

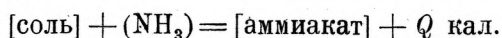
К ВОПРОСУ О ХИМИЧЕСКОЙ МЕХАНИКЕ РЕАКЦИЙ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ ¹⁾.

Вильгельм Билли.

Предметом настоящей статьи является, с одной стороны, изучение механики пространственных изменений в твердом веществе и, с другой стороны, изучение вопроса о том, являются ли эти изменения причиной или следствием химических реакций.

Исследование было начато с наиболее хорошо известного примера аммиакатов.

1. Если на кристаллическую соль действовать газообразным аммиаком, то при образовании аммиаката освобождается Q калорий тепла, согласно уравнению



Для исследования процесса выделения этого количества тепла можно представить себе весь процесс состоящим из двух стадий.

Первая стадия заключается в увеличении расстояния между ионами в первоначальной кристаллической решетке до того расстояния, на котором расположены ионы в аммиакате; при этом затрачивается некоторое количество работы E кал., необходимое для преодоления энергии решетки.

Вторая стадия процесса состоит в присоединении m молекул аммиака к катионам расширенной решетки; при этом освобождаются A' кал. на каждую грамм-молекулу соли. Разность между обоими количествами и составляет наблюдаемую теплоту реакции:

$$Q = A' - E. \quad (1)$$

В этом соотношении E зависит только от физической природы взятой соли; что же касается A' , то оно дает значение специфической работы, мало или даже почти совершенно независимое от физических влияний, обусловленных строением кристалла соли.

Точное значение этого специфического сродства аммиака могло бы быть определено только при помощи изолированного катиона, вполне

¹⁾ Die Naturwissenschaften 13, p 500, 1925.

отделенного от кристаллической решетки; нам же придется в дальнейшем ограничиваться тем значением для сродства, которое дает измерение величины A' .

Под работой расширения кристаллической решетки разумеется разность между энергией решетки первоначально взятая соли (U_0 , кал.) и энергией расширенной решетки (U_g , кал.), получающейся при образовании новой соли. При этом, по определению Борна, под энергией решетки следует понимать энергию, которую необходимо затратить для расширения решетки до бесконечного расстояния между ионами.

Таким образом

$$E = U_0 - U_g. \quad (2)$$

Положением (1), установленным еще в 1923 г., воспользовались Гримм (Grimm) и автор настоящей работы для определения величин E и A' в отдельности из имеющихся опытных данных, о чем будет подробно сообщено в другом месте [2]. В этой же статье по преимуществу будут затронуты лишь некоторые применения и выводы.

Теория кристаллической решетки Борна и Ландэ дает для нерасширенной решетки следующее выражение:

$$U_0 = \frac{a}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right), \quad (3)$$

из которого Гримм вывел для расширенной решетки

$$U_g = \frac{a}{r} \left[1 - \frac{1}{n} \left(\frac{r_0}{r} \right)^{n-1} \right]. \quad (4)$$

В этих выражениях r_0 есть первоначальное, а r — увеличенное расстояние между противоположно заряженными ионами, a взаимного притяжения по закону Кулона, n — постоянная, соответствующая силе отталкивания по Борну. Для тех случаев, когда величина a и абсолютные значения расстояний между ионами неизвестны, но когда U_0 может быть вычислено из экспериментальных данных, а для n можно сделать определенное допущение, я предлагаю для приближенных вычислений следующее уравнение:

$$E \cong U_0 \left[1 - \frac{1}{\sqrt[n]{D} \left(1 - \frac{1}{n} \right)} \right], \quad (5)$$

где D есть величина расширения, т.е. отношение молекулярных объемов аммиака и исходной соли¹⁾. В таких приближенных вычисле-

¹⁾ Подстановка значения E из уравнения (5) в уравнение (1) даст соотношение между теплотой реакции и изменением объема для рассматриваемых реакций. Такие соотношения старался найти, между прочим, Ричардс (Richards); однако полученные до сих пор эмпирические правила не привели к однозначным выводам.

ниях приходится пренебрегать для расширенной решетки силой отталкивания, что, однако, является тем более допустимым, чем сильнее расширена решетка. При меньшем растяжении решетки следует пользоваться более точными вычислениями; при приблизительных же подсчетах иногда бывает полезна сокращенная формула, так как она требует только знания плотностей, энергии решетки исходной соли и рационального выбора константы n .

Об энергии кристаллической решетки многих веществ можно составить себе хотя бы приблизительное представление, пользуясь для этого данными, касающимися их механических и термических свойств, что позволяет нам произвести сравнительную оценку их реакционной способности.

Если известно изменение как E , так и A' в зависимости от величины растяжения решетки, т.е. от числа присоединенных молекул аммиака или, говоря более обще — от числа m вступивших в реакцию молекул, то для любого значения m можно определить разность

$$A' - E,$$

а тем самым определяются теплота реакции и, по теореме Нернста величина химического средства.

В этом случае можно определить: вступают ли вообще данные вещества в реакцию ($A' > E$; Q положительно), какие термохимически стабильные со-

единения они способны образовать и какова величина средства отдельных реакций.

2. Перейдем теперь к описанию некоторых типичных случаев хода кривых $E'm$ и A'/m .

1. A' больше E . На рис. 1 даны кривые E/m в первую очередь для хлористого, бромистого и иодистого кальция.

Вычислению этих кривых благоприятствует то обстоятельство, что, как я недавно нашел, объемное правило Коппа часто, а в случае нормальных аммиакатов и аналогичных соединений даже всегда, может быть применено с большой точностью, если для аммиака и подобных ему компонентов воспользоваться значением молекулярного объема, занимаемого ими при абсолютном нуле [3]. Таким образом можно получить кривые даже в том случае, если неизвестны объемы продуктов присоединения. Как видно из чертежа, все кривые E имеют

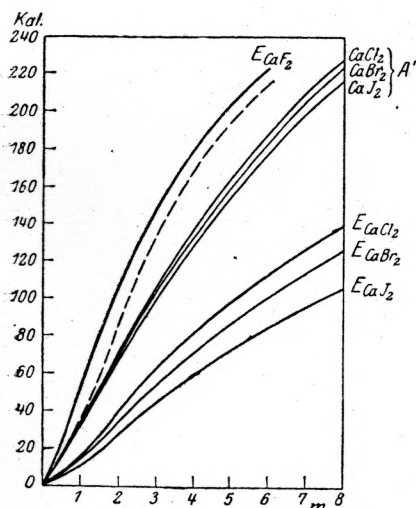


Рис. 1. Система: галоидные соли кальция/аммиак. Работы расширения решетки и работы присоединения, как функции числа молекул аммиака.

точку перегиба вблизи оси ординат. Отсюда следует, что работа растяжения, соответствующая одному молю вначале, пока новое положение ионов совсем близко к старому, еще сравнительно мала, так как растяжению благоприятствуют силы взаимного отталкивания ионов; далее, при увеличении растяжения работа возрастает и затем, наконец, падает, при чем в этой области она определяется в общем уже только по закону Кулона.

Борну [4] удалось найти ход функции растяжение/потенциал; что же касается рассматриваемой здесь функции (величина работы)/(концентрация), то она, конечно, ничего принципиально нового в сделанное Борном не вносит, но пользование ею является более удобным для химических целей.

Течение кривых A' определяется как измеренными теплотами образования Q , так и величиною E [ср. уравнение (1)]. Кривые, поскольку об этом можно судить по чертежу, почти всегда являются вогнутыми по отношению к оси концентраций; это значит, что с возрастанием насыщения катиона падает энергия, выделяющаяся от присоединения одного моля аммиака.

Далее из чертежа видно, что все кривые A' почти совпадают друг с другом; объясняется это тем, что происходящий здесь процесс обуславливается почти исключительно специфическими особенностями иона кальция. В растянутой решетке влияние аниона значительно ослабевает; при бесконечном же удалении ионов друг от друга оно исчезает вовсе. Величина работы присоединения одного моля аммиака к иону кальция растянутой решетки заключается между 28 и 32-мя кал., для стронция и бария она будет, в соответствии с возрастанием величины радиуса ионов, несколько меньше. От лития до калия величина A' спадает, на один моль аммиака, приблизительно с 21 до 15 кал.

Характерные отличия друг от друга этих комплексных кальциево-аммиачных солей в смысле их устойчивости следующие: иодиды более термостабильны, нежели бромиды, а эти в свою очередь более, чем хлориды. Особенность эта, как уже говорилось выше, зависит почти исключительно от разницы между величинами работ расширения решетки свободных от аммиака солей. Впрочем, это отнюдь не всегда так. Для галлоидных соединений серебра различия в ходе кривых E значительно меньше, но они очень сильны для кривых A' . Здесь сродство аммиака к иону серебра находится в сильной зависимости от природы анионов, что, согласно современным воззрениям, является следствием их значительной поляризации.

II. A' меньше E . Верхняя кривая E_{CaF_2} на рис. 1 представляет работу расширения решетки фтористого кальция. Как видно из чертежа, кривая лежит выше кривых A' и будет лежать выше даже и в том случае, если сделать мало вероятное допущение, что A' растет от хлорида к флуориду в том же отношении, как от бромида

к хлориду. Кривая, соответствующая этому предположению, нанесена на чертеже пунктиром. Таким образом Q везде отрицательно. Иначе говоря, оказывается невозможным синтезировать аммиакат фтористого кальция при помощи газообразного аммиака, и, действительно, произведенные в этом направлении опыты не дали абсолютно никаких результатов. Очевидно, специфическое сродство аммиака к кальций-иону недостаточно сильно, чтобы разорвать связь ионов плавикового шпата.

Кроме того, как видно из приближенной формулы, сопротивлению молекулы плавикового шпата способствует, помимо, конечно, большой энергии его решетки, еще его малый молекулярный объем (24,6), благодаря которому присоединение, например, шести молекул NH_3 ¹⁾ обусловило бы растяжение приблизительно в шесть раз, что очень увеличивает значение для E в формуле (5).

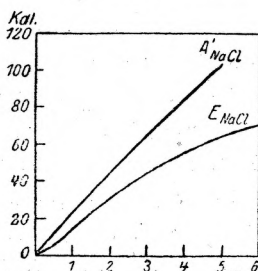


Рис. 2. Система: хлористый натрий/аммиак. Работы расширения и присоединения как функции числа молекул аммиака.

Подобным же образом мы могли бы, поскольку кривая A' для нормальных аммиакатов остается приблизительно одинаковой, говорить о возможности или невозможности получения аммиакатов других кальциевых солей; для этого нам только нужно знать энергию образования их решетки. Задачу эту можно было бы разрешить, совершенно не производя специальных химических опытов, если бы можно было при определении значений A' обойтись исключительно данными атомной физики, что представляется до некоторой степени возможным в некоторых особых случаях.

Отношение солей кальция к воде совершенно аналогично их отношению к аммиаку. Пучок кривых для легко переходящих в гидраты и легко растворимых в воде галоидных солей кальция отделяется кривыми A' от кривой E нерастворимого плавикового шпата. Как в этом пункте, так и во многих других, содержание настоящей работы соприкасается с некоторыми воззрениями Фаянса по вопросу о растворимости, высказанными им еще раньше [6].

1а. Устойчивыми являются комплексные соли только с наивысшим содержанием аммиака.

Рис. 2 представляет особый случай п. I. Хлористый натрий образует всего только один аммиакат с большим количеством аммиака, а именно: пентаммин, $\text{NaCl} \cdot 5 \text{NH}_3$. Одна точка кривой A' устанавливается измерением теплоты реакции; дальнейший же ход кривой вплоть до нулевой точки может быть с большой степенью вероят-

¹⁾ Если молекулярный объем аммиака при нуле равен 20, то объем этих шести молей составит 120.

ности изображен в виде прямой. Расстояние от этой прямой до кривой расширения дает, при условии, что $m < 5$, значения для $\frac{Q}{m}$, которые меньше, чем $\frac{Q}{5}$. Таким образом теплоты образования аммиакатов, содержащих меньше 5 мол. NH_3 , будучи отнесены к одной молекуле аммиака, меньше, чем теплота образования пентамина; поэтому такие соли не могут получиться при его распаде.

Точно так же обстоит дело с октамином хлористого бария.

Ив. Устойчивой является только одна комплексная соль с низким содержанием аммиака.

Не исключена возможность такого хода кривой A' , при котором она в дальнейшем сделалась бы более вогнутой, нежели кривая E , и, таким образом, пересекла бы эту последнюю. При этом теплоты образования высших комплексных соединений сделались бы отрицательными.

Впрочем, найти пример такого случая пока еще не удалось.

Следует заметить, что комплексные соли исключительно с низким содержанием аммиака образуются и в том случае, когда кривая A' настолько близко подходит в своем дальнейшем ходе к кривой E , что молекулярные теплоты образования высших аммиакатов становятся меньше теплоты испарения жидкого аммиака.

Ис. Устойчивыми являются комплексные соли только с низким и высшим содержанием аммиака.

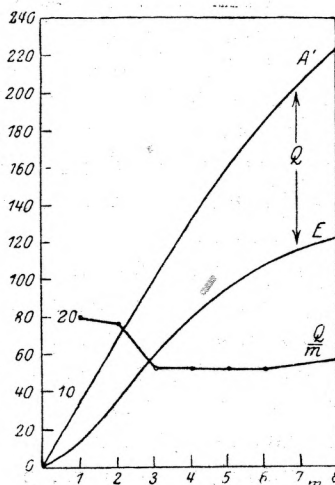


Рис. 3. Работа расширения и присоединения для случая, когда $\frac{Q}{m}$ имеет минимум между значениями m , равными 3 и 7.

Если расстояние $\frac{A' - E}{m}$ для средних значений m имеет минимум или же остается для них практически неизменным, то только высшие и низшие комплексные соли будут термически устойчивыми.

Случай этот схематически представлен на рис. 3, при чем нужно иметь в виду, что измерения величины Q значительно точнее, чем исходные числовые данные, необходимые для теоретического вычисления энергии решетки, и что в этом случае приходится иметь дело с маленькими разностями между большими значениями. На этом чертеже, кроме самих кривых A' и E , даны в увеличенном масштабе отношения расстояний между ними к величине m . Очевидно, что термический распад октамина может дать только диамин и моноамин, так как упругости у промежуточных соединений будут лежать

вследствие малости теплот их образования соответственно выше, чем упругость у соединений с наивысшим содержанием аммиака. Таким образом нетрудно видеть, как соединения, вполне возможные с точки зрения стереохимии, например, тетрамины по энергетическим причинам могут отсутствовать среди продуктов распада. Подобные случаи часто наблюдаются; так, например, в системе: хлористый кальций-аммиак отсутствуют соединения с 3, 4, 5 и 7-ю молекулами NH_3 .

Но так как разница между теплотами образования $\frac{Q}{m}$ для солей с наиболее высоким и с наиболее низким содержанием аммиака в общем не превышает 6 кал., и, следовательно, в вопросе о существовании солей со средним содержанием аммиака речь может идти лишь о частях калорий, то рис. 1 не может с достаточной точностью иллюстрировать это явление. Ниже мы будем иметь и более разительные примеры, так как тип Ic нередко встречается и в химии других классов веществ.

Комплексные соединения промежуточного состава удается иногда получить окольными путями; в этом случае такие соединения оказываются метастабильными и распадаются легко на смежные по составу, так, например, гептагидрат серноокислого натрия сам переходит в декагидрат и ангидрид.

В качестве последнего, правда, лишь качественного примера аммиакатов назовем еще аммиакаты свободных металлов. Первым условием их образования является специфическое сродство аммиака к иону металла, т.е. легкая ионизация атома металла. Второе необходимое условие — малая энергия решетки металла. Таким образом мы могли бы ожидать, что наиболее легко будут присоединять аммиак или растворяться в жидком аммиаке неблагородные, мягкие и низкокипящие металлы; такими металлами являются щелочные металлы и металлы щелочных земель. Для щелочноземельных металлов были получены и измерены гексамины [7].

При этом выяснилось, что

$$A'_{\text{Ca}} > A'_{\text{Sr}} > A'_{\text{Ba}},$$

и так как при наблюдении явлений, связанных с испарением, удалось установить, что энергии решеток этих металлов не слишком отличаются друг от друга, то становится понятным наблюдающееся, правда небольшое, падение прочности гексаминов металлов от кальция к барию.

3. Подобно тому, как и прежде, при изучении вопроса о зависимости между валентностью и величиной энергии¹⁾, комплексные

¹⁾ Литература по этому вопросу собрана в Z. f. anorg. u. allgem. Chem. 130,93 (1923).

аммиакаты явились и здесь, при аналитическом разложении величины энергии на механическую и химическую компоненты, так сказать, лишь „опытными кроликами“, и притом очень удобными, так как ни в одном другом случае нельзя с такою легкостью накопить опытный материал. Полученные данные могли бы, однако, претендовать только на условный интерес, если бы их не удалось обобщить.

Дальнейшими примерами связи между работой расширения решетки и реакционной способностью являются полигаллоидные соединения. В нижеследующей таблице приведены энергии решетки галлоидных солей щелочных металлов в кал. на 1 моль, по данным, сопоставленным Гриммом [8]. Числа, заключенные в скобки, обозначают соответствующие молекулярные объемы в куб. сант.

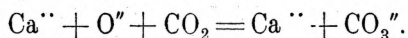
Энергии решеток и молекулярные объемы.

	Cl		Br		J	
Li	205	(20,5)	191	(25,1)	176	(33,0)
Na	181	(27,0)	168,5	(32,1)	156	(41,9)
K	165	(37,5)	154	(43,3)	143	(53,2)
Rb	159,5	(43,2)	150	(49,4)	139	(59,8)
Gs	154	(42,3)	144,5	(48,0)	135	(57,6)

Прочность полигаллоидных соединений растет, как показывает опыт, вместе с атомным весом щелочного металла и галлоида; в зависимости от этих же факторов падают, как видно из таблицы, энергии решеток. Таким образом работа расширения для хлористого лития должна иметь наибольшее, а для иодистого цезия — наименьшее значение. И действительно: для первой соли полигаллоидные соединения неизвестны (мы имеем в виду здесь только кристаллические соединения), в то время как иодистый цезий дает в высшей степени устойчивые производные этого рода. Приближенная формула показывает, что E возрастает с возрастанием D , или, *ceteris paribus* — с убыванием молекулярного объема исходного вещества; мы уже отмечали выше влияние малого молекулярного объема на способность плавикового шпата оказывать сопротивление присоединению аммиака. Из таблицы же видно, что в результате этого влияния работа расширения и связанная с ней невозможность образования кристаллических полигалогенидов достигают наибольшей величины у хлористого лития. Существующая же вообще связь между степенью заполнения пространства и возможностью образования комплексного соединения уже раньше отмечалась различными авторами, правда, впрочем, чисто эмпирически.

4. Подобно полигалогенидам ведут себя и полисульфиды. Когда Вильке-Дерфурт (Wilke-Dörfurt [9]) совместно с автором настоящей работы предприняли исследование расплавленных полисульфидов щелочных металлов при помощи термического анализа, они обратились к соединениям рубидия и цезия.

Глубокую аналогию представляют также полиоксиды щелочных металлов, изученные с термохимической стороны французскими авторами. Правда, в настоящий момент еще невозможно дать такую обработку этого вопроса, которая бы количественно разрешала его с точки зрения теории кристаллической решетки, тем не менее едва ли будет ошибочным заключение, что общеизвестное падение устойчивости перекисей щелочноземельных металлов от BaO_2 к CaO_2 объясняется аналогично приведенным выше примерам. В полном соответствии находится также объяснение образования карбонатов, как присоединения CO_2 к аниону окислов щелочноземельных металлов.



Таким образом течение этого процесса тоже находится в зависимости от энергии решетки окислов и работы ее растяжения. В рядах окислов часто приходится встречаться с типами Ic, т.-е. с самопроизвольным распадом средних окислов на смежные с ними ступени окисления. Например, как известно, ионы хлорноватистой кислоты способны в результате самоокисления переходить в ионы хлорноватой и хлорной кислоты; кроме того, уже алхимикам были известны превращения окислов марганца, при которых Mn_2O_6 самопроизвольно переходит в Mn_2O_4 и Mn_2O_7 . Но так как здесь идет речь о веществах некристаллических, то вопрос о том, насколько наблюдающаяся аналогия идет дальше чисто-внешнего сходства явлений, должен быть пока оставлен открытым. Во всяком случае Лотару Велеру (Lothar Wöhler) [10], которому мы многим обязаны в смысле разъяснения вопроса об устойчивости окислов, удалось показать, что многие кристаллические окислы являются неустойчивыми промежуточными ступенями: так, например, 2PtO переходит с выделением тепла в $\text{PtO}_2 + \text{Pt}$.

5. В качестве примера составной части с малым значением Δ мы пробовали брать сероводород. Момент диполя сероводорода мал, поэтому его специфическое сродство, поскольку оно обусловлено этим диполем, тоже незначительно, по крайней мере, в сравнении с водой или аммиаком. Таким образом для истинной соли, обладающей вследствие электростатического притяжения противоположно заряженных ионов большой энергией решетки, едва ли можно было бы ожидать получения тиогидратов.

Однако уже Фридриху Велеру удалось наблюдать продукт присоединения сероводорода к хлористому алюминию. Хлористый алюминий очень плохой проводник; и действительно, исследование, предпринятое совместно с Койнэке (Keupeske), показало, что истинные соли неспособны присоединять сероводород, в то время как галоидные соли с молекулярной решеткой, т.-е. низкокипящие изолирующие вещества из четвертой и пятой группы периодической системы либо дают определенные тиогидраты, например, $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{S}$, либо, по меньшей

мере, растворяются в жидком сероводороде. Следовательно, в этом смысле можно считать сероводород реагентом на ионную и молекулярную решетку, что выражается неравенством:

$$A'_{\text{H}_2\text{S}} > E_{\text{молек. решет.}} < E_{\text{ионн. реш.}}$$

6. Теперь невольно является вопрос, возможно ли было бы искусственно расширить решетку, чтобы таким образом осуществить неидущую реакцию; иначе говоря, возможно ли тип II, где $A' < E$, перевести в тип I, где $A' > E$. Мы можем для этого воспользоваться превращением решетки с большей энергией в решетку с меньшей энергией, для чего необходимо будет сначала ввести вещество с большим специфическим сродством так, чтобы расширенная таким образом решетка, сделалась способной дальше присоединять компоненты с меньшим сродством. При этом часто приходится преодолевать незначительное сопротивление сил решетки только в непосредственной близости к ее нормальному состоянию. Так, например, из кривой для фтористого кальция (см. рис. 1) видно, что кривая E' становится уже после растяжения, соответствующего 1-му молю, вогнутой по отношению к оси концентраций: дальнейшему расширению соответствуют, следовательно, все меньшие и меньшие сопротивления решетки. И, следовательно, для того, чтобы расширить и активировать кристалл, требуется всего лишь 1 моль вещества, обладающего сильным сродством, который является, в известной мере, „пионером“ для дальнейших. Наилучшим веществом в этом смысле, обладающим целым рядом ценных качеств, является, благодаря своему высокому моменту диполя, вода.

При многочисленных опытах с другими истинными солями, например, с фтористым никелем, так же, как и в случае плавикового шпата, не удалось непосредственно присоединить аммиак. Однако после предварительного введения молекулы воды расширенный кристалл присоединял с энергией, приблизительно в 11 кал. на 1 моль, 5 молекул аммиака. Таким образом был получен пентамин фтористого никеля с одной частицей воды. Экспериментально Ральфс (Rahlf's) выполнял это в особом приборе, напоминающем Сокслетовский аппарат, куда помещались гидраты фтористой соли и экстрагировались жидким аммиаком. При этом аммиак извлекал воду и замещал ее, оставляя лишь одну молекулу, повидимому, необходимую для разбития решетки соли.

Помимо этих, приведенных ad hoc примеров с флуоридами, существует множество более старых наблюдений подобного же рода, по которым некоторые соединения способны существовать „только при наличии в них кристаллизационной воды“; при малейшей же попытке отнять эту воду, они претерпевают коренные изменения. Так, моногидрат гексамина хлористого хрома переходит при обезвоживании в хлоропентамин хлористого хрома; ангидрид гексамина может быть получен только для бромиды и иодида. До последнего времени доволь-

ствовались такими объяснениями этого явления: например, для гидратов тетрахлорпроизводных иодистых металлов говорили, что комплексное образование у аниона не может произойти, если одновременно такое же образование не происходит у катиона; таким образом в основе явления предполагалось определенная симметрия пространственного расположения [11].

Иногда удается, так сказать, „перехитрив природу“, получить, не вводя воды в молекулу, соединение, не предусматриваемое теорией и совершенно безводное; например, осаждая из растворов изолированные комплексные катионы (например, гексаминкобальтионы) ионами фтора, но полученный таким образом гексамино-фтористый кобальт во всяком случае не будет устойчивым соединением.

7. Описанное в § 6 уменьшение величины E при присоединении воды и сопровождающее это уменьшение повышение реакционной способности не следует смешивать с каталитическим влиянием малых количеств воды. Во-первых, потому, что здесь, в зависимости от обстоятельств, бывают нужны иногда и большие количества воды, во-вторых, потому, что вода принимает участие в реакции, и, наконец, в-третьих, потому, что сущность явления не в скорости реакции, а в условиях равновесия. Однако при известных обстоятельствах, вода может способствовать и увеличению скорости реакции при помощи первичного расширения решетки, и на практике во многих случаях придется учитывать возможность обоих влияний воды.

В заключение укажем несколько примеров, относящихся к аналитической, минеральной и коллоидной химии.

Во-первых — отверждение жженого гипса [12]. Прокаленный до очень высокой температуры и таким образом обезвоженный до ангидрита гипс не может непосредственно присоединять воду; дигидрат может получиться из него только обходным путем через раствор. Напротив, гемигидрат, т.-е. ангидрит, присоединивший полмолекулы воды, очень легко гидратируется до гипса, так как решетка его еще способна к реакциям. Также реакционно-способным оказывается гипс, вполне обезвоженный легким нагреванием, но не подвергнутый сильному прокаливанию. Рентгеноскопические измерения и измерения плотности, сделанные в последнее время, доказали, что решетка обезвоженного таким образом сернокислого кальция очень мало отличается от решетки гемигидрата, следовательно, теория вполне объясняет сохранение реакционной способности в этом случае. Структура же решетки сильно прокаленного ангидрита, напротив, оказывается весьма сильно измененной и уплотненной, как показывают измерения пространственные, рентгенографические и измерения твердости.

Во-вторых — сопротивление силикатов химическим воздействием. Здесь действие воды можно в полном смысле слова сравнить с действием камнебурильной машины.

Те силикаты, как, например, цеолиты, которые разрыхлены уже от природы содержащейся в них водой и в которых расширение решетки так значительно, что вода, пространственно едва закрепленная, может довольно свободно перемещаться в решетке,—такие силикаты быстро разлагаются и желатинируются кислотой, в то время как типичные безводные силикаты первичных горных пород такого эффекта не дают.

В этом случае твердость опять-таки может служить мерою энергии решетки, чем объясняется и та связь между этими величинами, которую автор настоящей работы подметил уже раньше, а именно: особенно трудно разлагаются наиболее твердые силикаты. Такие силикаты в общем наиболее трудно поддаются также и выветриванию — одному из факторов их естественного разрушения, так как выветривание связано прежде всего, конечно, с процессом гидратации. На подобную же связь между твердостью и химической устойчивостью мы то и дело наталкиваемся в повседневной химической практике: обыденным для аналитика примером является почти полная устойчивость корунда и сильно прокаленной окиси железа по отношению к соляной кислоте, в противоположность легкой растворимости в ней тех же окислов в водном состоянии.

Ряд других примеров дают сплавы (специальные стали). Как и в описанных выше случаях, дело сводится к тому, что величина Q реакционной способности и на этот раз определяется двумя факторами: во-первых — A' , выражающим специфически химический характер этой способности, и E — дающим величину физического сопротивления.

Таким образом для незначительно отличающихся друг от друга по величине A' веществ мерилом их реакционной способности будет величина E , т.е. в данном случае твердость; так что механически твердые вещества в этом случае могут быть одновременно признаны и „химически твердыми“.

В качестве последнего примера мы приведем явления набухания [1²]. Кривые рис. 1 можно вполне применить к гидратам, если несколько передвинуть кривые A' . При этом для истинных гидратов лишь такие ординаты будут иметь естественное значение, которые будут соответствовать стехиометрическим значениям m ; далее, кривые ограничены значением m , которым определяется состав высшего гидрата. В случае если не происходит образования смешанных кристаллов, признаком истинного гидрата может служить появление новой фазы при переходе вещества из одной ступени гидратации в смежную.

При присоединении воды в цеолитах появление новой фазы, правда, не наблюдается, но стехиометрическое ограничение остается в силе. У набухающих веществ даже и оно отсутствует. В дальнейшем, говоря об явлениях набухания, мы будем под таковыми подразумевать только такие, которым Кац (J. R. Katz), лучший знаток этой области, дал название явлений набухания „без усложнений“, т.е. которые про-

текают прежде всего без сильных влияний со стороны капиллярности и без гистерезиса [14].

При таком ограничении понятия, различие между набухающими и ненабухающими веществами можно будет в известной мере уподобить различию между плавиковым шпатом и прочими галоидными соединениями кальция, относя набухающие вещества к типу I, ненабухающие — к типу II. Если в первом приближении пренебречь изменениями в A' и n , то критерием одинаковой степени набухания может служить только энергия решетки. При этом тотчас бросается в глаза, что типичными набухающими веществами являются вещества с малой энергией решетки, именно: белки, полисахариды, липоиды и дубильные вещества; все это вещества с молекулярными решетками и высоким молекулярным объемом.

Ионные решетки вследствие их высокой энергии, обусловленной электростатическими силами, в общем являются неспособными к набуханию; некоторую аналогию подобному явлению приходится наблюдать в мылах, в которых соединяются высокий молекулярный объем со склонностью к сильному гидролитическому распаду. Подобно тому, как многие соли при помощи предварительной обработки их водой можно искусственно сделать способными к присоединению аммиака, удастся осуществить на практике явление, которое можно было бы назвать „предварительным набуханием“ и которое состоит в искусственном разрыхлении молекулярной решетки посредством вспомогательного вещества, способно особенного легко всасываться. Таким же образом можно объяснить, почему набухают некоторые неорганические гидраты окисей, в то время как у соответствующих безводных окисей эта способность совершенно отсутствует; причина в том, что, как было уже отмечено выше, гидраты окисей мягче самих окисей.

Бесконечное набухание приводит к образованию обратимых коллоидов.

Необратимые коллоиды представляют из себя метастабильные образования.

И из опыта и из теории известно, что обратимые коллоиды образуются из веществ с молекулярной решеткой, в то время как вещества, в решетках которых преобладают электростатические, т.-е. весьма значительные, силы (как-то: благородные металлы, труднорастворимые соли, сульфиды) могут образовать только устойчивые золи, если они не защищены от действующих в решетках сил коллоидами первого рода.

ЛИТЕРАТУРА:

1. W. Biltz, *Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chemie.* 130, 133 (1923).
2. *Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem.* 145, 63 (1925).
3. W. Biltz, *Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chemie.* 103, 116 (1923); W. Biltz und E. Birk, *Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chemie.* 134, 125 (1924).

4. M. Born, Der Aufbau der Materie. 2 Aufl., стр. 65. Berlin, Julius Springer. 1922.
 - Ср. А. Еucken, Grundriss der phys. Chem., стр. 90. Leipzig, Akadem. Verlagsges. 1922.
 5. Ср. сопоставление в Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. 130, 98 (1923); измерения
сделаны Гюттигом (G. F. Hüttig).
 6. K. Fajans, Naturwissenschaften, 1921, S. 729.
 7. W. Biltz u. G. F. Hüttig, Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. 114, 174 (1920).
 8. H. G. Grimm, Zeitschr. f. Phys. Chem. 102, 113, 141 u 504 (1922). Дополнение:
H. G. Grimm u. K. F. Herzfeld. Zeitschr. f. phys. 19, 141 (1923).
 9. Zeitschr. f. anorg. Chem. 50, 67 (1906).
 10. Zeitschr. f. Elektrochemie. 15, 129 (1909) u. 27, 406 (1921).
 11. F. Ephraim, Lehrb. d. anorg. Chemie, 1922, см., напр., стр. 184.
 12. W. Biltz, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chem. 143, 231 (1925).
 13. Несколько более подробное описание явлений набухания с теоретической
стороны будет напечатано в „Kolloid. Zeitschrift“.
 14. Сравн. J. R. Katz. Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften. 3, 316 (1924).
-