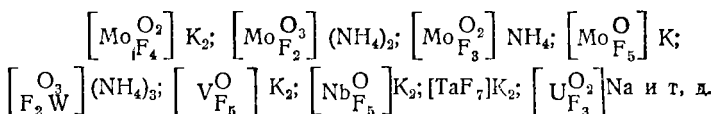
Относительно молибдатов сравн. стр. 438; о пермолибдатах см. стр. 442.

Молибденовая синь. При умеренном восстановлении молибденовой кислоты получается своеобразное вещество. При этом образуются чрезвычайно интенсивно окрашенные в синий цвет коллоидные растворы, при упаривании которых получают стекловидные, почти черные массы, а при осаждении коллоидов электролитами — темно-голубые порошки, состав которых, быть может, не всегда однородный, во всяком случае очень близко отвечает формуле $\text{Mo}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Эти синие растворы никогда не получают в щелочной среде, так как щелочь разлагает молибденовую синь, растворяя из нее трехокись молибдена, при чем остается нерастворенным коричневый гидрат окиси пентавалентного молибдена, $\text{Mo}(\text{OH})_5$. Они не получают также и из сильно кислых растворов молибдатов, так как сильные кислоты также действуют на них растворяющим образом, но из слабо кислых или нейтральных растворов они образуются при действии самых разнообразных восстановителей. Для восстановления их могут быть применены: электролитическое восстановление, иодистый водород или сернистая кислота, равно как и сероводород или цинк и вообще неблагородные металлы, которые превращают в синий раствор также и суспендированную в воде молибденовую кислоту. Чистая, без примесей молибденовая синь получается при восстановлении молибденовой кислоты металлическим молибденом, избыток которого можно затем удалить фильтрованием. Интересно, что на восстановление органическими веществами, как, напр., сахаром или целлюлозой, настолько сильное влияние оказывает свет, что реакция образования молибденовой сини может быть прямо-таки использована для измерения определенного количества света; смоченная молибденовокислым аммонием бумажка на свету окрашивается в синий цвет, и, следовательно, является пригодной для фотографических целей; однако ее синий цвет с течением времени выцветает, так как молибде-

новая синь на воздухе медленно переходит в MoO_3 . Чистый коллоидный раствор получается из молибдата аммония и сероводорода; его можно диализировать и путем прибавления щелочных солей осадить из него коллоид, который, будучи осажден из теплого раствора, очень легко обратно растворяется в воде; если же он был осажден на холоду, он равным образом полностью растворяется в воде, но значительно медленнее. Этот коллоид представляет собой отрицательный коллоид, так как прибавление положительных коллоидов $[\text{Al}(\text{OH})_3, \text{Fe}(\text{OH})_3]$ снова вызывает его выпадение. Молибденовая синь обнаруживает красящие свойства в отношении волокон и окрашивает гели, например гель гидрата окиси алюминия. Полное обезвоживание она не выдерживает, но при нагревании выше 100° она разлагается на MoO_2 и MoO_3 , из которых ее также можно получить при более низкой температуре синтетически; она получается также при смешивании соединений пяти- и шестивалентного молибдена, а также, конечно, и при осторожном окислении более низких степеней окисления молибдена; однако при этом она легко может окислиться дальше до MoO_3 .

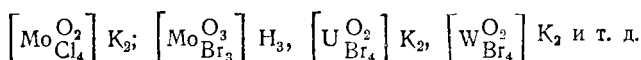
Химическое строение молибденовой сини еще полностью не выяснено; является маловероятным, чтобы она представляла собой простую соль молибденовой кислоты, в которой низшая степень окисления составляла бы основную часть; скорее здесь можно было бы предполагать комплексное соединение между соединениями низко- и высоковалентного молибдена, однако ее сильно красящие свойства указывают на осциллирующее строение. Нельзя отрицать некоторого сходства ее с синими окислами вольфрама (см. стр. 423) и даже с вольфрамовыми бронзами, однако молибденовая синь свободна от щелочей (сравни., между прочим, Biltz, Ges. Wiss. Göttingen 1904, 5; 1905, 141; Ber. 37, 1095 [1904]).

Галонированные металлические кислоты. Эти кислоты в большинстве случаев известны только в виде солей. Они аналогичны хлоро- и фторо-хромовым кислотам (см. стр. 415), однако в некоторых случаях они богаче по содержанию галоида. Наиболее постоянными из этих соединений является фтористые, как, например:

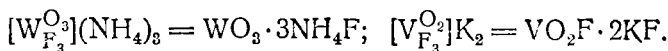


Эти соединения получают из растворов ангидрида кислоты и фторида щелочных металлов в водной плавиковой кислоте и аналогичны с фтороидатами $\left[\text{J}_2\text{O}_2 \right] \text{K}$, фторотеллу-

ратами $\left[\text{Te}_2\text{O}_3 \right] \text{K}_2$, фторотитанатами, цирконатами и т. д. в которых, в отдельных случаях, кислород кислородсодержащей соли в большей или меньшей степени заменен фтором. Аналогичные соединения существуют и с другими галоидами, например:



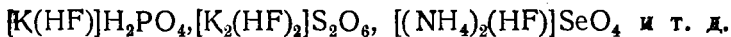
Однако для высших степеней окисления в большинстве случаев не имеется бромистых и иодистых производных, подобно тому как известны только хлористый и фтористый сульфурил и хромил, но неизвестны иодистый и бромистый сульфурил и хромил. Это объясняется отчасти тем обстоятельством, что бром и иод слишком велики пространственно, а отчасти — восстанавливающими свойствами бромистого и иодистого водорода. Такие соединения могут быть разложены на следующие компоненты:



Поэтому прежде их рассматривали, как двойные коллоидные соединения.

Другое строение, согласно Вейнланду, имеют приготовленные им совместно с Альфа (Z. anorg. Chem. 21, 60 [1899]) фторофосфаты, фторосульфаты, фтороселе-

наты и фтородитнонаты, которые получаются путем кристаллизации фосфатов, сульфатов и т. д. из плавиковой кислоты. В них кислород, стоящий около неметалла, не замещен фтором, но фтористый водород соединен с щелочным металлом подобным же образом, как и в кислых щелочных фторидах. Эти соединения соответствуют, следовательно, формулам:



Гетеро- и изополикислоты

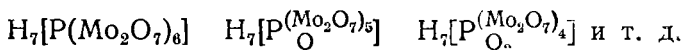
Радикалы ванадиевой, вольфрамовой и молибденовой кислот обнаруживают чрезвычайно большое друг с другом сходство в отношении их способности, соединяясь с радикалами других кислот средней силы или с амфотерными гидратами металлических окислов, образовывать так называемые гетерополикислоты. К этого рода кислотам принадлежат соединения, в прежнее время называвшиеся фосфорновольфрамовой кислотой, фосфорномолибденовой кислотой, фосфорнованадиевой кислотой, силико-и боро-вольфрамовой и молибденовой кислотами, мышьяково-молибденовой кислотой и т. д.

Поликислотами называются кислоты, которые содержат несколько кислотных радикалов; таким образом уже пирокислоты, как, например, $H_2S_2O_7$ т. е. $[O(SO_3)_2]H_2$ или $H_4P_2O_7$ т. е. $[O(PO_3)_2]H_2$, собственно говоря являются поликислотами, но указанное название целесообразно лишь в том случае, если его относить только к кислотам с большим числом кислых радикалов. С этой последней точки зрения поликислотами будут, например, тетраchromовая кислота, $H_2Cr_4O_{13}$ (см. стр. 408), $[O(CrO_3)_4]H_2$, или метавольфрамовая кислота, $H_2W_4O_{13}$ (см. стр. 422). В том случае, если поликислота состоит из одних только однородных кислотных остатков, как, напр., как раз в случае только что приведенных кислот, ее называют изополикислотой, а если один из ее кислотных остатков производится от другого отрицательного элемента, то говорят о гетерополикислотах (Розенгейм). Для гетерополикислот характерным является то обстоятельство, что молекула одной из входящих в них кислот большею частью представлена в единственном числе, в то время как кислота другого рода входит в них в числе многих остатков, например, двенадцати молекул. Эти входящие в гетерополикислоту в большом количестве однородные остатки особенно часто являются радикалами молибденовой, вольфрамовой и ванадиевой кислот а также угольной кислоты.

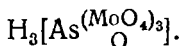
Строение. Строение гетерополикислот еще не вполне выяснено. Этот чрезвычайно обширный класс соединений представляет значительные затруднения уже с точки зрения их чисто аналитического исследования, так как, в виду значительной величины встречающихся здесь молекул, уже разница при анализах, достигающая лишь долей одного процента, может внести существенные изменения в определение эмпирических формул. Поэтому до того как приступить к классификации весьма большого числа описанных в литературе гетерополикислот и, соответственно, гетерополисолей, необходимо критически пересмотреть относящиеся к ним данные; тогда, быть может, удастся полностью уложить это обширное семейство соединений в ту схему, которую предложил для них, в соответствии с координационным учением Вернера, Миолати (J. prakt. Chem. (2) 77, 417 ([1908]) и которая успешно разрабатывается Розенгеймом (Z. anorg. Chem. 69 ([1910]) и след.). Хотя точка зрения Миолати — Розенгейма

на эти соединения не во всех случаях может казаться вполне удовлетворительной, однако, в дальнейшем изложении мы все же положим ее в основу, так как в принципе она безусловно верна (сравни систематику у Розенгейма и Иенеке (Z. anorg. Chem. 100, 304 [1917]).

Согласно Миолати центральным атомом в поликислотах следует считать типичный атом какой-нибудь кислоты, например, атом фосфора из фосфорной кислоты или атом мышьяка из мышьяковой кислоты. Эта центральная кислота гидратизирована таким образом, что она содержит шесть атомов кислорода, как, например, H_7PO_6 (т. е. $H_3PO_4 \cdot 2H_2O$); H_5JO_6 (т. е. $HJO_4 \cdot 2H_2O$), H_8SiO_6 (т. е. $H_4SiO_4 \cdot 2H_2O$) или H_9VO_6 т. е. $H_3VO_3 \cdot 3H_2O$). Эти шесть кислородных атомов по своему координационному положению к центральному атому P, J, Si или V расположены аналогично тому, как молекулы аммиака в металаммиакатах координируются вокруг атома металла; они также могут полностью или частично замещаться упомянутыми выше остатками MoO_4 , Mo_2O_7 , WO_4 , W_2O_7 , VO_3 или V_2O_6 . Таким образом могут, например, быть составлены следующие ряды—



Больше чем шесть остатков, к центральному атому подойти не могут; когда координационное число шесть заполнится, то образуется „предельный ряд“ (Розенгейм) и если все кислородные атомы замещены кислотными остатками, то получается насыщенный предельный ряд. Однако и здесь, как и в других координационных соединениях, существуют также и такие, в которых заняты не все координационные места; так, например, в следующем случае их занято только четыре:

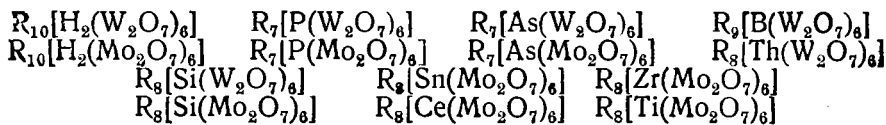


Такое соединение не относится к соединениям предельного ряда. Что мы предельные ряды выводим из высокогидратизированных кислотных гидратов, которые сами по себе неустойчивы, не должно казаться странным, так как мы уже не раз видели, что образование комплекса вообще превращает неустойчивые соединения в стабильные.

Очень большое разнообразие гетерополикислот зависит от следующих причин:

- 1) центральные атомы могут быть очень различными,
- 2) координационно связанные остатки могут варьировать в широких пределах,
- 3) в молекулу одновременно могут вступать самые различные кислотные остатки,
- 4) они могут еще видоизменяться по степени приближения их к предельному ряду.

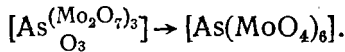
В координационной связи из соединений, относящихся к предельному ряду и содержащих только Mo_2O_7 и W_2O_7 , наиболее важными являются следующие типы:



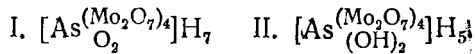
Многие из этих соединений содержат также различные кислотные остатки, как, напр., остатки молибденовой и ванадиевой кислот, например,

$R_7[P \left(\begin{smallmatrix} V_2O_5 \\ Mo_2O_7 \end{smallmatrix} \right)_3]$. Перечисление всех такого рода соединений завело бы нас слишком далеко. В качестве центральных атомов здесь могут быть H, P, As, B, Th, Si, Sn, Ce, Zr и Ti, из которых значительно чаще встречаются P и As, а затем Si, B и H; впрочем существуют также соединения, в которых роль центрального атома играют трехвалентное железо, родий, хром, четырехвалентная платина и многие другие элементы.

Относительно постепенного замещения остатков W_2O_7 на O мы уже говорили. Это замещение может быть произведено до тех пор, пока останутся незамещенными только четыре остатка Mo_2O_7 или соответственно W_2O_7 . При попытке дальнейшего замещения наступает, повидимому, распад остатков R_2O_7 на два остатка, так что получается вместо:



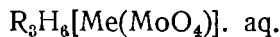
Также и для предыдущих членов этого ряда строение может быть и различным, при чем, например, для диоксосоединения следует считаться с возможностью формул (I и II):



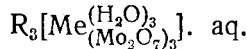
Допущение двойных радикалов W_2O_7 , Mo_2O_7 и V_2O_5 еще довольно проблематично. Мы существование этих двойных радикалов принимаем потому, что привыкли считать, согласно координационному учению Вернера, наличие именно шести координационных мест. Так как кислотные остатки MoO_3 , WO_3 и $1/2V_2O_5$ встречаются в количестве двенадцати — более высокие числа никогда не были достоверно установлены, зато несомненно встречаются и более низкие, — то поэтому и обращаются к гипотезе о двойных молекулах; однако было также и достаточное число попыток поместить часть остатков в более отдаленную от центра вторую сферу. Каждый остаток Mo_2O_7 действительно может замещать один атом кислорода; это ясно из того, что в ряду соединений



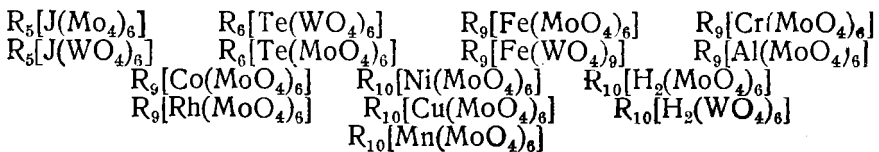
это замещение было осуществлено фактически. Однако есть много случаев, в которых все говорит за существование единичных групп MoO_4 и WO_4 и против существования групп Mo_2O_7 и W_2O_7 . Некоторым из встречающихся здесь соединений, например



необходимо приписать указанное этой формулой строение, а не строение, выражающееся формулой:

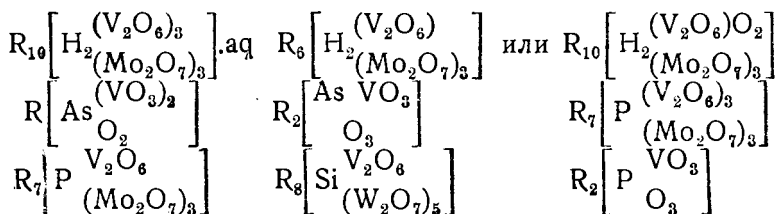


Приведение доказательств для этого заключения нас отвлекло бы слишком далеко. Из соединений, принадлежащих к типу с простыми (не удвоенными) радикалами, MoO_4 и соответственно WO_4 , Розенгейм из числа одних только насыщенных предельных рядов приводит следующие:



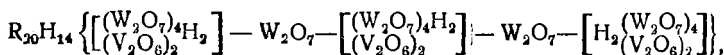
Встречающееся здесь многообразие усугубляется еще тем, что одновременно могут в координационном порядке вступать в комплекс разнообразные кислотные радикалы. При этом и ванадиевая кислота, которая до сих пор была обнаружена сама по себе в качестве координационно связанной только в соединениях $R_7[P(V_2O_6)_3]$, а также в иодатах и периодатах, как оказывается, нередко становится на место фосфорной или молибденовой кислот.

Среди других известны следующие соединения:



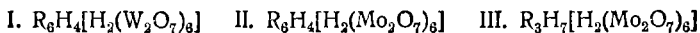
Вероятно с центральным атомом могут быть связаны даже больше, чем два различных кислотных остатка; ванадий встречается здесь кроме того в различных степенях окисления. В этом случае получаются сложные формулы, как, напр.: $18 BaO \cdot V_2O_5 \cdot VO_2 \cdot 3P_2O_5 \cdot 60WO_3 \cdot 150H_2O$. Эти вещества могут кроме того содержать в твердом растворе отдельные составные их части.

Как ни убедительно объясняется изложенными выше воззрениями строение многих гетерополикислот, все же следует, однако, заметить, что правильность этих формул доказана далеко не во всех случаях. Прежде всего не всегда удается доказать степень основности этих кислот. Многие наиболее важные из них прежде рассматривались в качестве трехосновных, при чем, например, известную соль — фосфорномолибдаг аммония считали за нормальный (средний) фосфаг аммония в соединении с 12 молекулами кристаллизационного MoO_3 соответственно формуле: $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$. Эта соль всегда содержит воду, и уже в упомянутом выше своем исследовании Миолати выяснил путем определения электропроводности, что в основании этой соли лежит огнюдь не трехосновная, а по крайней мере шестиосновная кислота. В соответствии с изложенными нами выше воззрениями и эта соль, являясь производной от кислоты $H_7[P(Mo_2O_7)_3]$, и, следовательно, представляет собой кислоту соль формулы $(NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_3] \cdot aq$. Оказывается при добавлении углекислого гуанидина к свободной фосфорномолибденовой кислоте действительно удается получить соль, имеющую формулу $(CN_3H_3)_3[P(Mo_2O_7)_3] \cdot 8H_2O$, а также были получены семивалентная серебряная соль и соль закиси ртути (Розенгейм). Однако случаи, в которых при образовании соли действительно достигается предельное число основности, вычисленной на основании приведенных выше формул, настолько редки, что это обстоятельство представляется весьма странным, тем более, что соли гуанидина могут быть рассматриваемы, как аномальные аммонийные соли. Согласно приведенным выше воззрениям на строение этих соединений, громадное большинство солей поликислот представлялись бы кислотными солями, а из числа нормальных (средних) солей были бы известны и могли бы быть изготовленными лишь весьма немногие. Однако, поскольку именно серебряные ионы и ионы одновалентной ртути могут полностью замещать водородные атомы, мы можем из этого заключить, что часть водородных атомов, не могущих быть замещенными атомами щелочных металлов, но замещаемых Ag и Hg, принадлежит к псевдокислоте; это обстоятельство не находит себе выражения в приведенных выше формулах. Далее, эти формулы не дают удовлетворительного объяснения большому числу полученных и проанализированных соединений, а другие соединения могут быть ими объяснены лишь при допущении чрезвычайно сложных формул, например, многоядерных. Как пример таких формул строения приведем соответствующую формулу соединений $5R_2O \cdot 6V_2O_5 \cdot 14WO_3 \cdot xH_2O$,



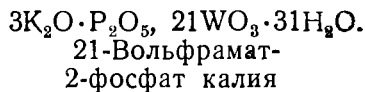
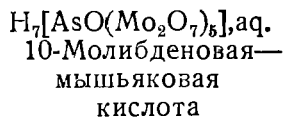
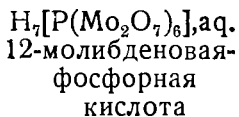
которые, следовательно, изображают кислые соли, содержащие две мостовые связи — W_2O_7 — и три ядра, при чем эти ядра имеют удвоенный водородный атом в качестве центрального атома. Последнее допущение было впервые сделано Коппе (Сориах) (Ann. Chim. phys. (8) 7, 118 [1906]; 17, 217 [1909]; 26, 22 [1912]). Если представить себе усхерстленную молекулу воды, $(H_2O)_6$, имеющую строение $H_{10}(H_2O)_6$, то мы получим „аквокислоту“, в которой ее шесть

атомов кислорода могут замещаться остатками W_2O_7 или Mo_2O_7 , а стоящие вне ее ядра водородные атомы — металлами. При таком допущении получаются формулы, которые очень хорошо объясняют некоторые изополисоли, как, например, мегавольфраматы (I), тетрамолибдаты (II), октомлибдаты (III) и другие (сравн. стр. 438)



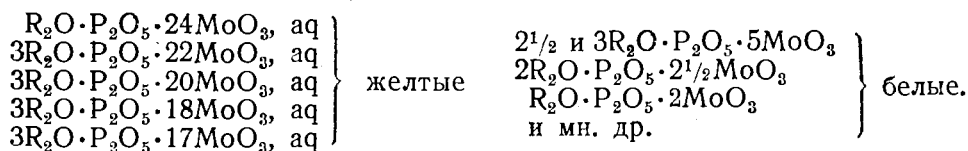
Какого сорта соли называют „акватами“, поскольку вода в них является центральной кислотой). Однако такое представление в некоторой мере искусственно, и было бы правильнее принять половинные величины приведенных формул, так как водород в качестве центрального атома может также иметь более низкое координационное число, а не число шесть.

Номенклатура. Приведенные выше и раньше обычные названия, фосфорновольфрамовая, кремнемолибденовая кислота и т. д., в которых на первом месте ставится название элемента, являющегося центральным атомом, а на втором — название координированной с ним кислоты, являются, с одной стороны, неправильными, а с другой они — недостаточны для характеристики соединений. Они являются, до известной степени, сокращениями, и в качестве таковых иногда полезны. В последнее время они заменяются логичной и исчерпывающей, хотя для употребления и несколько громоздкой номенклатурой, предложенной Розенгеймом и Коппелем, которой мы и будем в дальнейшем изложении пользоваться и которая настолько ясна, что для ее понимания достаточно просто привести несколько примеров, без особых пояснений. Согласно этой номенклатуры, называются:

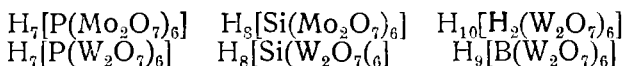


Получение и свойства. Соли гетерополикислот образуются при смешивании их компонентов друг с другом в кислом или нейтральном растворе. Всем известно получение желтого фосфоромолибдата аммония из азотнокислого раствора молибдата аммония при прибавлении к нему какой-нибудь соли фосфорной кислоты. Эти соединения получают также и путем кипячения вступающего в координационное положение ангидрида кислоты с нейтральной солью той кислоты, которая образует центральный атом. Так, например, 12-вольфрамат-фосфаты, $3R_2OP_2O_5 \cdot 24WO_3$ аq. можно получить, насыщая кипящий раствор щелочных фосфатов трехокисью вольфрама; молибдат-ванадат-фосфаты, например, $R_7[P(V_2O_6)_3(Mo_2O_7)_3]_3aq.$ получают при добавлении к смеси растворов щелочных ванадатов и молибдатов фосфорной кислоты, или путем кипячения молибдат — фосфатов с V_2O_5 , или же с ванадатами и т. д., словом во всех случаях, когда содержащиеся в получаемой соли компоненты встречаются между собой в кислой среде. Подобным же образом получают вообще соединения всех предельных рядов. Труднее получение соединений ненасыщенных рядов. Часто их получают из растворов точно рассчитанных количеств их компонентов, а нередко также — путем разложения предельных соединений. Это возможно вследствие того, что ведь соединения предельных рядов содержат кислотные ангидриды, которые благодаря равновесному состоянию находятся в растворе частично в отщепленном от комплекса виде, так как прочность комплексов в этих соединениях далеко не всегда очень значительна. Эти то свободные кислотные остатки и связываются от прибавления гидроксильных ионов, при чем происходит разрушение комплекса. Уже благодаря гидролизующему действию воды количество гидроксильных ионов,

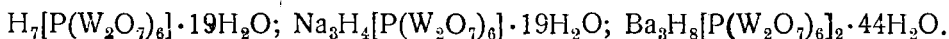
может оказаться достаточным для того, чтобы вызвать разложение поликислот, но последнее происходит наверняка, если к их раствору прибавить едкой или углекислой щелочи; поэтому, как известно, фосфоромолибдат аммония без остатка растворяется в щелочах, при чем образуются щелочные молибдаты. Чувствительность соединений предельного ряда к гидролизующему действию ионов OH' очень велика, и их разложение может быть, при осторожном добавлении ионов OH' , удержано на любой ступени. Так, например, были описаны следующие ступени разложения молибдат-фосфатов:



Желтые ступени при этом, повидимому, содержат радикалы Mo_2O_7 , а белые ступени, которые более бедны по содержанию MoO_3 , содержат радикал MoO_4 . Нельзя безоговорочно принимать, что все эти ряды представляют собой строго определенные химические индивидуумы, хотя возможность этого столь же допустима, как и возможность образования различных соединений соли с кристаллизационной водой. Однако можно принять, что здесь имеет место ограниченная или неограниченная изоморфная смешиваемость между соединениями разных определенных рядов, и далее, что образование химических индивидуумов, в смысле закона постоянных соотношений, является здесь лишь предельным случаем, а в обычных случаях различное количество остатков MoO_3 более или менее совершенно заполняет промежутки (по составу) между точно определенными соединениями. Кроме того, здесь может играть известную роль явление адсорбции MoO_3 на больших молекулах, уже содержащих MoO_3 ; однако эта адсорбция может происходить лишь в том случае, если еще не заполнены все промежуточные пространства, а следовательно, в соединениях более низких типов, чем предельный. Вообще явления изоморфизма у гетерополикислот представляет большой интерес. Замечательно, например, что замещение Mo_2O_7 на V_2O_6 , особенно, когда оно происходит в предельных рядах, очень часто не оказывает никакого влияния на внешнюю форму соединений. Более того, эти соединения остаются изоморфными не только в том случае, если вместо молибденовой в них входит вольфрамовая или ванадиевая кислота, но даже и тогда, когда их центральный атом замещается самыми различными заместителями, если не считать происходящего при этом изменения основности кислоты. Далее, форма этих соединений не изменяется, если щелочной металл в их солях замещается щелочно-земельным или даже атомом тяжелого металла. Так, шесть кислот:



встречаются каждая в двух рядах, которые между собой вполне изоморфны; соединения одного из этих рядов кристаллизуются с 28 мол. H_2O в виде кристаллов, похожих на кубы, нередко тетрагональных, а соединения другого — с 22 мол. H_2O в виде больших ромбоэдров. Насколько малое значение здесь имеет замещение одного положительного остатка другим, видно из полного изоморфизма следующих трех соединений.



Очевидно кристаллическая решетка определяется в этих соединениях одинаковым числом координированных кислотных остатков; они здесь являются как бы неизменяющимися ячейками, в которых размещаются все остальные, входящие в состав соединений группы. Можно также сказать, что промежутки между положительными остатками и центральными атомами настолько плотно „набиты“ координированными остатками, что их расположение становится наиболее удобным; это здесь имеет место для одной формы, близко подходящей по строению к правильной системе, как ведь и в квасцах правильная система кристаллизации достигается путем „упаковки молекул воды“; это строение ведь имеют также и гексааммиакаты, гексагаллоидометаллические соединения (K_2PtCl_6), а часто и другие. Соединения гетерополикислот, в особенности те из них, которые принадлежат к предельным рядам, где „упаковка“ наиболее совершенна, кристаллизуются, в противоположность высокомолекулярным органическим веществам, очень хорошо образуя большие кристаллы; это прежде всего имеет место для свободных кислот и солей щелочных металлов.

Свободные гетерополикислоты являются довольно сильными кислотами. Это можно было предвидеть заранее, так как, согласно выводам Абега и Бодлендера, они должны быть во всяком случае более сильными, чем лежащие в их основании центральные кислоты (ср. ниже), которые ведь, в свою очередь, в большинстве случаев также не относятся к числу слабых кислот. Все свободные гетерополикислоты легко растворимы. Их получают либо из их компонентов, либо путем осаждения металлов из их солей, либо, наконец, по методу, очень часто применяющемуся для получения, например, 12-вольфрамово-фосфорной кислоты и аналогичных ей соединений — разложением их аммонийной соли при помощи теплой царской водки, которая при этом окисляет содержащийся в них NH_3 . Характерной является большая растворимость гетерополикислот в эфире, они нередко расплываются уже при их хранении над эфиром; если их концентрированный водный раствор встряхивать с эфиром, то получаются три слоя: верхний слой содержит избыточный эфир, средний состоит главным образом из воды, а нижний, наиболее тяжелый слой, представляет эфирный раствор гетерополикислоты. Здесь, без сомнения, получается не только простой раствор, но также комплексное соединение эфира с кислотой, подобно аналогичному соединению железистосинеродистоводородной кислоты с эфиром (см. стр. 269). Однако давление паров эфира в этом комплексном соединении настолько велико, что его не удается изолировать.

В водных растворах гетерополикислот эти последние, в виду того, что образуемые ими комплексы не являются достаточно прочными, во всяком случае нередко находятся в равновесных состояниях, в которых кислоты с большим числом координационных остатков присутствуют наряду с кислотами с меньшим числом таковых; нагреванием удается смещать эти равновесные состояния таким образом, что иногда этим путем можно получать при кристаллизации соединения, отличные от тех, которые были первоначально растворены. Эти соотношения подобны тем, которые мы отмечали уже для солей хромовой кислоты (см. стр. 410), а также для ванадиевой кислоты (см. стр. 420); эти соли ведь также уже являются солями поликислот.

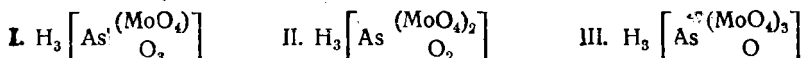
Равным образом и соли гетерополикислот часто являются легко растворимыми; но тем не менее они хорошо кристаллизуются. Эта их легкая растворимость обуславливает возможность приготовления при их участии растворов с очень большим удельным весом (например, из бороволь-

фрамата кадмия, а также из 12-вольфрамово-фосфорной кислоты), которыми пользуются в минералогии для отделения тяжелых частей от легких. Из нерастворимых и труднорастворимых солей мы уже указывали на серебряные и ртутные закисные соли, которые чаще всего сначала выпадают в аморфном виде и становятся кристаллическими только при продолжительном стоянии или при нагревании; мы упоминали также о трудной растворимости гуанидиновых солей. Соответствующие щелочно-земельные соли и соли тяжелых металлов в большинстве очень легко растворимы, щелочные соли — труднее, при чем из последних труднее всего соли цезия. Иногда их впрочем в этом отношении еще превосходят аммонийные соединения, которые для 12-молибденовой-фосфорной кислоты или соответствующей вольфрамовой кислоты, равно как и для 12-молибденовой- и вольфрамовой-мышьяковой кислот, очень характерны и применяются для обнаружения фосфорной и соответственно — мышьяковой кислот. Далее, следует упомянуть о ясно выраженной способности гетерополикислот осаждать из растворов белковые вещества, а также многие алкалоиды. Фосфоровольфрамовая кислота и аналогичные ей соединения даже при очень сильном их разбавлении вызывают в белковых растворах выпадение объемистых аморфных осадков, а способность их осаждать хинин из его растворов обнаруживается даже при разбавлении последнего в отношении 1:600 000. Наконец, с кобальтами и хромами, как, например, с $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$, они вступают в весьма характерные реакции осаждения.

Цвет большинства этих соединений желтый, до оранжевого, в том случае, если они содержат группу Mo_2O_7 и чаще всего белый, если в них содержится MoO_4 или WO_3 ; W_2O_7 образует частью белые, частью желтые соединения. VO_3 окрашивает соединения в желтый цвет, а V_2O_5 — в красный.

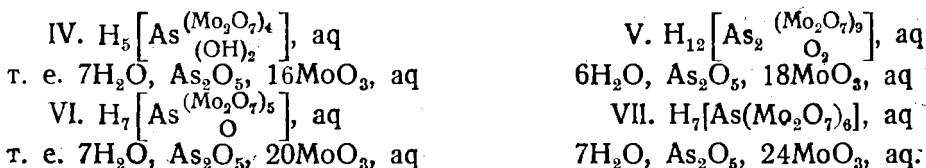
Обсуждение отдельных соединений этой обширной области завело бы нас слишком далеко; поэтому ограничимся здесь более подробным рассмотрением только немногих классов гетерополикислот; остальные соединения часто являются аналогичными; рассмотрим в качестве примера некоторые гетерополиарсенаты и гетерополифосфаты.

Из молибдатарсенатов не принадлежит к предельному ряду кислоты:



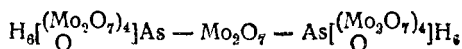
Эти кислоты производятся от обычной мышьяковой кислоты, H_3AsO_4 , путем последовательного замещения ее кислородных атомов остатками MoO_4 . Их получают, растворяя в растворе арсената один, два, или, соответственно, три мол. MoO_3 и затем упаривая раствор; свободная кислота III получается также при насыщении свободной мышьяковой кислоты избытком MoO_3 при кипячении. Все эти соединения окрашены в белый цвет и не очень сильно комплексны. Для кислот I и II известны только щелочные соли, для кислоты III — кроме того многие другие соли, которые можно также получить путем непосредственной нейтрализации свободной кислоты. В то время как кислоты I и II не могут быть получены в свободном виде, кислота III, несмотря на ее легкую растворимость, прекрасно кристаллизуется. Она является сильной кислотой, так как ее третичные (средние) соли обнаруживают нейтральную реакцию с фенолфталеином, в то время как третичные соли мышьяковой кислоты обнаруживают, как известно, кислую реакцию, и, следовательно, в водных растворах являются гидролитически расщепленными; из этого следует, что мышьяковая кислота слабее кислоты III.

К предельному ряду здесь принадлежат кислоты:



Насыщенным предельным соединением является здесь соединение VII. Слабо исследовано соединение (IV), строение которого не вполне установлено. Прогив приведенной формулы

можно привести то соображение, что соединения (IV) являются белыми, в то время как обыкновенно соединения, содержащие Mo_2O_7 , бывают желтыми. Из этого ряда также известны только немногие соли. Соединение (V) является двухядреными, и его следует изображать следующей формулой:

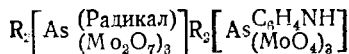


Для него известны как свободная кислота, так и кислые и средние соли. Свободную кислоту получают путем насыщения арсената натрия молибденовой кислотой, последующей обработки концентрированной соляной кислотой и встряхивания с эфиром (см. стр. 428); она чрезвычайно сильно растворима в воде, кристаллизуется выше 8° в красных кристаллах с 24 молекулами воды, а ниже этой температуры — в желтых кристаллах с 34 молекулами воды. Еще более значительное различие в цвете наблюдается между кислыми и солями формы $\text{R}_6\text{H}_8[\text{As}_2\text{O}_7(\text{Mo}_2\text{O}_7)_9]$. а.к. Эти последние, получаемые путем насыщения щелочных арсенатов молибденовой кислотой, также очень легко растворимы; с течением времени они однако самопроизвольно изменяются; большие темножелтые кристаллы натриевого соединения становятся постепенно белыми и распадаются в порошок. Однако можно заставить это превращение идти почти в обратном направлении; и в этом случае также изменяется содержание воды, однако происходящее изменение строения имеет более глубокий характер. Для этой кислой формы известны многие хорошо кристаллизующиеся соли. Если их осадить металллическими солями, которые вызывают образование более труднорастворимых осадков, то эти последние часто имеют формулы нормальных (средних) солей; это обстоятельство является убедительным доказательством того, что здесь действительно имеется двенадцатиосновная кислота. Такие нормальные соли получаются при осаждении серебряных, таллиевых, цезиевых и гуанидиниевых соединений.

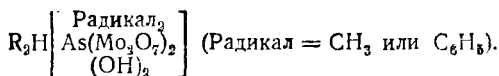
Для соединения типа (VI) известна только гуанидиниевая соль, свободная же кислота не была получена. Эта соль выделяется в виде темножелтых листочков, при подкислении соляной кислотой смеси растворов, содержащих 1 моль мышьяковой кислоты и 12 молей среднего молибдата гуанидина, при этом сначала получается кислая соль, в которой гуанидинем замещены только три из семи водородных атомов кислоты, однако эта соль при действии на нее карбоната гуанидина может быть переведена в среднюю соль.

Наконец, наиболее известными являются соединения типа VII. К их числу принадлежит «арсеномолибдат аммония», которому прежде приписывали формулу $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{MoO}_3$, а.к. и который применяется для обнаружения мышьяковой кислоты. Желтый, состоящий из оклаэдров, осадок этой соли, как известно, получается при подкислении азотной кислотой растворов солей мышьяковой кислоты, содержащих избыток молибдата. Насколько это соединение чувствительно к присутствию щелочей, видно из его легкой растворимости в аммиаке. Из аналогов этой аммонийной соли известна только калийная соль; соответствующая свободная кислота также еще не получена.

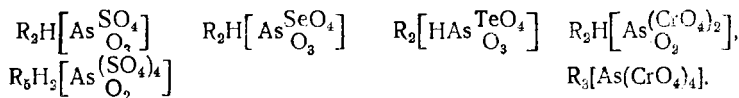
В ненасыщенных арсенатах молибденовой кислоты содержащийся в них кислород может быть замещен также и на органические остатки. При этом между прочим, получаются следующие соединения:



Предельные соединения:



Для сульфат-, селенат-, теллулат- и хромат-арсенатов здесь достаточно ограничиться приведением нескольких формул:

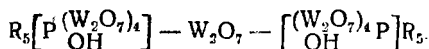


Далее, известно большое число вольфрамат- и ванадат-арсенатов. Однако, так как эти соединения похожи на соответствующие фосфаты, которые представлены в еще большем разнообразии, то мы здесь приведем описание последних.

Для ванадат-фосфатов известны двоякого рода соединения: во-первых, насыщенный предельный ряд фиолетово-красных соединений, называемый пурпуреорядом с формулой $\text{R}_7[\text{P}(\text{V}_2\text{O}_6)_6]$, которому близко родственным является ненасыщенный предельный ряд $\text{R}_6\text{H}_2[\text{PO}(\text{V}_2\text{O}_6)_6]$, во-вторых, лютеоряды, включающие соединения, образующие желтые кристаллы, которым соответствуют формулы $\text{R} \left[\begin{matrix} (\text{VO}_3)_2 \\ \text{PO}_2 \end{matrix} \right]$ или $\text{R}_2 \left[\begin{matrix} \text{VO}_3 \\ \text{PO}_3 \end{matrix} \right]$. Пурпуреосоли полу-

чаются при насыщении водных растворов щелочных фосфатов V_2O_5 , а соединения лютео-ряда — из щелочных ванадатов при обработке их избытком фосфорной кислоты. Из кислот в свободном виде известна только кристаллизующаяся в золистожелтых листочках кислота $H_2[PO_3(VO_3)] \cdot 4\frac{1}{2}H_2O$. Более разнообразны ряды вольфрамат-фосфатов, которые стоят ближе к молибдат-фосфатам и -арсенатам. Они также очень сильно комплексны. Мало изучены, а быть может и вовсе не существуют бедные по содержанию вольфрамовой кислоты белые соединения, об аналогах которых мы говорили при обсуждении молибдат-арсенатов. Из соединений, богатых содержанием вольфрамовой кислоты, легче всего получается предельный ряд, $R_5[PO_3(W_2O_7)_6]aq$, представители которого образуются при подкислении соляной кислотой растворов щелочных фосфатов, содержащих в избытке вольфрамат, или также при кипячении щелочных фосфатов с трехокисью вольфрама до насыщения раствора. Из нормальных (средних) солей здесь известна только гуанидиниевая соль; большинство солей этого ряда являются третичными солями, и, следовательно, содержат четыре незамещенных водородных атома; однако известны также и вторичные и первичные соли. Третичные калийная и аммониевая соли отличаются трудной растворимостью (натриевая соль растворяется легче). Свободная кислота очень устойчива и получается, в зависимости от температурных условий, в виде различных очень хорошо кристаллизующихся гидратов (см. стр. 433) из эфирной вытяжки натриевой соли после добавления к ней соляной кислоты. Ее растворимость в воде чрезвычайно велика, а удельный вес получающихся растворов очень значителен.

Действуя на эти предельные соединения щелочью их удается расщепить. При очень осторожной работе, пользуясь вместо свободной щелочи щелочными углекислыми солями, можно получить ряд соединений $7R_2O \cdot P_2O_5 \cdot 22WO_3$, аq, в которых все R замещены металлом; семизамещенные щелочные соли этих кислот (средние) имеют нейтральную реакцию. Известны многие соединения этого ряда и среди них такие, которые содержат наряду с щелочными металлами также и тяжелые металлы, однако сама свободная кислота не получена. При подкислении этих соединений вместо свободной кислоты получается новый ряд $3R_2O \cdot P_2O_5 \cdot 21WO_3$ аq; калийная соль кислоты этого ряда (известны и другие соли этого ряда) образует белые, похожие на горный хрусталь, призм, а соответствующая свободная кислота легко получается при окислении аммонийной соли царской водкой. Соединения этого ряда имеют многоядерное строение; такое же строение характерно и для важного ряда лютеофосфоровольфраматов, которые содержат $18WO_3$ на $1P_2O_5$ и вероятно соответствуют формуле:



Действительно, хотя большинство солей этого ряда, даже серебряная и гуанидиниевая соли, при их осаждении имеют сначала состав, соответствующий формуле $3R_2O \cdot P_2O_5 \cdot 18WO_3$ аq, все же эти соединения следует считать кислотными солями, так как можно получить гуанидиниевое соединение, содержащее $5R_2O$. Указанные соединения получают путем растворения точно вычисленных количеств компонентов в воде и путем последующей кристаллизации. От ранее упомянутых они отличаются своим желтым цветом, который характерен и для легко получающейся и хорошо кристаллизующейся в воде в виде лимонно-желтых табличек свободной кислоты.

Если путем прибавления щелочи отнять еще большее количество WO_3 , то образуется новый ряд белых соединений $5R_2O \cdot P_2O_5 \cdot 17WO_3$ аq. Соединения этого ряда выкристаллизовываются из растворов лютеосолей, при прибавлении к ним щелочи до их обесцвечивания. В этом ряду среди солей своей малой растворимостью выделяются серебряная, калийная и аммонийная соли.

Мы можем здесь ограничиться лишь указанием на существование также многочисленных соединений, которые наряду с фосфорной или мышьяковой кислотой одновременно содержат и молибденовую и ванадиевую, или вольфрамовую и ванадиевую, или, наконец, молибденовую и вольфрамовую кислоты.

Изополикислоты. Только теперь нам станут, после сказанного, понятными свойства многих молибдатов, вольфраматов, ванадатов, силикатов и т. д., из которых многие удобнее всего представить себе в качестве солей поликислот. Однако возражения против правильности более детальных формул строения (которые мы приведем дальше) столь же основательны, как и в отношении формул гетерополикислот.

Ванадаты еще недостаточно исследованы для того, чтобы их можно было включить в эту систему; относительно силикатов мы скажем ниже. У вольфраматов соотношения компонентов, повидимому, проще, чем у молибдатов (см. стр. 438).

Вольфраматы. Эти соединения можно разделить на две большие группы. К первой группе принадлежат нормальные вольфраматы $R_2O \cdot WO_3$, затем так называемые паравольфраматы, которым соответ-

ствуют формулы $5R_2O \cdot 12WO_3 \cdot aq$ или $3R_2O \cdot 7WO_3 \cdot aq$, а также ди- и три-вольфраматы $R_2O \cdot 2WO_3$ и $R_2O \cdot 3WO_3$. Ко второй группе относятся так называемые метавольфраматы эмпирической формулой $R_2O \cdot 4WO_3$, а также, может быть, еще кислые соли в роде октовольфраматов $R_2O \cdot 8WO_3$. Обе эти группы отличаются друг от друга в том отношении, что содержащиеся в них соединения образуют при подкислении две совершенно различные вольфрамовые кислоты; первая образует нерастворимую желтую коллоидную вольфрамовую кислоту (см. стр. 422), а вторая очень легко растворяющуюся и хорошо кристаллизующуюся метавольфрамовую кислоту (см. стр. 422). Соединения первой группы отличаются свойством оказывать значительное влияние на вращательную способность органических кислот (как, например, винной кислоты), благодаря образованию с ними комплексов, а у соединений второй группы эта способность отсутствует. Соединения первой группы в большинстве случаев образуются при комнатной температуре, а соединения второй группы — при температуре кипения. Из соединений первой группы в воде растворяются только щелочные и магниевые соли, легче всего соединения типа $R_2O \cdot WO_3$, а труднее всего кислые соли; во второй группе легко растворяются также большинство ее солей с щелочноземельными и тяжелыми металлами. Растворы нормальных вольфраматов имеют сильно щелочную реакцию, а паравольфраматов — нейтральную, а метавольфраматов — хотя и кислую, но в очень незначительной степени.

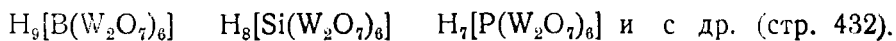
Диаграмма плавления смеси Na_2O и WO_3 указывает с определенностью лишь на образование соединений $Na_2O \cdot WO_3$ и $Na_2O \cdot 2WO_3$ и, может быть, также на образование соли $Na_2O \cdot 5WO_3$, но она не дает указаний на существование пара-или метавольфраматов. Это находится в связи с тем обстоятельством, что в состав последних соединений входит также вода и, следовательно, они могут образовываться только в растворе. Поэтому они и разлагаются при нагревании; так, например, паравольфраматы, после своего полного обезвоживания, которое происходит только выше 250° , образуют остаток, из которого при выщелачивании водой в раствор переходит $Na_2O \cdot WO_3$, в то время как нерастворимый $Na_2O \cdot 4WO_3$ остается в остатке.

Первая группа. Нормальные щелочные вольфраматы, R_2WO_4 , получают путем сплавления основания с WO_3 в вычисленных количествах и путем дальнейшей кристаллизации из раствора, при чем соли тяжелых металлов выпадают при их получении двойным разложением в аморфном виде. Если нейтрализовать щелочной раствор нормального щелочного вольфрамата кислотой и затем его упарить, то в этом случае кристаллизуются пара-вольфраматы. Последние имеют формулу $5R_2O \cdot 12WO_3 \cdot aq$ (aq для солей K и NH_4 равно 11 мол., а для соли Na — 28, 25 и 21 мол.) или $3R_2O \cdot 7WO_3 \cdot aq$ (aq. солей K и NH_4 равно 6, для соли Na — 16 или 21); установить правильность первой или второй из приведенных формул путем анализа не удастся, так как процентные выражения входящих в них веществ слишком близки между собою. Иногда отдают предпочтение одной из них, а иногда другой; возможно, что правильными являются оба состава. Строение их, если принять формулу с отношением R_2O к WO_3 , как 3:7, лучше всего может быть изображено формулой $[W(WO_4)_6]R_6$, однако и другие предложенные для них формулы имеют свое обоснование; в частности, из приведенной формулы не видно, почему паравольфраматы так трудно теряют воду и могут быть получены только из водных растворов.

Кислые вольфраматы этой первой группы плохо характеризованы и отличаются более слабой растворимостью щелочных солей.

Вторая группа. Наиболее важными представителями второй группы являются метавольфраматы. Они получают при столь продолжи-

тельном кипячении паравольфраматов с желтой вольфрамовой кислотой, что отфильтрованная проба уже больше не дает осадка с кислотами, так как ведь свободная метавольфрамовая кислота растворима в воде. Может быть, они также образуются при продолжительном нагревании с водой сплавов, имеющих эмпирическую формулу $R_2O \cdot 4WO_3$ при 120° . Они соответствуют формуле $R_2O \cdot 4WO_3 \cdot aq$, при чем вода в них является конституционной, так как если ее удалить нагреванием, то получающиеся при этом остатки существенно изменяют свою растворимость и другие свойства. В связи с этим вода в них частью удерживается также и при нагревании выше 100° . Согласно предложению К о п о (Сораух) (Ann. chim. phys. (8) 17, 207 [1909]) их поэтому рассматривают, как аквосоединения (сравн. стр. 400) и строение входящей в них кислоты изображают формулой $H_{10}[H_2(W_2O_7)_6]$; в связи с этим становится понятным то обстоятельство, что метавольфраматы обнаруживают полный изоморфизм с соединениями:



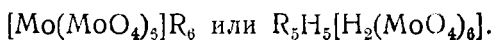
Равным образом и в отношении способа образования, растворимости, способности к кристаллизации и способности кислот выпадать в осадок при действии эфира соединения метавольфрамовой кислоты сходны с приведенными соединениями. Некоторое сомнение, однако, может возбудить то обстоятельство, что до сих пор никогда не было установлено существование десятиосновных солей, а самое большее только шестиосновных солей этой кислоты; поэтому все известные ее соли должны бы быть кислыми и соответствовать формуле $R_6H_4[H_2(W_2O_7)_6]$; однако ведь они все образуются в кислой среде. Также и для метавольфраматов представила бы некоторое преимущество половинная по сравнению с предложенной формула (см. стр. 430). Прекрасно кристаллизующиеся вещества этого класса обнаруживают эту способность кристаллизоваться только при испарении их растворов на холоду; если же упаривание их производить при нагревании, то из них получают сиропообразные или стекловидные массы; замечательно, что свободная кислота является здесь изоморфной с ее солями Na, K, NH_4 , Mп и Cd (большие тетрагональные, почти октаэдрические кристаллы). Относительно подобного изоморфизма см. также стр. 432. Как уже упоминалось, кислоты не осаждают метавольфраматов, а щелочи превращают их в вольфраматы первой группы. — Некоторые, мало исследованные, гекса- и окто-вольфраматы, вероятно, относятся ко второй группе.

Молибдаты. О молибденовой кислоте см. стр. 423. Молибдаты по их свойствам во многих отношениях сходны с вольфраматами, а число типов у них еще значительнее. И здесь различают две группы; однако они отличаются друг от друга менее резко. Отношение окисла металла к MoO_3 в первой группе равно 1:1, 1:2, 3:7 или же 5:12, 2:5, 1:3, 1:10 и 1:16, а во второй группе, соответствующей метавольфраматам, это отношение составляет 1:4 и 1:8. Термический анализ также и для молибдатов, входящих в их состав в расплавленном состоянии, обнаруживает только типы 1:1 и 1:2, а все остальные типы получают лишь из водных растворов. Однако в последних, как и в растворах хроматов, ванадатов и вольфраматов, образуются равновесные состояния между кислыми и менее кислыми типами, так что не всегда из них кристаллизуются соединения того типа, составу которого соответствует данный раствор. Так, например, три молибдаты получают при насыщении раствора гидратов окислов щелочных металлов молибденовой кислотой, при чем в раствор переходят всегда четыре молекулы MoO_3 ; поэтому при кристаллизации тримолибдата в растворе остается еще кислый молибдат. Чаще выпадает еще и кислая соль, и раствор становится менее кислым. Так, растворы парамолибда-

тов (типа 3:7) в концентрированном виде разлагаются с выделением тримолибдата. В других случаях, однако, кристаллизуются соли, состав которых соответствует составу раствора. Так, тип 1:1 получается при сплавлении смешанных в точно вычисленных количествах компонентов и последующей перекристаллизации сплава из воды, а типы 3:7, 1:4 и 1:8 получаются путем добавления к соответствующим сплавам или к раствору молибдата вычисленного количества соляной кислоты с последующим выпариванием раствора. Тип 1:6 образуется при сильном подкислении. Парамолибдаты характеризуются довольно обширной областью равновесия, причем они кристаллизуются из растворов даже в том случае, если степень их подкисления не соответствует в точности подкислению согласно их формуле, в частности аммонийная соль кристаллизуется даже из растворов, содержащих большой избыток аммиака. $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ может быть получен только из раствора с большим содержанием аммиака и легко отдает аммиак обратно, в то время как $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ является соединением вполне устойчивым на воздухе.

Для всех молибдатов типов от $1\text{R}_2\text{O} \cdot 1\text{MoO}_3$ до $1\text{R}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}$ большей частью легко растворимыми в воде являются только щелочные и магниевая соли; у октомолибдатов хорошо растворяются также их щелочноземельные соли, а в ряде 1:16 щелочные соли, наоборот, являются трудно-растворимыми. Свообразными являются свойства соединений ряда 1:10; щелочные соли этого ряда встречаются в двух формах — одной с большим содержанием воды и хорошо растворимой и другой с меньшим содержанием воды и растворяющейся очень слабо. Хотя первую форму можно нагреванием ее раствора перевести во вторую, однако, обратное превращение второй формы в первую путем охлаждения не удастся. Таким образом, оба ряда являются здесь различными по своему строению.

Несколько выясненным может считаться строение только для ряда 1:4 тетрамолибдатов, а также для ряда 1:8 октомолибдатов. Оба эти ряда, согласно исследованию Розенгейма и Феликса (Z. anorg. Chem. 79, 292 [1913]), вероятно соответствуют метавольфраматам (сравни стр. 437), при чем для тетрамолибдатов это соответствие точное; они, следовательно, имеют формулу $\text{R}_6\text{H}_4[\text{H}_2(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$, в то время как октомолибдаты являются еще кислыми солями и соответствуют формуле $\text{R}_3\text{H}_7[\text{H}_2(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$. Основания для принятия такого строения те же самые, которые были приведены при обсуждении метавольфраматов (см. стр. 437). В особенности хорошо кристаллизуются октомолибдаты, соединения обоих рядов вызывают коагуляцию растворов белковых веществ. Это дает указание на их сильно комплексный характер. Строение же парамолибдатов остается, наоборот, очень слабо выясненным. И здесь опять остается нерешенным вопрос, соответствуют ли они формуле 3:7 или 5:12. Калийная и аммонийная соли содержат, если принять первую формулу, — четыре, а при второй — семь молекул воды. Для объяснения строения были в числе других предложены следующие формулы:

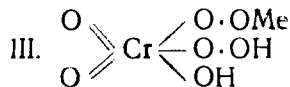
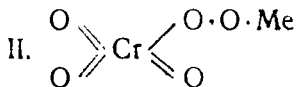
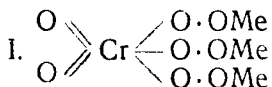


Обычный, имеющийся в продаже, молибдат является парамолибдатом аммония, который получается в виде больших, прозрачных, устойчивых на воздухе призм шестигранной формы; при нагревании он уже ниже 200° полностью распадается на другие молибдаты. Из кислых растворов тримолибдаты всегда образуют переплетенные в виде войлока иглы или друзы, обнаруживающие умеренную растворимость, а 16-молибдаты уже обнаруживают большое сходство с осадком белой молибденовой кислоты.

Металлические надкислоты (Перекисные кислоты)

Металлические кислоты отличаются способностью обменивать одну, а иногда и несколько групп OH на группы $-\text{O}\cdot\text{OH}$, при этом нередко устанавливается равновесие $\text{X}\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{X}\cdot\text{OOH} + \text{H}_2\text{O}$. Часто это равновесное состояние лежит в значительной степени на стороне образования надкислоты (кислоты перекисного типа). Описываемые здесь надкислоты во многих отношениях напоминают соответствующие кислоты титана, циркония и тория (см. ниже), однако, также и надфосфорную кислоту и кислоту Каро. Все упоминавшиеся в этом отделе металлические кислоты способны образовывать соединения надкислотного (перекисного) типа, исключение в этом отношении составляет только кислота HMnO_4 , впрочем и она, быть может, на короткое время может образовывать соответствующее соединение, которое, однако, легко разлагается: разложение этой перекисной марганцовой кислоты сопровождается выделением кислорода и протекает при действии H_2O_2 на HMnO_4 (см. стр. 358). Более медленное, но в принципе совершенно аналогичное разложение мы находим также у надхромовой и надванадиевой кислот. Особое положение в этом отношении занимает надхромовая кислота. В то время как во всех остальных металлических надкислотах валентность входящих в них металлов остается той же, какой она была в самой металлической кислоте, в надхромовой кислоте хром вероятно переходит из шестивалентного в семивалентное состояние. Соответственно с этим и перхроматы выделяются среди солей остальных надкислот, или совсем не кристаллизуются или кристаллизуются не очень хорошо, свою ярко выраженную способность к кристаллизации.

Надхромовые кислоты. Известны два различных вида перхроматов: красные соли, которым соответствует формула Me_2CrO_8 (I), и синие соли, имеющие формулу MeCrO_5 (II) (Wiede, Ber. 30, 2178[1897]; Riesenfeld и его ученики, Ber. 38, 4068, 1886, 3578[1905], 41, 2826, 3536 [1908]). Последние могут также содержать еще одну молекулу кристаллизационной перекиси водорода, так что тогда им будет соответствовать формула MeH_2CrO_7 , при чем в этом случае нет вовсе необходимости обязательно приписывать им формулу (III), так как только от природы основания будет зависеть, образуются ли соли MeCrO_5 или $\text{MeCrO}_5\cdot\text{H}_2\text{O}_2$



Красные соединения (I) образуются при добавлении H_2O_2 к щелочному раствору солей хромовой кислоты, а синие — к кислому раствору. В очень сильно щелочном растворе совсем не происходит этой реакции, так как здесь избыточная щелочь связывает перекись водорода; низкая температура благоприятствует этим реакциям. Если к щелочному раствору хромата при 0° добавить 30%-ную H_2O_2 , то этот раствор окрашивается в красно-бурый цвет и вскоре, если раствор держать на холоду, из него начинают выпадать красные до желто-красного цвета кристаллы щелочных солей. Эти последние в воде растворяются лишь в очень незначительной степени, образуя красно-бурый раствор, который устойчив, если он содержит много свободной щелочи. Кристаллы эти довольно постоянны также и в сухом состоянии, однако, если их облить концентрированной серной кислотой, то они сильно взрывают, так же как и синие перхроматы. При температуре ниже -30° , по видимому, можно получить в виде кристаллов также и свободную кислоту $\text{H}_2\text{CrO}_8\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, однако, поскольку ее кристаллы окрашены в синий цвет, то следует считать,

что эта кислота имеет иное строение, чем кислота, соответствующая красным солям.

Синие перхроматы, как уже упоминалось, получают в кислом растворе. Они имеют темносиний до черно-фиолетового цвет и обнаруживают красивый гиацинтовокрасный плеохроизм. Очень слабо растворимая пиридиниевая соль, образующая блестящие иглы и в сухом состоянии вполне устойчивая, всегда имеет тип строения (II), а калийная и аммониевая соли, имеющие вид фиолетово-черного порошка, — наоборот, соответствуют типу (III). Из водных растворов этих солей при взбалтывании их с эфиром еще не получается свободная надхромовая кислота; последняя образуется только при подкислении. Равным образом при добавлении, например, к раствору $K_2Cr_2O_7$ перекиси водорода, вызывающем синее окрашивание, нельзя извлечь свободную надхромовую кислоту путем встряхивания с эфиром; этого удается достигнуть и здесь только после подкисления раствора. Это синее окрашивание является прекрасным реактивом на присутствие хромовой кислоты и на присутствие H_2O_2 и хорошо заметно еще при разведении 1 : 40 000. Затемняет его только присутствие ванадиевой кислоты и в меньшей степени также присутствие молибденовой или вольфрамовой кислот.

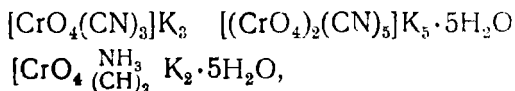
Перхроматы в водных растворах довольно неустойчивы. В присутствии кислот (синие растворы) они разлагаются, при чем происходит выделение кислорода и восстановление хроматов до соли трехвалентного хрома, а в присутствии щелочей (коричневые растворы) они распадаются на хроматы и кислород. В последнем случае, следовательно, вновь образуется благодаря разложению применявшаяся для их получения соль хромовой кислоты, так что эта реакция в конечном итоге сводится к каталитическому разложению H_2O_2 . Тем не менее этот катализ не является длительным, так как часть хрома также и в щелочном растворе переходит в трехвалентное состояние.

Надхромовые кислоты не являются сильными кислотами. Наиболее сильная из них, кислота H_3CrO_8 , слабее даже уксусной кислоты. Из их солей известны только соли щелочных металлов и органических оснований.

Наряду с этими надхромовыми кислотами в виде двойных соединений известна также **четыреокись хрома CrO_4** ; это соединение не обнаруживает

кислотных свойств и вероятно соответствует формуле O_2Cr , оно,

следовательно, является производным от шестивалентного хрома. Продукт присоединения к нему 3 мол. аммиака выпадает в виде черно-бурых игл или пластинок при обработке холодного эфирного раствора надхромовой кислоты концентрированным аммиаком; этот продукт присоединения растворяется в воде, образуя чернобурый раствор, в сухом состоянии он устойчив и дает вспышку при нагревании. Крепкая связь аммиака в этом соединении с хромом видна из того, что оно образует с соляной кислотой хромиаки. Из других продуктов присоединения к CrO_4 приведем продукты присоединения к нему цианистого калия:



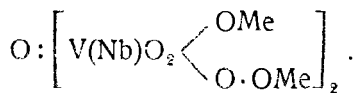
в которых калий может быть замещен и другими металлами; кроме того укажем на продукт присоединения гексаметилентетрамина и на дру-

гой продукт присоединения, содержащий 1 молекулу этилендиамина и 2 молекулы воды. Все эти соединения коричневого цвета.

Другие маталлические надкислоты. Во всех остальных металлических надкислотах, как уже было упомянуто, при действии H_2O_2 не происходит повышения валентности металла, а лишь атомы O, замещаются на остатки —O·O— Представляется, например, трудным решить, следует ли надванадиевой кислоте приписывать формулу $O_2VO \cdot OH$

или же формулу $\begin{array}{c} O & & OH \\ & \diagdown & / \\ & V & \\ & / & \diagdown \\ O & & O \end{array}$, впрочем при принятии для нее координа-

ционной формулы строения $[V_{O_2}^O]H$ то или другое решение этого вопроса не имеет существенного значения. Такого рода кислоты или, соответственно, их соли находятся в растворе в определенном равновесном состоянии $R \cdot OH + H_2O_2 \rightleftharpoons R \cdot OOH + H_2O$. В ряду $V \rightarrow Nb \rightarrow Ta$ это равновесие с возрастанием атомных весов все время передвигается в сторону образования надкислоты, так что из этих соединений пертанталы являются наиболее устойчивыми. Они разлагаются серной кислотой только при значительном нагревании, в то время как перванадаты подвергаются такому разложению уже на холоду, выделяя при этом кислород, так как ванадиевая кислота каталитически разлагает H_2O_2 . Пертанталаты $MeTaO_4$ присоединяют даже еще новые количества перекиси, так что образуются соли, соответствующие формуле $O_2Ta(OOMe)_2$. Для ванадия и ниобия такие богатые перекисью соединения неизвестны; здесь наряду с кислотами HVO_4 и соответственно $HNbO_4$ (свободная HVO_4 известна только в растворе) существуют еще так называемые пиронадсоли, которые, может быть, имеют строение



В группе молибден—вольфрам способность образовывать надкислоты также возрастает с повышением атомного веса. Соли кислоты $O_3W(OH)(OOH)$ при прибавлении H_2O_2 к раствору вольфраматов получают очень легко даже при температуре кипения, а если реакцию проводить на холоду, то получаются даже еще более богатые перекисью соединения, например $K_2WO_8 \cdot H_2O$; состав свободной кислоты, известной только в растворах, здесь колеблется, в зависимости от содержания H_2O_2 в растворе, между $O_3W(OH)(OOH)$ и $O_2W(OOH)_2$.

В противоположность этому, для пермолибдатов трудно даже до степени $xR_2O \cdot yMoO_4$ и в большинстве случаев получают продукты, содержащие кроме того MoO_3 . Соединением с наибольшим содержанием кислорода является соль цезия $Cs_2O \cdot 4MoO_4$. Пермолибдаты в отношении их состава зависят также и от степени кислотности раствора; среди них встречаются различные ряды, которые мы находим и для обыкновенных молибдатов, как, например, пара-ряд, тетра-ряд и др. Поэтому их следует рассматривать как надсоединения (перекисные соединения) изополикислых солей; их разнообразие очень велико. Вследствие значительного гидролиза, которому они подвергаются, они все обнаруживают реакцию H_2O_2 , а при прибавлении к ним щелочей полностью быстро разлагаются, выделяя кислород. В кислом растворе пероксидирование совершается полнее, чем для твердых солей; определения коэффициента распределения показывают, что здесь может встречаться не только кислота H_2MoO_5 , но даже кис-

лоты H_2MoO_6 . Для вольфраматов перекисные типы их сложных поликислот до настоящего времени еще не получены, а соли их соответствуют, например, формулам $\text{Na}_2\text{O}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $\text{K}_2\text{WO}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Все эти соединения образуются при прибавлении H_2O_2 к растворам обыкновенных солей, а соответствующие соединения тяжелых металлов — также путем обменного разложения с растворами щелочных солей. Кристаллизуются они в большинстве случаев не особенно хорошо, часто их вообще можно получить только в аморфном состоянии. Щелочные соли здесь очень легко растворимы, так что в большинстве случаев их можно изолировать только путем осаждения спиртом, соли тяжелых металлов часто вообще не удается приготовить в чистом виде, и во всяком случае они не являются характерными. Очень характерной во многих случаях является окраска этих соединений, и ею часто можно пользоваться для аналитического определения металлов или H_2O_2 . Эта окраска в большинстве случаев бывает желтого до оранжевого цвета (сравни также надтитановую кислоту). Только пертанталаты образуют белые порошки. Желтая окраска для первольфраматов бывает только слабо выраженной, а для перванадатов, пермолибдатов и перуранатов она очень характерна. Она обнаруживается также и в кислых растворах и, следовательно, характерна и для свободных кислот. Так, при прибавлении H_2O_2 к кислому раствору соли молибденовой кислоты получается красно-желтая жидкость, из которой можно получить даже твердую кислоту, однако, как и для всех родственных ей кислот только в аморфном состоянии. Наиболее неустойчивой является свободная надванадиевая кислота, разлагающаяся при повышении температуры (см. выше); ее вообще нельзя получить в чистом виде в свободном состоянии, в то время как надтанталовая кислота может быть получена при разложении ее калийной соли действием серной кислоты в виде белого порошка, которому соответствует формула $\text{HTaO}_4 \cdot \text{aq}$. Характерный красный цвет, получающийся при действии перекиси водорода на сернокислый раствор ванадиевой кислоты, зависит, согласно И. Мейеру и А. Павлетта (*Z. physik. Chem.* 125, 49[1927]) не от свободной надванадиевой кислоты, но от образования одного из пероксидированных сульфатов $[\text{V}(\text{O}_2)]_2(\text{SO}_4)_2$, который содержит в катионе пятивалентный ванадий. Настоящая надванадиевая кислота окрашена в светложелтый цвет и имеет строение ортокислот $[\text{V}(\text{O}_2)_3]\text{H}_3$. Коллоидной структурой отличается надниобиевая кислота, которая получается при диализе перниобата калия после подкисления серной кислотой; при выпаривании она подвергается коагуляции с образованием желтого нерастворимого вещества; такое же строение имеет и надвольфрамовая кислота, получаемая при кипячении $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и выделяющаяся из образующегося при этом желтого раствора в некристаллизованном виде. Своеобразные свойства обнаруживает надурановая кислота, которая соответствует формуле $-\text{O}_2\text{U}(\text{OH})(\text{OON}) \cdot \text{H}_2\text{O}$, она выпадает в виде желтовато-белого осадка при действии H_2O_2 на растворы ураниловых солей; этот осадок растворяется в количестве около 5—10 мг в 1 литре воды; в щелочах же она растворяется крайне легко, и из таких растворов кристаллизуются желтые, оранжевые, до глубоко-красного цвета соли, состава $\text{Me}_2\text{O}_2\text{UO}_4$ или $2\text{Me}_2\text{O}_2 \cdot \text{UO}_4 \cdot \text{aq}$; щелочные соли этого состава также легко растворяются в воде.

Наконец, значительная часть металлических надкислот отличаются способностью частично замещать содержащийся в них кислород на фтор. Такого рода фторированные надкислоты образуют, например, ванадий, ниобий, тантал и вольфрам.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие редактора перевода	3
Предисловие	5
Предисловие к 4 изданию	8

I глава. Элементы

Отдел. Свойства элементов

Строение элементов 5. Строение атомов 9. Строение ионов 19. Строение молекул 20. Строение кристаллов 22. Кристаллическое строение элементов 24. Структура и механические свойства 30.

Периодическая система и свойства элементов 32. Металлы и неметаллы 35. Удельный вес (плотность) атомный вес 37. Ионные объемы 38. Твердость 40. Атомные теплосмкости 44. Точки плавления 44. Точки кипения 46. Внешний вид 47. Искровые и дуговые спектры 48. Цвет ионов 48. Магнитные свойства 49. Валентность элементов 50. Выводы 59. Образование ионов 59.

Модификация элементов 60. Соотношение форм между собою 61. Общие сведения о коллоидном состоянии 69. Коллоидальные элементы 75. Специальные сведения относительно модификации отдельных элементов 80. Водород, кислород, сера, азот и галоиды 80. Озон 85. Химический характер озона 87. Сера, селен и теллур 89. Фосфор, мышьяк, сурьма 93. Бор и кремний 100. Углерод 101. Металлы 108.

2 отдел. Получение элементов

Получение водорода 112. Получение галоидов 121. Получение кислорода 133. Получение серы, селена, теллура 137. Получение азота 138. Получение фосфора 141. Получение бора, кремния, титана 142. Получение благородных газов 145. Получение щелочных щелочноземельных и земельных металлов 147. Получение металлов, занимающих в ряду напряжений места от марганца до ртути 154. Получение наиболее благородных металлов 169.

II глава. Соединения галоидов

I отдел. Галоидоводородные кислоты и их соли

Галоидоводородные кислоты 175. Физические свойства 181. Химические свойства 186. Гидраты и кажущиеся гидраты 137. Соли галоидоводородных кислот 193. Общая часть 193. Свойства 196. Галоидные соли щелочных металлов 201. Получение 201. Внешний вид 203. Структура решетки 204. Свойства в отношении растворителей 204. Объем 206. Сравнение солей различных щелочных металлов 207. Полигалоидные соединения 208. Галоидные соли одновалентных тяжелых металлов 210. Трудная растворимость как общая их характеристика 210. Измерение растворимости 211. Получение 211. Внешний вид, точки кипения и плавления 213. Кристаллическое строение 214. Образование комплексов 214. Отщепление галоида 216. Действие лучистой энергии 219. Галоидные соли как вещества, образующие особенно низкие степени окисления 222. Галоидные соли бария, стронция, калия 222. Галоидные соли других двухвалентных металлов 215. Строение и величина молекул 229. Двойные цианиды 231. Поведение в растворах. Диссоциация. Гидролиз 234. Гидраты 236. Аммиакаты 238. Галоидные соли трехвалентных металлов 240. Гидратные и комплексные соединения галоидных солей трехвалентных металлов 243. Координационная теория Вернера 248. Двойные галоидные соединения 266. Многоядерные металаммиакаты 283. Галоидные соединения четырехвалентных металлов 285. Получение 285. Свойства 285. Комплексные соединения 290. Галоидные соединения пентавалентных и шестивалентных металлов 305.

2 отдел. Галоидокислородные соединения.

Галоидокислородные соединения 307. Окись хлора и гипогалогениты (соли хлорноватистой и аналогичных кислот) 311. Гидролиз галоидов 312. Свойства хлорноватистой и других кислот 314. Разложение и окисляющее действие 315. Твердые слои 317. Галогенаты 319. Двуокись хлора и хлористая кислота 326. Хлорная кислота 329. Иодная кислота 332. Четырехокись хлора и четырехокись иода 335. Соединения иода (III) (так называемые иодисоединения) 335.

3 отдел. Соединения галоидов между собою

Соединения галоидов между собой 336. Фторированные окислы иода 338.

III глава. Окислы водорода и металлов

I отдел. Окислы водорода

Вода 340. Образование воды 340. К теории окисления 343. Свойства воды 346. Перекись водорода H_2O_2 354.

2 отдел. Окислы металлов

Кислородные соединения щелочных металлов 360. Окислы 360. Гидраты окислов щелочных металлов 362. Перекисные гидраты щелочных металлов 368. Кислородные соединения щелочноземельных металлов 367. Окислы 367. Гидраты окислов 370. Гидраты перекисей 372. Кислородные соединения металлов, находящихся в ряду напряжений от алюминия до меди; их производные от одно- до четырехвалентной степени окисления этих металлов 373. Окислы 373. Физические свойства окислов 379. Гидраты окислов 382. Соединения гидратов окислов металлов с основаниями 390. Кислородные соединения благородных металлов 392. Способность благородных металлов соединяться с кислородом 392. Получение 394. Внешний вид 395. Растворимость и растворы 396. Четырехокиси (тетроксиды) 397. Ауранты, осмиаты, рутениаты и пр. 396. Аммиакаты окислов благородных металлов 396.

3 отдел. Кислотообразующие металлические окислы. Металлические кислоты

Кислотообразующие металлические окислы. Металлические кислоты 400. Получение и области существования 401. Соединения шести и семивалентного марганца 404. Соединения шестивалентного железа. Ферраты 407. Соединения шестивалентного хрома 407. Соли хромовой кислоты 410. Хлористый хромил, хлорохромовая кислота и родственные соединения 414. Другие металлические кислоты 416. Ниобовая и танталовая кислоты 416. Ванадиевая кислота 419. Вольфрамовая кислота. 422. Молибденовая кислота 423. Гидрированные металлические кислоты 426. Гетеро- и изополикислоты 427. Молибдаты 438. Металлические надкислоты (перекисные кислоты) 440.