

Д. И. Менделеев

Сочинения

Том 14. Основы химии. Часть 2

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 54
ББК 24
М50

М50 **Менделеев Д.И.**
Сочинения: Том 14. Основы химии. Часть 2 / Д. И. Менделеев – М.: Книга
по Требованию, 2016. – 944 с.

ISBN 978-5-458-48847-1

ISBN 978-5-458-48847-1

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2016

© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2016

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первозданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.

ОСНОВЫ ХИМИИ

Д. Менделѣва,

ПРОФЕССОРА И. С.-П.-В. УНИВЕРСИТЕТА.

—38—

ЧАСТЬ ВТОРАЯ.
СЪ 28-Ю ПОЛИТИПАЖАМИ.

~~~~~

О-ПЕТЕРБУРГЪ  
1871.

С особой благодарностью заявляю здесь о той готовности, с какой г. Павловский доставил мне весьма тщательно составленные им записки моих университетских лекций об сере и фосфоре. Часть их вошла в состав этого сочинения.

Гг. Вериге, Маркузе, Кикин и Леонтьев стенографировали за мною вторую часть этого сочинения.

Рисунки резал г. Удгоф.

Корректуру почти всего тома держал г. Демир.

Первые главы этого тома написаны в начале 1869 г., а последние в начале 1871 г.

ТИПОГРАФИЯ ТОВАРИЩЕСТВА «ОБЩЕСТВЕННАЯ ПОЛЬЗА».

ПО Мойке, у Круглого рынка, № 5.

## ОСНОВЫ ХИМИИ

### ЧАСТЬ ВТОРАЯ

---

#### Первая глава НАТРИЙ, или СОДИЙ

Описывая поваренную соль, мы видели, что она содержит два элемента: хлор и натрий. Мы познакомились уже с первым из них, а также с его аналогами и простейшими соединениями. Теперь постараемся дать характеристику другого элемента, входящего в поваренную соль, описав те продукты, в которые переходит этот элемент из поваренной соли, а потом познакомимся и с элементами, наиболее близкими к натрию. Хлор и его соединения можно выставить как образцы не металлических, галогидных или электроотрицательных, т. е. металлоидных веществ, а натрий и его соединения будут типом металлических веществ. Сличая  $\text{HCl}$  с  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Cl}$  с  $\text{Na}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  с  $\text{Cl}_2\text{O}$ ,  $\text{NaHO}$  с  $\text{ClHO}$  и т. п., а также узнав те реакции, в которые вступают оба простых тела, мы получим представление о той мере различия, какая существует в крайних примерах металлов и металлоидов. К сожалению, они образуют мало сходственных соединений: так, нам неизвестен водородистый натрий, соответствующий  $\text{HCl}$ , мы почти не знакомы и с соединениями натрия с другими металлами, соответственными галогидным солям, но  $\text{NaHO}$  и  $\text{Na}_2\text{O}$  составлены подобно  $\text{ClHO}$  и  $\text{Cl}_2\text{O}$ , известны отчасти также  $\text{CH}_3\text{Na}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Na}$ , подобные  $\text{CH}_3\text{Cl}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ , и вот в подобных то аналогически составленных телах яснее всего и проявляется вышеупомянутая разность металлов и металлоидов.

В описании соединений натрия последуем, как и для хлора, тому порядку, в каком получаются натровые соединения из поваренной соли.

При действии серной кислоты на поваренную соль, как мы знаем, выделяется хлористый водород и образуется при техническом производстве (при накаливании) средняя сернонатровая соль,  $\text{Na}^2\text{SO}^4$ . Она получается при этом в безводном состоянии и образует однообразную бесцветную массу, состоящую из мелких кристаллов, растворяющихся в воде. Та же самая сернонатровая соль составляет продукт многих других двойных разложений, производимых иногда в большом виде; так, например, она образуется при нагревании серноаммиачной соли с поваренною, причем возгоняется нашатырь, а в остатке получается  $\text{Na}^2\text{SO}^4$ . Если нагревать какую бы то ни было соль серной кислоты  $\text{M}^2\text{SO}^4$  ( $\text{M}$  — металл) с натриевым соединением  $2\text{NaX}$  ( $\text{X}$  — галогид, простой или сложный) и если чрез перемену места между натрием и металлом взятой соли серной кислоты может образоваться, кроме сернонатровой соли  $\text{Na}^2\text{SO}^4$ , летучее вещество  $2\text{MX}$ , или, по крайней мере, вещество легче летучее, чем сернонатровая соль, то эта последняя происходит и составляет остаток накаливания. Мы уже знаем тому примеры в действии  $\text{H}^2\text{SO}^4$  на  $\text{NaNO}^3$  и  $\text{NaCl}$ . Подобное же разложение произойдет, если взять смесь серносвинцовой соли с поваренною солью и подвергнуть такую смесь накаливанию. Смесь при нагревании легко плавится, становится прозрачною, а при большем повышении температуры появляются тяжелые пары хлористого свинца. Они сгущаются в более холодных частях прибора. Когда отделение их прекратится, тогда оставшаяся масса при обработке водою дает раствор сернонатровой соли, смешанный с раствором неразложившейся поваренной соли. Кроме их, получается также и значительное количество серносвинцовой соли, неизменной при разложении. При этом произошло следующее:  $\text{PbSO}^4 + 2\text{NaCl} = \text{PbCl}^2 + \text{Na}^2\text{SO}^4$ , и мы получили в парах  $\text{PbCl}^2$ , а в остатке смесь трех остальных солей. Таким образом мы здесь видим пример точно такого же разложения, производимого с солью свинца, какое происходит и при помощи самой серной кислоты. Причины и ход реакции здесь совершенно те же самые, какие были указаны и рассмотрены при описании действия серной кислоты на поваренную соль. Только здесь до очевидности можно показать, что двойное разложение, происходящее при этом, не определяется какими-либо другими условиями, кроме выделения образующегося вещества из круга действия остальных веществ. Это видно в этом случае из того, что сернонатровая соль, будучи растворена в воде и смешана с раствором какой-либо свинцовой соли (даже и с раствором хлористого свинца, хотя последний



и сам мало растворим в воде), дает тотчас белый осадок серносвинцовой соли, при этом свинец отнимает элементы серной кислоты от сернонатровой соли в растворах. При накаливании же замечается обратное явление. Явление в растворах основывается на нерастворимости серносвинцовой соли, а явление при накаливании основывается на летучести хлористого свинца. Притом ход двойного разложения зависит не только от степени большей летучести и большей или меньшей степени растворимости соответственных соединений, но и от других обстоятельств. Так, если взять очень слабый раствор свинцовой соли, то можно не получить осадка серносвинцовой соли, потому что она, хотя очень мало, однако все-таки в воде растворима. Смесь  $PbSO_4$  с  $NaCl$  при обыкновенной или невысокой температуре не выделяет паров мало летучего хлористого свинца и т. п. В действительности химический процесс, происходящий при прикосновении свинцовых и натровых солей, соответствующих разным кислотам, состоит в том, что образуется из двух взятых солей четыре соли. Если одна из этих четырех солей будет каким-либо способом выделяться: или в виде осадка, или в виде летучего вещества, тогда происходит дальнейшее изменение в остальной массе трех оставшихся солей; разложение идет далее, и оно может достигнуть до конца, если одна из четырех солей будет вполне выделяться из круга действия. Если же ни одна из солей не будет вполне выделяться, то все четыре соли одновременно будут существовать вместе. То же относится и до смеси каждой пары солей, элементы которых различны. Если два металла назовем  $M$  и  $R$ , а два галоида (простых или сложных группы, соединенных с металлом) назовем  $T$  и  $D$ , то смесь  $MT$  и  $RD$  даст  $MD$  и  $RT$ . Если ничто не выделится, то останется смесь четырех солей. Но если может что-либо выделяться, то разложение пойдет и далее. Из сказанного понятно, что сернонатровая соль может образоваться всякий раз из смеси какой-либо натровой соли с какою-либо солью серной кислоты, если будут подходящие обстоятельства. То же самое относится и до каждой другой соли, а потому невозможно описывать всех случаев образования каждой соли. Так, сернонатровая соль образуется, кроме прямого действия едкого натра или натрия на серную кислоту, и при накаливании смеси солей ( $Na$  и  $SO_4$ ), когда она будет представлять вещество менее летучее, чем взятые соли серной кислоты и натрия, и когда другой продукт разложения более летуч; она будет происходить всегда из смеси двух солей (одной натровой и другой соли серной кислоты), в тех случаях, когда вместе с нею может образоваться чрез двойное

разложение нерастворимая соль, или когда она будет находиться в таких условиях, что будет представлять вещество более нерастворимое, могущее произойти чрез двойное разложение, и т. д. Мы знаем уже некоторые тому примеры, приведем еще другие. Серносеребряная соль, смешанная в растворе с поваренною солью, выделяет нерастворимое хлористое серебро, а в растворе остается сернонатровая соль, потому что она гораздо более растворима в воде, чем хлористое серебро. Двойное разложение, при этом происходящее, выражается уравнением:  $\text{Ag}^2\text{SO}^4 + 2\text{NaCl} = \text{Na}^2\text{SO}^4 + 2\text{AgCl}$ . Причиной разложения, идущего здесь до конца, служит малая растворимость образующегося здесь хлористого серебра. Угленатровая соль, смешанная в растворе с сернокислыми солями железа, меди, марганца, магнезии и т. п., дает в растворе сернонатровую соль, а в осадке соль угольной кислоты соответствующего металла, потому что эти соли угольной кислоты в воде нерастворимы; например,  $\text{MgSO}^4 + \text{Na}^2\text{CO}^3 = \text{Na}^2\text{SO}^4 + \text{MgCO}^3$ . Таким же точно образом действует едкий натр на растворы большинства солей серной кислоты, заключающих металлы, водные окиси которых в воде нерастворимы, например,  $\text{CuSO}^4 + 2\text{NaHO} = \text{Cu}(\text{HO})^2 + \text{Na}^2\text{SO}^4$ .

В этих случаях реакция разложения явственно выражается и происходит тотчас вследствие того, что одно из образующихся веществ вполне нерастворимо или, точнее говоря, весьма мало растворимо в воде. Сернонатровая соль образуется также и в том случае, чрез двойное разложение, происходящее в растворах, когда она будет представлять вещество, мало растворимое из четырех солей, могущих произойти при двойном разложении. Сернокислые соли магнезии, глинозема, окиси железа и т. п. при смешении в растворе с поваренною солью должны образовать хлористые магний, алюминий и т. п. и сернонатровую соль. Так как названные хлористые металлы более растворимы в воде, чем сернонатровая соль, то при охлаждении смеси таких растворов или при известной концентрации раствора будет выделяться сернонатровая соль. Этим пользуются для приготовления сернонатровой соли в большом виде на заводах, перерабатывающих морскую воду. В морской воде находятся соли магнезии, натрия и калия и кислот серной и хлористоводородной. При выпаривании выделяется сперва поваренная соль, но в остатке после ее выделения будут заключаться названные соли. Если эти остатки будут кристаллизоваться при обыкновенной температуре или при возвышенной температуре, то выделяется смесь, заключающая поваренную соль и серно-

магнезиальную соль, потому что при этих температурах сернонатровая соль еще довольно значительно растворима в воде. Если выделившуюся соль, содержащую много серномагнезиальной соли, растворить в воде и примешать к раствору поваренной соли, то при охлаждении часть солей будет выделяться и при том выделится именно сернонатровая соль, потому что произошло уже двойное разложение, вследствие которого в растворе уже образовался хлористый магний и сернонатровая соль, а последняя на холоду мало растворима. Подобным же образом приготавливают сернонатровую соль с помощью той серномагнезиальной соли, которая находится в Стассфурте в большом количестве в слоях поваренной соли. Для подобного приготовления требуется только довольно значительное охлаждение, которого достигают на заводах, или пользуясь зимним холодом, или употребляя охладительные машины, действуя с помощью сгущенного аммиака (ч. I, стр. 409).

Высказанные здесь понятия об образовании сернонатровой соли применяются и к другим солям; эти понятия выражают точнее в законах Бертоле, о которых мы уже говорили ранее и будем иметь случай упоминать далее.

Итак, там, где находятся сернокислые соли и соли натрия в прикосновении, можно всегда ожидать образования сернонатровой соли и ее выделения, если будут подходящие условия; потому-то немудрено встретить сернонатровую соль в природе, и она, действительно, находится довольно часто. Некоторые соляные озера и источники, в особенности некоторые озера киргизских и заволжских степей, содержат сернонатровую соль в довольно значительном количестве и выделяют ее при простом выпаривании растворов, потому что сернонатровая соль представляет главную массу растворимых солей. Многие источники, богатые поваренною солью, содержат также сернокислые соли и выделяют сернонатровую соль вместе с другими подмесьями при испарении для получения поваренной соли. При выпаривании соляных растворов скопляется, так называемый, чренный камень (Schlot), образующийся еще раньше кристаллизации поваренной соли. В большинстве случаев такой камень содержит, кроме части поваренной соли, известковую и натровую соли серной кислоты. Если его промыть водою, то остается серноизвестковая соль, мало растворимая, а сернонатровая и поваренная соль переходят в раствор. Если выпаривать такой раствор, то выделяется смесь поваренной соли и сернонатровой соли, потому что при возвышенной температуре растворимость обеих солей почти одинакова. Но при охлаждении раствора, содержащего

смесь названных солей, выделяется одна сернонатровая соль, потому что растворимость сернонатровой соли весьма значительно уменьшается. В некоторых местах нашли также сернонатровую соль в ископаемом виде отложениями или пластами, обыкновенно сопровождающимися гипсом, т. е. серноизвестковой солью, из чего можно думать, что в природе совершался подобный же процесс, какой происходит при испарении воды соляных источников и морей и в настоящее время. Во многих местах Испании находятся и разрабатываются подземными галлереями слои сернонатровой соли, перемешанной с гипсом. В некоторых местах толщина слоя доходит до 6 м. Вырабатываемая соль есть почти чистая сернонатровая соль того состава,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , в каком она получается при кристаллизации, происходящей при обыкновенной и низких температурах. Близ Аранжуэца в Испании, а также и в ломках каменной соли близ Мадрида находится также и безводная сернонатровая соль, кристаллы которой однако содержат еще угленатровую соль. Понятна возможность образования и безводной соли, потому что (ч. I, стр. 165) из слабо нагретых растворов она выделяется уже в безводном состоянии. На Урале найден минерал, названный астраханитом, содержащий сернонатровую и серномагнезильную соли с водою. Во многих местностях найден также минерал глауберит, содержащий двойную соль серной кислоты, натра и извести. Возможность получения таких смешанных солей из предыдущего также должна быть понятна. Таким образом в природе нередко находится сернонатровая соль в виде ископаемого.

Итак, к известным нам способам получения солей (из кислоты и щелочи, из кислоты и металла, из кислоты и углекислой соли, из окиси и кислоты и т. п.) должно присовокупить еще способ получения их путем двойного разложения из других, уже готовых солей. Эти способы имеют такую общность, что нет никакой необходимости, описывая данную соль, перечислять наблюдаемые до сих пор случаи ее образования чрез различные двойные разложения.<sup>1</sup> Возможность их уже должна предугадываться и определяется многими обстоятельствами и свойствами описываемой соли. Потому прежде всего должно узнать свойства соли. К сожалению, ныне мы еще не можем обобщить их. Так, по составу соли мы еще не можем знать ни ее растворимости при обыкновенной температуре, ни измене-

<sup>1</sup> Должно заметить, что кроме реакций двойного разложения соли образуются еще и реакциями соединения и др. Так,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  может быть получена из  $\text{Na}_2\text{S}$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , чрез окисление, но эти реакции не подлежат обобщению.

ния растворимости, не можем знать и летучести этих свойств, влияющих на ход двойных разложений. Эти свойства до сих пор остаются для нас предметом наблюдения, а не предугадывания. Впрочем, в этом отношении уже есть немало обобщений, основанных на наблюдении сходств и различий в данной группе элементов. Соли данного металла, заключающие Cl и Br, J, обыкновенно представляют известную меру сходства и различия, так что, зная свойства какого-либо хлористого металла, можно в некоторой мере предугадать свойства того же бромистого и иодистого металла. Оттого-то, между прочим, и важно узнать группы столь сродных элементов, как хлор, бром и иод.

Что касается до практических способов приготовления сернонатровой соли, то огромные массы ее готовятся почти исключительно из поваренной соли и серной кислоты способом, описанным выше при получении хлористого водорода. 100 частей поваренной соли дают около 120 частей сернонатровой соли. Последняя употребляется в практике обыкновенно для получения других натровых соединений и только в весьма небольшом количестве она идет в отдельном виде в медицине и то перекристаллизованная из воды под именем глауберовой соли (*sal mirabile Glauberi*). Главную массу сернонатровой соли перерабатывают в угленатровую соль и в стекло. Для стекла сплавляют сернонатровую соль с подмесью угля, кремнезема и извести. Уголь при накаливании раскисляет сернонатровую соль, превращает ее в сернистонатровую соль  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , а кремнезем вытесняет сернистый газ  $\text{SO}_2$ , так что оставшаяся от соли окись натрия  $\text{Na}_2\text{O}$  получается в виде кремненатровой соли, которая, сплавившись с известью, и дает стекло. Вскоре мы перейдем к указанию тех способов, которыми сернонатровая соль превращается в соду.

Сернонатровая соль, если содержит кристаллизационную воду, то всю ее при прокаливании выделяет, а если при ней был избыток серной кислоты, то отдает и этот избыток, а при дальнейшем накаливании она выделяет, отчасти, элементы серного ангидрида и оставляет окись натрия. Если же ее осторожно прокалывать до того, чтобы вес оставался постоянным, то получается безводная и средняя соль, не действующая на лакмус, плавящаяся при краснокальном жаре и улетучивающаяся в малых порциях при весьма сильном накаливании. Из свойств ее наиболее изучена растворимость. Растворимость безводной соли в воде выражается следующими числами: при  $0^\circ$  в 100 частях воды растворяется 4.5 безводной соли, при  $17^\circ.9$  растворяется 16.3, при  $24^\circ.1$  растворяется 25.9, при

33° растворяется 50.8 соли, а это есть наибольшая растворимость, которой может достигать соль при нагревании. С дальнейшим нагреванием растворимость уменьшается, а не увеличивается. При этой наибольшей степени растворения, сернонатровая соль в растворе содержит на 1 пай сернонатровой соли около 15 паев воды. Если такой раствор охлаждать или испарять при обыкновенной температуре, получаются кристаллы, содержащие  $\text{Na}^2\text{SO} \cdot 10\text{H}^2\text{O}$ , т. е. содержащие на 100 частей воды 88.7 безводной соли. Такие кристаллы носят название глауберовой соли, кристаллизующейся квадратными призмами. Эта соль на воздухе выветривается и легко плавится около 34° в своей кристаллизационной воде, причем, конечно, выделяется вода. Сплавившись, соль выделяет тотчас кристаллы безводной соли, так что расплавленное, жидкое соединение состава  $\text{Na}^2\text{SO} \cdot 10\text{H}^2\text{O}$  весьма непрочное, оно тотчас распадается на часть, остающуюся в растворе (этот раствор может отлично служить по охлаждении для показания явления пересыщения), и часть, выделяющуюся в виде безводной соли. Очевидно, что при 34° состав раствора будет: на 100 [частей] воды 88.7 безводной соли, и, по вышесказанному, растворением безводной соли нельзя достичь столь непрочного насыщенного состояния. Растворимость кристаллической соли в воде при низких температурах совершенно та же самая, как и растворимость безводной соли, если только принять во внимание ту воду, которая содержится в кристаллах. При 32° в 100 частях воды растворяется около 322 весовых частей кристаллизованной соли. Растворимость безводной (а следовательно, и кристаллической соли) при повышении температуры, как сказано, уменьшается; так, уже при 33° растворяется только 50.04 части безводной соли, при 50° растворяется 46 частей безводной соли, а при 103°, когда насыщенный раствор кипит, растворяется 42.65 частей безводной сернонатровой соли. При всех температурах выше 33° растворы глауберовой соли выделяют безводную соль. Мы видели, в статье о растворах (ч. I, стр. 168), что глауберова соль, подобно другим солям, легко образует пересыщенные растворы. Из этих пересыщенных растворов глауберовой соли чрез прибавление спирта или чрез охлаждение до температуры в 6° выделяются прозрачные кристаллы соли, заключающие  $\text{Na}^2\text{SO} \cdot 7\text{H}^2\text{O}$ . Такие кристаллы делаются непрозрачными от прикосновения не только воздуха, но и стеклянной палочки, причем они, по всей вероятности, распадается на смесь безводной и глауберовой солей. Пересыщенный раствор, выделивший такие кристаллы, остается еще в состоянии пересыщенного раствора. Но если последний