

Я. И. Михайленко и П. Г. Мещанерій.



О ДѢЙСТВІИ
МЕТАЛЛИЧЕСКАГО МАГНІЯ

на кристаллизационную воду кристаллогидратовъ.

АКТИВИРОВАНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКАГО МАГНІЯ СОЛЯМИ.

Оттискъ изъ Извѣстій Томскаго Технологическаго Института ИМПЕРАТОРА
НИКОЛАЯ II. т. 31, 1913 г.



ТОМСКЪ.

Паровая типографія П. И. Орловой, Ямской пер., соб. дѣль.

1914.

Печатано по распоряженію Директора Томскаго Технологическаго
Института Императора Николая II.

О дѣйствиі металлическаго магніа на кристаллизаціонную воду кристаллогидратовъ.

Активированіе металлическаго магніа солями.

Я. Ц. Михайленко и П. Т. Мушинскаго.

Было замѣчено, что металлическій магній въ порошокъ при смѣшеніи съ нѣкоторыми кристаллогидратами солей энергично реагируетъ съ ними, съ выдѣленіемъ водорода; было замѣчено также, что прибавленіе нѣкоторыхъ солей ускоряетъ реакцію.

Ислѣдованіе этой реакціи: именно, отношеніе къ металлическому магнію воды, связанной съ молекулой соли по типу кристаллогидрата, вліяніе прибавленія другихъ солей, наконецъ, ислѣдованіе продуктовъ реакціи и представляетъ содержаніе этой работы.

Такъ какъ можно было думать, что дѣйствіе магніа на кристаллогидраты будетъ аналогично дѣйствію магніа на водные растворы, съ другой стороны, важно было сравнить ту и другую реакцію, то сдѣлана была справка въ литературѣ о дѣйствиі магніа на водные растворы солей.

ГЛАВА I.

Дѣйствіе металлическаго магніа на водные растворы солей.

Дѣйствіе металлическаго магніа на воду и водные растворы солей было предметомъ слѣдующихъ ислѣдованій:

- Roussin*, Jahresbericht für Chem. u. s. w. 1866, 170.
Zeitschr. f. anal. Chem. **6**, 100.
- A. Comaille*, Comptes rendus de l' Acad. des Sciences de Paris **63**, 556.
Jahresber. f. Chem. u. s. w. 1866, 171.
Zeitschr. f. anal. Chem. **6**, 101.
- W. N. Hartley*, Chem. News **14**, 73; Wagner's Jahresber. 1866, 7.
Kern, Chem. News **32**, 309;
Jahresber. f. Chem. u. s. w. 1875, 212;
Chem. News **33**, 112, 236; Jahresber. für. Chem. 1876, 236.

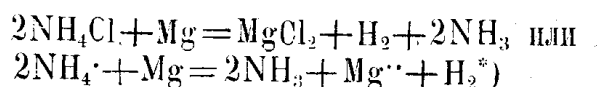
- Böttger*, Chem. Centrbl., 1875, 306.
Seubert und Schmidt, Liebig's Annalen **267**, 218.
Divers, Chem. Centrbl., 1898, II, 828.
Bryant, Chem. Centrbl., 1897, II, 407.
Vitali, Chem. Centrbl., 1896, I, 14.
Lemoine, Comptes rendus de l'Acad. des Sc. de Paris **130**, 140 (1899).
Tommasi, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**, 885, (1899).
 Chem. Centrbl., 1899, II, 1094.
 Jahresber. für. Chem. 1899, I, 603.
Bryant, Chem. News **80**, 211.
 Jahresber. d. Chem. 1899, I, 602.
Bryant, Chem. News **79**, 75.
Clowes und Coven, Chem. Centrbl. 1898, I 88.
Ch. T. Roberts and L. Brown, Journ. Americ. Chem. Soc. **25**, 801.
 Chem. Centrbl., 1903, II, 822.
Mourauour, Comptes rendus de l'Acad. des Sc. de Paris **130**, 140 (1900).
Kahlenberg, Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 380 (1903).
 Chem. Centrbl. 1903, I, 1249.
Faktor, Pharm. Post. **38**, 153 (1905).
 Chem. Centrbl. 1905, I, 1305.

Сосдиная въ одно цѣлое данныя этихъ работъ, заключающихъ въ большинствѣ случаевъ отрывочныя наблюденія, получаемъ слѣдующую общую картину дѣйствія Mg на воду въ присутствіи и отсутствіи солеобразныхъ соединеній.

Стехиометрія реакціи. *Вода.* На дистиллированную воду, которая освобождена кипяченіемъ отъ растворенныхъ въ ней кислорода и угольнаго ангидрида и затѣмъ охлаждена въ безвоздушномъ пространствѣ, металлическій магній (при обыкновенной температурѣ) не дѣйствуетъ.

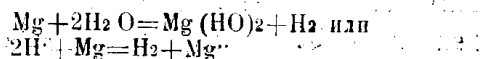
Дистиллированную воду не кипяченую или прокипяченную, а затѣмъ насыщенную кислородомъ или CO₂, металлическій магній разлагаетъ: выделяется H₂ и образуется Mg (OH)₂ (Roberts and Brown).

Соли аммонія. На водный растворъ NH₄Cl металлическій магній дѣйствуетъ по уравненію:



Реакція идетъ такъ-же легко, какъ раствореніе металлическаго магнія въ водной HCl (Seubert und Schmidt; Kern; Tommasi).

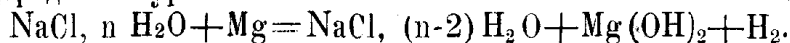
*) Вѣроятно, эта реакція сопровождается и параллельно протекающей реакціей разложенія воды:



Аналогично металлическій магній дѣйствуетъ на водные растворы солей: $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Водородъ выдѣляется энергично.

Водный растворъ NH_4F съ металлическимъ Mg не реагируетъ (Mourmour).

Соли натрія: Съ растворомъ NaCl металлическій Mg медленно выдѣляетъ водородъ по уравненію:



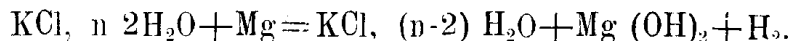
Напр., съ $1/10$ норм. растворомъ хлористаго натрія и съ лентой металл. магнія длиною въ 33 см., при обыкновенной температурѣ, Roberts and Brown наблюдали выдѣленіе слѣдующихъ количествъ водорода:

За 1 час.— 1,7 куб. см.		За 5 час.— 27,4 куб. см.
„ 2 „ — 5,6 „ „		„ 6 „ — 35,3 „ „
„ 3 „ — 11,8 „ „		„ 7 „ — 42,6 „ „
„ 4 „ — 19,5 „ „		„ 8 „ — 49,4 „ „

Энергичное выдѣленіе H_2 происходитъ при дѣйствіи металлическаго магнія на растворы Na_2CO_3 и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$; при дѣйствіи на растворъ $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ — достаточно сильное; при дѣйствіи на растворы: Na_2HPO_4 , NaNO_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, соль Сегнета — очень слабое (Mourmour).

Растворъ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ съ лентой Mg даетъ H_2 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$; порошокъ Mg въ растворѣ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ окрашивается въ сѣрочерный цвѣтъ: эта масса съ HCl даетъ H_2S (Factor).

Соли калия. Съ растворомъ KCl металлическій Mg медленно выдѣляетъ водородъ по уравненію:

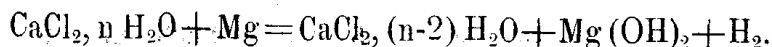


Съ $1/10$ норм. растворомъ KCl и съ лентой магнія длиною въ 33 см. при обыкновенной температурѣ, Roberts and Brown наблюдали выдѣленіе слѣдующихъ количествъ водорода:

За 1 час.— 0,7 куб. см.		За 5 час.— 25,0 куб. см.
„ 2 „ — 3,5 „ „		„ 6 „ — 33,8 „ „
„ 3 „ — 9,0 „ „		„ 7 „ — 41,6 „ „
„ 4 „ — 16,6 „ „		

При дѣйствіи металл. Mg на растворъ $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ также медленно выдѣляется водородъ (Mourmour).

Соли кальція. Реакція металл. Mg съ растворомъ CaCl_2 протекаетъ по уравненію:



Выдѣленіе водорода слабое (Mourmour). На насыщенный растворъ CaCl_2 Mg не дѣйствуетъ; на 30% растворъ CaCl_2 дѣйствіе сильнѣе (Tommasi).

Съ растворомъ CaCl_2 , содержащимъ $\frac{1}{10}$ граммомолекулы CaCl_2 въ литрѣ, и съ лентой Mg длиною въ 33 см., при обыкновенной температурѣ, Roberts and Brown наблюдали выдѣленіе слѣдующихъ количествъ водорода:

За 1 час.— 2,2 куб. см.		За 5 час.—32,1 куб. см.
" 2 " — 6,6 " "		" 6 " —41,0 " "
" 3 " —13,2 " "		" 7 " —48,8 " "
" 4 " —22,7 " "		" 8 " —56,0 " "

Соли стронція. На растворъ SrCl_2 реакція металл. Mg протекаетъ по тому же уравненію, что и на растворъ CaCl_2 . Выдѣленіе водорода очень слабое (Tommasi). При обыкновенной температурѣ Mg только черезъ два дня покрывается слоемъ окиси (Kern).

Съ растворомъ SrCl_2 , содержащимъ $\frac{1}{10}$ граммомолекулы SrCl_2 въ литрѣ, и съ лентой Mg длиною въ 33 см., при обыкновен. темпер., Roberts and Brown наблюдали выдѣленіе слѣдующихъ количествъ водорода:

За 1 час.— 2,3 куб. см.		За 5 час.—33,8 куб. см.
" 2 " — 7,0 " "		" 6 " —43,0 " "
" 3 " —14,3 " "		" 7 " —51,6 " "
" 4 " —24,1 " "		" 8 " —59,8 " "

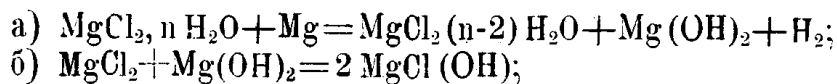
Соли барія. Съ растворомъ BaCl_2 металл. Mg реагируетъ по тому же уравненію, что и съ растворами SrCl_2 и CaCl_2 .

Выдѣленіе водорода очень слабое (Tommasi).

Съ растворомъ BaCl_2 , содержащимъ $\frac{1}{10}$ граммомолекулы BaCl_2 въ литрѣ, при обыкновенной температурѣ, Roberts and Brown наблюдали выдѣленіе слѣдующихъ количествъ водорода:

За 1 час. — 3,02 куб. см.		За 5 час.—45,5 куб. см.
" 2 " — 9, 9 " "		" 6 " —55,3 " "
" 3 " —21, 2 " "		" 7 " —64,3 " "
" 4 " —34, 4 " "		" 8 " —72,5 " "

Соли магнія. Хлористый магній въ водномъ растворѣ реагируетъ съ металл. Mg по уравненію:



т. е. продукты реакціи суть: водородъ, гидроксидъ магнія (главнымъ образомъ) и, кромѣ того, еще основная соль (небольшое количество).

Интенсивность реакціи приблизительно та же (немного болѣе), что и соответствующей реакціи съ растворами $\text{CaCl}_2, \text{SrCl}_2$ и BaCl_2 .

Такъ, съ растворами, содержащими $\frac{1}{10}$ и $\frac{3}{10}$ граммомолекулы $MgCl_2$ въ литрѣ, при обыкновенной температурѣ, Roberts and Brown наблюдали выдѣленіе слѣдующихъ количествъ водорода:

$\frac{1}{10}$ граммомолекулы $MgCl_2$ въ литрѣ:

За 1 час.— 3,3 куб. см.	За 5 час.— 48,7 куб. см.
” 2 ” — 11,6 ” ”	” 6 ” — 59,3 ” ”
” 3 ” — 24,6 ” ”	” 7 ” — 69,6 ” ”
” 4 ” — 37,5 ” ”	” 8 ” — 78,4 ” ”

$\frac{3}{10}$ граммомолекулы $MgCl_2$ въ литрѣ:

За 1 час.— 3,2 куб. см.	За 5 час.— 54,0 куб. см.
” 2 ” — 13,8 ” ”	” 6 ” — 64,8 ” ”
” 3 ” — 29,8 ” ”	” 7 ” — 74,6 ” ”
” 4 ” — 42,4 ” ”	” 8 ” — 83,4 ” ”

Аналогично Mg реагируетъ съ растворами солей: уксуснокислаго, сѣрнокислаго и азотнокислаго магнія.

Реакція съ растворомъ $MgSO_4$ протекаетъ чрезвычайно медленно (Roberts and Brown).

Соли цинка. Изъ растворовъ $ZnCl_2$ металлическій магній осаждаетъ: металлическій цинкъ, $Zn(OH)_2$ и основную соль; кромѣ того, выдѣляется водородъ (Seubert und Schmidt; Kern; Comaille):

- $ZnCl_2, n H_2O + Mg = ZnCl_2 (n-2)H_2O + Mg(OH)_2 + H_2;$
- $ZnCl_2 + Mg(OH)_2 = Zn(OH)_2 + MgCl_2;$
- $ZnCl_2 + Zn(OH)_2 = 2 ZnCl(OH).$

Аналогично относятся и водные растворы $ZnSO_4$. Реакція протекаетъ энергично (Comaille; Tommasi).

Изъ амміачныхъ растворовъ $ZnCl_2$ осаждается также смѣсь металла и гидроокиси; въ растворѣ остается однако еще около 20% іона т. е. $Zn(NH_3)_6^{++}$ (Seubert und Schmidt).

Соли кадмія. На растворы солей кадмія металл. Mg дѣйствуетъ аналогично дѣйствию на соли цинка. Возстановленіе до металла здѣсь идетъ легче (Seubert und Schmidt; Kern; Comaille).

Изъ амміачныхъ растворовъ осаждается только металлъ. Въ растворѣ остается только около 4% комплекснаго аммоній-кадміеваго іона.

Соли ртути. Изъ нейтральнаго раствора $HgCl_2$ металл. Mg осаждаетъ свѣтло-сѣрый осадокъ, состоящій изъ смѣси Hg_2Cl_2 , $Hg(OH)_2$ и металл. ртути; кромѣ того, выдѣляется водородъ (Seubert und Schmidt; Comaille; Kern; Tommasi):

- a) $\text{HgCl}_2, n \text{H}_2\text{O} + \text{Mg} = \text{HgCl}_2, (n-2) \text{H}_2\text{O} + \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{H}_2;$
- b) $2 \text{HgCl}_2 + \text{Mg} = \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{MgCl}_2;$
- c) $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{Mg} = 2\text{Hg} + \text{MgCl}_2;$
- d) $\text{HgCl}_2 + \text{Mg}(\text{OH})_2 = \text{Hg}(\text{OH})_2 + \text{MgCl}_2.$

Каломель, взвѣшенная въ водѣ, при кипяченіи легко возстановляется до металл. ртути, причемъ образуется немного гидроксиды ртути.

Соли мѣди. Въ растворѣ CuCl_2 магниевая лента покрывается зеленой корою основной соли и гидроксиды мѣди; при болѣе продолжительномъ нагреваніи на водяной банѣ вся мѣдь изъ раствора исчезаетъ и осадокъ содержитъ красную закись мѣди съ примѣсю большаго или меньшаго количества основной соли; кромѣ того, выделяется водородъ (Seubert und Schmidt, Comaille, Tommasi):

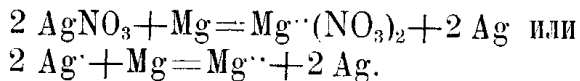
- a) $\text{CuCl}_2, n \text{H}_2\text{O} + \text{Mg} = \text{CuCl}_2, (n-2) \text{H}_2\text{O} + \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{H}_2;$
- b) $2 \text{CuCl}_2 + \text{Mg} = \text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{MgCl}_2;$
- c) $2 \text{CuCl}_2 + \text{Mg}(\text{OH})_2 = 2 \text{CuCl}(\text{OH}) + \text{MgCl}_2;$
- d) $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{Mg}(\text{OH})_2 = \text{Cu}_2(\text{OH})_2 + \text{MgCl}_2.$

Растворъ CuSO_4 при дѣйствіи Mg даетъ H_2 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgCl_2 , желтый осадокъ $\text{Cu}_2(\text{OH})_2$, зеленый осадокъ основной соли и металлическую мѣдь. Реакція протекаетъ энергично. При 0° получается только $\text{Cu}_2(\text{OH})_2$ (Tommasi). Аналогично Mg дѣйствуетъ на уксуснокислую мѣдь.

Въ аммиачномъ растворѣ CuCl_2 возстановленіе сложнаго кунраммоніеваго іона идетъ до металлической мѣди.

Реакція протекаетъ очень энергично.

Соли серебра. Изъ воднаго раствора AgNO_3 металл. Mg выделяетъ металл. Ag ; водорода не выделяется (Factor; Bryant):



Металл. серебро выделяется тоже при дѣйствіи металл. Mg на аммиачный растворъ азотнокислаго серебра (Seubert und Schmidt).

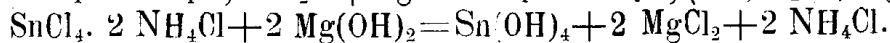
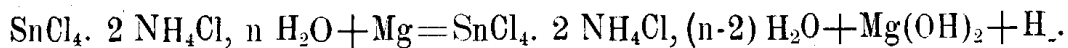
Соли золота. Изъ раствора AuCl_3 осаждается металл. Au и $\text{Mg}(\text{OH})_2$; выделяется H_2 и образуется MgCl_2 (Seubert und Schmidt; Comaille; Tommasi; Factor).

Соли алюминія. Изъ раствора AlCl_3 металл. Mg выделяетъ $\text{Al}(\text{OH})_3$. При настаиваніи втеченіе нѣсколькихъ часовъ на водяной банѣ—выдѣленіе полное. Въ то же время наблюдается выдѣленіе большаго количества $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (Seubert und Schmidt).

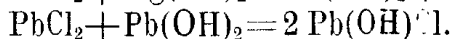
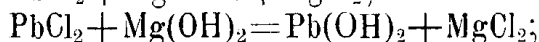
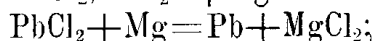
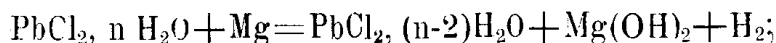
- a) $\text{AlCl}_3, n \text{H}_2\text{O} + \text{Mg} = \text{AlCl}_3, (n-2) \text{H}_2\text{O} + \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{H}_2;$
- b) $2 \text{AlCl}_3 + 3 \text{Mg}(\text{OH})_2 = 2 \text{Al}(\text{OH})_3 + 3 \text{MgCl}_2.$

Водородъ выделяется энергично (Mourmour).

Соли олова. Изъ воднаго раствора $\text{SnCl}_4 \cdot 2 \text{NH}_4\text{Cl}$ металл. Mg выдѣляетъ гидратъ оловяной кислоты (Seubert und Schmidt).



Соли свинца. Изъ воднаго раствора PbCl_2 , при обыкновенной температурѣ, металл Mg выдѣляетъ металл. Pb (Seubert und Schmidt); кромѣ того, образуется осадокъ гидроксиси магнаія и основной соли (Comaille Tommasi):

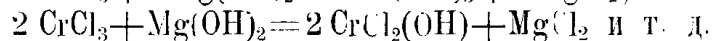
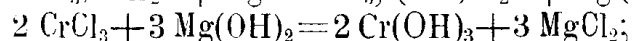
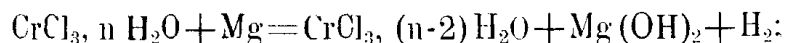


Выдѣленіе H_2 очень энергично (Comaille).

Аналогично къ металл. Mg относится и водный растворъ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Соли висмута. Изъ водныхъ растворовъ BiCl_3 и $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ при дѣйствіи металл. Mg осаждается сѣрый порошкообразный металл. Bi (Factor).

Соли хрома. Изъ воднаго раствора CrCl_3 , въ отсутствіи свободной кислоты, металл. Mg осаждаетъ весь хромъ въ видѣ гидроксиси и основной соли:



Водородъ выдѣляется энергично (Seubert und Schmidt; Roussin; Comaille).

Аналогично протекаетъ реакція съ растворами хромовыхъ квасцовъ (Seubert und Schmidt).

Соли хромовой кислоты. Двухромовокислый калий съ металл. Mg реагируетъ медленно: по Kern'у—образуя двухромовокислый магнаій и бѣдкій калий, по Factor'у же,—переходя въ K_2CrO_4 .

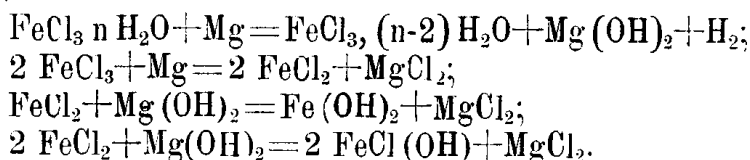
Соли марганца. Изъ водныхъ растворовъ MnCl_2 металл. Mg осаждаетъ весь Mn въ формѣ гидроксиси и основной соли. Уравненія реакціи аналогичны приведеннымъ выше для CrCl_3 (Seubert und Schmidt; Comaille; Roussen; Kern).

Аналогично реакція протекаетъ съ MnSO_4 (Tommasi).

Также реакція протекаетъ и въ присутствіи избытка $\text{NH}_4(\text{OH})$ и NH_4Cl . Въ этомъ случаѣ, однако, осажденіе не полное (Seubert und Schmidt).

Соли марганцовой кислоты. Растворъ KMnO_4 металл. магниемъ возстановляется (Factor).

Соли желѣза. Изъ раствора FeCl_3 металл. Mg при нагрѣваніи осаждаетъ Fe(OH)_2 и основную соль, безъ примѣси металл. желѣза (Tommasi):



Растворъ FeSO_4 съ Mg даетъ: H_2 , MgSO_4 и Fe(OH)_2 (Commaille; Tommasi).

Соли кобальта. Изъ растворовъ CoCl_2 металл. Mg выдѣляетъ осадокъ Co(OH)_2 , основные соли и H_2 . Въ растворѣ не остается кобальта (Tommasi).

Такъ же реакція протекаетъ въ присутствіи избытка NH_4OH и NH_4Cl . Въ этомъ случаѣ, однако, много соли кобальта остается въ растворѣ.

Аналогично къ Mg относятся водные растворы CoSO_4 (Commaille).

Соли никкеля. Изъ растворовъ NiCl_2 металл. Mg осаждаетъ смѣсь гидроксиси никкеля и основной соли.

Тоже—въ присутствіи избытка NH_4OH и NH_4Cl .

Аналогично относятся водные растворы NiSO_4 (Commaille).

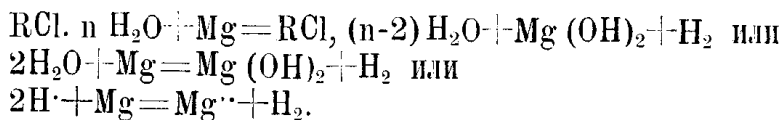
Соли платины. Изъ растворовъ PtCl_4 металл. Mg количественно осаждаетъ металл. Pt (Seubert und Schmidt).

Выдѣляется H_2 (Factor).

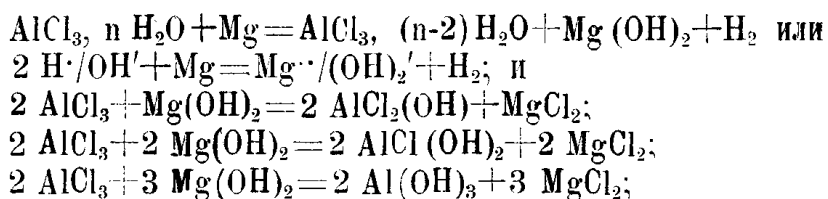
Всѣ только что описанныя реакціи металл. Mg съ водными растворами солей могутъ быть сведены къ слѣдующимъ двумъ типамъ:

1) Реакція окисленія—возстановленія протекаетъ только между металл. Mg и водой. Соль дѣйствуетъ только, какъ *катализаторъ*:

а) соль съ продуктами реакціи магнія на воду не даетъ нерастворимыхъ соединеній. Результатъ реакціи—образованіе только H_2 и Mg(OH)_2 . Напримѣръ:



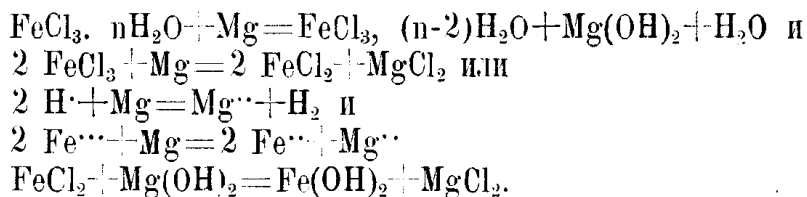
б) соль съ продуктами дѣйствія Mg на воду образуетъ нерастворимыя соединенія. Результатъ реакціи—образованіе, кромѣ H_2 и Mg(OH)_2 , еще ряда основныхъ солей и, наконецъ, гидроксиси металла соли. Напримѣръ:



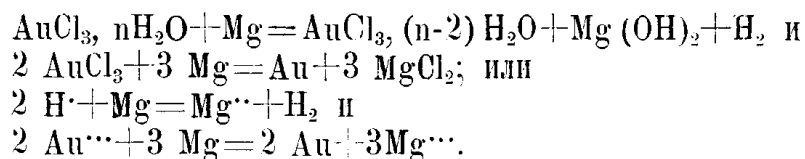
2) Въ реакціи окисленія—возстановленія участвует не только вода, но и соль, т. е. рядомъ протекають двѣ реакціи возстановленія: катиона воды—водорода и катиона соли.

Продукты обѣихъ этихъ реакцій далѣе могутъ вступать въ реакціи обмѣннаго разложенія другъ съ другомъ и съ первоначально прибавленной солью:

а) возстановленіе катиона не идетъ до металла, напр.:



б) Возстановленіе катиона соли идетъ до металла, напр.:



Вліяніе концентраціи. Вліяніе концентраціи соли—катализатора на теченіе реакціи систематически и количественно не изслѣдовано.

Нѣкоторыя отрывочныя наблюденія, повидимому, позволяютъ заключить, что скорость реакціи возстановленія катиона воды металл. магніемъ *приблизительно пропорціональна концентраціи соли катализатора.*

Эти выводы иллюстрируемъ слѣдующей таблицей, вычисленной нами по опытамъ *Kahlenberg'a.*

Опыты эти были проведены при $t^0 20^0$, съ брускомъ металл. магнія общей поверхности 1200 кв. мм. Каждый опытъ продолжался 1—2 часа.

Въ таблицѣ даны количества водорода, выдѣляющіяся въ одну минуту.

Растворы солей.	Концентрація въ граммэквивалентахъ соли въ литрѣ:		
	$1/1.$	$1/10.$	$1/100.$
Mg Cl ₂	0,35 к. см.	0, 20 к. см.	0,08 к. см.
Mg Br ₂	0,15 » »	0, 03 » »	0,04 » »
Mg SO ₄	0,22 » »	0, 03 » »	0,04 » »
Mg (NO ₃) ₂ *).	0,06 » »	0,008 » »	—
H ₂ SO ₄	—	0,9 » »	0, 1 » »
H Cl	—	1,0 » »	0, 1 » »

Предѣлъ реакціи, т. е. наибольшее количество металл. магнія, могущее прореагировать съ даннымъ растворомъ, былъ изслѣдованъ только одинъ разъ, именно, въ случаѣ катализатора—соли магнія (Lemoine).

Если прибавлять, напримѣръ, къ раствору MgCl₂ мало по малу металл. магній, то сначала выдѣляется водородъ и осаждается Mg(OH)₂. Черезъ нѣкоторое болѣе или менѣе продолжительное время реакція останавливается. Это, однако, обуславливается тѣмъ, что магній покрывается слоемъ гидроксиды или основной соли, которыя препятствуютъ доступу воды къ металлу. Дѣйствительно, профильтрованная жидкость съ новымъ количествомъ магнія реагируетъ, какъ и раньше. Предѣлъ—реакціи, т. е. максимальное количество прореагировавшаго магнія для данного раствора соли магнія, приблизительно пропорціоналенъ количеству прибавленнаго магнія—до извѣстнаго, однако, предѣла, перейдя который, количество вступающаго въ реакцію магнія уже не увеличивается.

Максимальное количество магнія, вступающее въ реакцію, значительно больше того количества, которое находится въ растворѣ, въ видѣ соли. Напр., при дѣйствіи большого избытка металл. Mg на растворъ, содержащій одинъ граммэквивалентъ соли MgCl₂ въ литрѣ, вступаетъ въ реакцію около 47 эквивалентовъ металл. магнія.

Если дѣйствовать избыткомъ магнія на растворъ соли магнія разной концентраціи, то максимальное количество вступающаго въ реакцію металл. магнія приблизительно прямо пропорціонально разбавленію раствора.

*) Реакція сопровождается восстановленіемъ NO₃' въ NO₂'.

Вліяніє катіона и аніона катализатора на теченіє реакціи систематически не изслѣдовалось. Фактический материалъ отдѣльныхъ отрывочныхъ наблюдений состоитъ въ слѣдующемъ.

При эквимолекулярныхъ растворахъ хлористыхъ солей скорость выдѣленія водорода соотвѣтствуетъ ряду: Mg^{++} , Ba^{++} , Sr^{++} , Ca^{++} , Na^{+} , K^{+} . Слѣдующая таблица, взятая изъ работъ Roberts and Brown, иллюстрируетъ это.

Инкременты объема водорода, отнесенные къ 1 часу*):

	$1/10$ KCl.	$1/10$ NaCl.	$1/10$ CaCl ₂	$1/10$ SrCl ₂ .	$1/10$ BaCl ₂ .	$1/10$ MgCl ₂ .
За 1 часъ	0,7	1,7	2,2	2,3	3,0	3,3
> 2 >	2,8	3,9	4,4	4,7	6,9	8,3
> 3 >	5,5	6,2	6,6	7,3	11,3	13,0
> 4 >	7,6	7,7	9,5	9,8	13,2	12,9
> 5 >	8,4	7,9	9,4	9,7	11,1	4,2
> 6 >	8,8	7,8	8,9	9,2	9,8	10,6
> 7 >	7,8	7,3	7,8	8,6	9,0	10,3
> 8 >	6,8	7,2	8,2	8,2	8,8

Максимальная скорость выдѣленія водорода въ болѣе крѣпкихъ растворахъ устанавливается скорѣе, чѣмъ въ болѣе слабыхъ; однако, время, нужное для окончанія реакціи, въ обоихъ случаяхъ мало разнится.

Хлористыя соединенія реагируютъ съ металл. Mg *значительно энергичнѣе*, чѣмъ сульфаты (Roberts and Brown).

Объясненія реакціи. Lemoine, изслѣдовавшій реакцію металл. Mg на воду въ присутствіи солей и констатировавшій, что соли магнія дѣйствуютъ каталитически, объясняетъ это каталитическое дѣйствіе тѣмъ, что часть соли магнія гидролизована на кислоту и гидроксидъ магнія; съ металл. магниемъ реагируетъ свободная кислота. Если катализаторомъ является $MgCl_2$, то ходъ реакціи выражается слѣдующимъ образомъ. Сначала образуется хлоридъ магнія, которая въ первый моментъ удерживается въ растворѣ, затѣмъ разрушается, осажая $Mg(OH)_2$. Образовавшійся при этомъ $MgCl_2$ дѣйствуетъ какъ находившійся въ растворѣ раньше, т. е. получается круговоротъ.

Moissan показалъ, что разложеніе воды металлическимъ магниемъ происходитъ и въ случаѣ присутствія въ водѣ растворенныхъ солей, такихъ

*) Растворы содержали $1/10$ граммолекулы соли катализатора въ литрѣ. Лента магнія была длиною 33 см. опытъ продолжался 8 часовъ при обыкновенной температурѣ.

какъ NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Na_2CO_3 , Na_2HPO_4 , $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, KCl , BaCl_2 , CaCl_2 , SrCl_2 , т. е. солей совсѣмъ не гидролизованныхъ или же гидролизованныхъ съ образованіемъ щелочи. Онъ находитъ объясненія Lemoine'a къ этимъ случаямъ непримѣнимымъ. По его мнѣнію вѣроятнѣе, что прибавленныя соли (главнымъ образомъ, амміачныя) способны растворять окись магнія, вслѣдствіе чего становится невозможнымъ осѣданіе на поверхности магнія слоя гидроокиси, защищающей металлъ отъ дальнѣйшаго дѣйствія воды.

Это объясненіи, продолжаетъ онъ далѣе, не можетъ быть примѣнено, однако къ случаямъ дѣйствія металла Mg на растворы солей тяжелыхъ металловъ, «когда вмѣстѣ съ выдѣленіемъ тяжелаго металла всегда замѣчается *сильное выдѣленіе водорода*, происходящее, очевидно, отъ вторичнаго дѣйствія Mg на воду—растворитель. Въ этомъ случаѣ довольно трудно дать объясненіе явленія, такъ какъ мало вѣроятно, чтобы соли Pb или Sn способствовали растворенію гидроокиси магнія».

Comaille объясняетъ дѣйствіе металла Mg на соли его большой электромоторной силой. Вначалѣ на магній осаждается, хотя бы въ ничтожномъ количествѣ, металлъ соли—образуется гальваническая пара, которой и разлагается вода раствора.

Kahlenberg указываетъ на то, что объясненіе Lemoine'a еще можетъ быть принято для растворовъ солей тяжелыхъ металловъ, но для растворовъ солей Mg, Ca, Ba, Sr, K, Na, Li оно непримѣнимо, такъ какъ, во первыхъ, ихъ водные растворы не содержатъ свободной кислоты, а во вторыхъ, потому, что реакція идетъ, если растворы сдѣлать слабо щелочными. Кромѣ того, объясненія Lemoine'a не уясняютъ, почему выдѣленіе водорода въ растворѣ MgCl_2 идетъ сильнѣе, чѣмъ въ растворахъ CaCl_2 , BaCl_2 , SrCl_2 и что дѣйствіе металла Mg—на растворы KCl и NaCl очень сильно и, именно, на растворы KCl сильнѣе, чѣмъ на растворы NaCl.

По мнѣнію Kahlenberg'a непримѣнимо и объясненіе Mougaouг'a, такъ какъ оно стоитъ въ противорѣчій съ тѣмъ обстоятельствомъ, что въ противоположность металлическому магнію амальгама магнія дѣйствуетъ чрезвычайно энергично, какъ на растворы NH_4F такъ и на растворы KOH и NaOH съ выдѣленіемъ водорода и образованіемъ $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Kahlenberg смотритъ на растворы какъ на сложныя комплексы раствореннаго тѣла съ растворителемъ. Только такая точка зрѣнія объясняетъ по его мнѣнію, почему дѣйствіе Mg на растворы солей зависитъ отъ природы соли, а также и то что степень дѣйствія металла Mg на растворы и разность потенциаловъ между магніемъ и растворомъ идутъ параллельно.

По поводу попытокъ объясненія дѣйствія металл. Mg на растворы образованіемъ гальванической пары Clowes und Coven указываютъ, что приготовленная ими Cu—Mg пара разлагаетъ чистую воду очень медленно.

Вышеприведенный обзоръ заключаетъ въ себѣ весь матеріалъ по вопросу о дѣйствіи металлическаго Mg на водные растворы солей, какой намъ удалось разыскать въ литературѣ. По поводу этого матеріала считаемъ нужнымъ отмѣтить слѣдующее.

Большинство работъ сдѣлано давно и носить отрывочный характеръ отдѣльныхъ наблюденій. Только сравнительно немногія позднѣйшія работы имѣютъ цѣлью изслѣдованіе самой реакціи; остальные преслѣдуютъ стехіометрическую задачу—выясненіе уравненія реакціи въ случаѣ различныхъ солей.

Вопросъ, почему присутствіе солей облегчаетъ реакцію перехода магнія въ состояніе іона, нужно считать открытымъ.

Объясненія, предложенныя Lemoine'омъ и Mougaouг'омъ, просты и понятны, но приняты могутъ быть лишь для частныхъ случаевъ. Объясненія Kahlenberg'a даны въ слишкомъ общей формѣ, ничѣмъ не подтверждены и могутъ быть приняты лишь какъ констатированіе факта.

Г л а в а II.

Дѣйствіе металл. магнія на кристаллогидраты солей.

Постановка опытовъ. Отвѣшенное количество возможно лучше измельченнаго кристаллогидрата смѣшивалось путемъ растиранія въ ступкѣ съ порошкомъ магнія. Смѣсь помѣщалась въ колбочку, закрывавшуюся каучуковой пробкой, черезъ которую проходила небольшая стеклянная трубка. Каучукъ соединялъ трубку съ Вульфовой стеклянкой, игравшей роль газометра. Количество выдѣливаемаго водорода измѣрялось объемомъ воды, вытекшей изъ Вульфовой стеклянки. Въ тѣхъ случаяхъ, когда реакція наступала уже при смѣшиваніи или растираніи въ ступкѣ, порошокъ соли и магнія помѣщались въ колбу одинъ за другимъ, колба закрывалась пробкой, соединялась съ газометромъ, и смѣшиваніе производилось затѣмъ встряхиваніемъ колбочки.

Нагрѣваніе производилось: до 100°—въ водяной банѣ, выше 100°—въ воздушной асбестовой банѣ.

Температура начала реакціи отмѣчалась. Начало реакціи выражалось чаще всего толчкомъ (внезапное выдѣленіе водорода) иногда настолько сильнымъ, что каучукъ соединявшій колбу съ Вульфовой стеклянкой срывался, или колба разрывалась. Въ другихъ случаяхъ начало реакціи можно было замѣтить по рѣзкому измѣненію скорости вытекания воды. Часто, однако, начало реакціи трудно было отмѣтить—выдѣленіе газа происходило медленно и равномерно все время въ продолженіе опыта.

Количество выдѣливагося газа не приводилось къ какой либо определенной температурѣ и давленію. Принималось, что водородъ всегда былъ измѣренъ при температурѣ 20° и 750 мм. давленія. Поправки на влажность не вводилось.

Полнота реакціи между твердыми тѣлами зависитъ отъ совершенства смѣшенія, и даже при самомъ тщательномъ смѣшиваніи, при повтореніи опыта, получаются разницы, далеко превышающія ошибки вследствие неприведенія объема газа къ одной и той же нормѣ.

По той же причинѣ всѣ навѣски сдѣланы съ точностью 0,02 гр.

Такимъ образомъ, полученныя численныя величины по самой природѣ произведенныхъ опытовъ имѣютъ лишь сравнительное значеніе и могутъ служить только для определенія ряда.

Матеріалы. Мы употребляли по возможности наилучше очищенные матеріалы: отъ Kahlbaum'a—съ мѣткой „Kahlbaum“, отъ Merk'a—изъ группы „garantirt reine Reagentien“. Металлическій магній былъ полученъ отъ Кальбаума. Для опытовъ употреблялись два сорта: „Pulver“—болѣе круглыя зерна и „Staubfein“ въ видѣ пыли.

Съ обоими сортами реакціи протекали въ общемъ одинаково. Съ магниемъ въ видѣ пыли, вследствие возможности лучшаго смѣшенія, полнота реакціи была всегда больше.

Опытныя данныя. *Соли натрія.*



Навѣски: соли—1,43 грм., магнія—1 грм. Вспышки нѣтъ. Медленно выдѣлилось 32 к. см. водорода. При нагреваніи до 200° выдѣлилось еще 10 к. см.

Изъ 10 молекулъ кристаллизаціонной воды молекулы соли вступило въ реакцію: до 100°—0,530 мол. или 5,30%/о; всего—0,695 или 6,95%/о.



Навѣски: соли—1,43 грм., магнія—1,2 грм. При нагреваніи до 180° вспышки или толчка не было. Медленно выдѣлилось водорода: до 100°—27 к. см., до 180°—всего 40 к. см.

Изъ 10 молекулъ кристаллизационной воды молекулы соли вступило въ реакцію: до 100° —0,447 мол. или 4,47%, до 180° всего—0,662 мол. или 6,62%.

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + 10\text{Mg}$ (пыль).

1. Навѣски тѣ же. При нагреваніи до 100° водородъ выдѣлялся медленно, толчка не было. Продуктъ реакціи—спекшаяся масса, темнаго цвѣта. Водорода собрано 88 к. см.

Вступило въ реакцію кристаллизационной воды: 1,457 мол. или 14,57%.

2. Навѣски тѣ же. Условія реакціи тѣ же. Водорода собрано 110 к. см.

Вступило въ реакцію кристаллизационной воды: до 100° —1,821 мол. или 18,21%.

$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + 7\text{Mg}$.

Навѣски: соли—3,58 грм., магнезія—1,68 грм. При нагреваніи вспышки нѣтъ; до 100° равномерно выдѣлилось 15 к. см. водорода; при нагреваніи до 200° выдѣлилось еще 52 к. см.

Вступило въ реакцію кристаллизационной воды: до 100° —0,124 мол. или 1,03%; всего—0,557 мол. или 4,64%.

$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + 12\text{Mg}$ (пыль).

Навѣски: соли—1,8 грм., магнезія—1,4 грм. До 100° выдѣлилось водорода 140 к. см. Стѣнки покрыты каплями и потеками воды. Продуктъ реакціи—сѣрая спекшаяся масса.

Вступило въ реакцію кристаллизационной воды: 2,32 мол. или 19,32%.

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + 6\text{Mg}$.

Навѣски: соли—3,82 грм., магнезія—1,4 грм. Начало выдѣленія водорода около 75° ; до 100° равномерно выдѣлилось 20 к. см. водорода; до 200° —еще 20 к. см. Вспышки нѣтъ.

Вступило въ реакцію кристаллизационной воды: до 100° —0,165 мол. или 1,65%; всего—0,331 мол. или 3,31%.

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + 6\text{Mg}$.

Навѣски: соли—3,22 грм., магнезія—1,44 грм. При нагреваніи вспышки нѣтъ; начало выдѣленія водорода около 70° ; до 100° выдѣлилось водорода—32 к. см., до 190° —еще 12 к. см.

Вступило въ реакцію кристаллизационной воды: до 100° —0,26 мол. или 2,65%; до 190° —0,364 мол. или 3,64%.

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + 10\text{Mg}$.

Навѣски: соли—3,22 грм., магнія—2,4 грм. При нагрѣваніи до 100° выдѣлилось водорода 134 к. см. Реакція началась при 50° и шла равномерно.

Вступило въ реакцію кристаллизационной воды: 1,11 мол. или 11,1 0 /о.

$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Mg}$.

Навѣски: соли—2,97 грм., магнія—0,5 грм. При нагрѣваніи до 100° выдѣлилось водорода 4 к. см., до 200° —еще 18 к. см. Вспышки нѣтъ. Внешній видъ безъ измѣненій.

Прореагировало кристаллизационной воды: до 100° —0,033 мол. или 1,66 0 /о; до 200° —всего 0,18 мол. или 9,10 0 /о.

$\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Mg}$.

Навѣски: соли—2,76 грм., магнія—0,5 грм. При нагрѣваніи до 100° выдѣлилось водорода 159 к. см.; до 200° —еще 23 к. см. При 45° смѣсь вспучилась и началось выдѣленіе газа.

Вступило въ реакцію кристаллизационной воды (если считать, что въ реакцію вступила только кристаллизационная вода): до 100° —0,66 мол. или 66 0 /о; до 200° —всего 0,75 мол. или 75 0 /о.

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 3\text{Mg}$.

Навѣски: соли—2,48 грм., магнія—0,7 грм. При нагрѣваніи до 100° выдѣлилось водорода 12 к. см.; до 195° —еще 8 к. см., Вспышки нѣтъ.

Вступило въ реакцію кристаллизационной воды при нагрѣваніи до 100° : 0,099 мол. или 1,99 0 /о; при нагрѣваніи до 190° —0,166 мол. или 3,31 0 /о.

$\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 4\text{Mg}$.

Навѣски: соли—2,5 грм., магнія—1 грм. При нагрѣваніи до 100° выдѣлилось газа 20 к. см.; При нагрѣваніи до 195° —еще 20 0 к. см. Вспучиванія и вспышки нѣтъ.

Вступило въ реакцію кристаллизационной воды при нагрѣваніи до 100° : 0,166 мол. или 2,36 0 /о; при нагрѣваніи до 195° —всего 0,331 мол. или 4,73 0 /о.

$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{Mg}$.

Навѣски: соли—2,8 грм., магнія 1 грм. При нагрѣваніи до 100° выдѣлилось водорода 25 к. см.; до 200° —еще 38 к. см. Смѣсь вспучилась, при нагрѣваніи до 200° кипѣла.

Вступило въ реакцію кристаллизационной воды: до 100° —0,103 мол. или 3,45 0 /о; до 200° всего—0,261 мол. или 8,69 0 /о.

$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{Mg}$.

Навѣски: соли—2,8 гр., магнезія—1,4 гр. Замѣтной реакціи нѣтъ. Медленное выдѣленіе водорода. До 100° собрано 30 куб. см.

Вступило въ реакцію кристаллизаціонной воды: 0,124 мол. или 4,14%.

$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{Mg}$ (пыль).

Навѣски тѣ же. Медленное выдѣленіе водорода около 75°. Всего при нагреваніи до 100° собрано 74 куб. см.

Вступило въ реакцію до 100°—0,31 мол. кристаллизаціонной воды или 10,21%.

Соли калия.

$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{Mg}$.

Навѣски: соли—4,2 гр., магнезія 0,5 гр. При нагреваніи до 100° выдѣлилось водорода 4 куб. см., до 200°—еще 3 куб. см. Внѣшній видъ смѣси не измѣнился.

Реакція не идетъ.

Соли кальція.

$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{Mg}$.

Навѣски: соли—2,19 гр., магнезія—0,72 гр. При нагреваніи до 90° смѣсь плавится, но газа не выдѣляется. При нагреваніи до 210° постепенно выдѣлилось 90 куб. см. газа.

Вступило въ реакцію кристаллизаціонной воды: до 100°—0 мол. или 0%; при нагреваніи до 200°—0,745 мол. или 12,42%.

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 1\frac{1}{2}\text{Mg}$.

Навѣски: соли—2,44 гр., магнезія 0,7 гр. При нагреваніи до 190° выдѣлилось 4 куб. см. газа. Внѣшній видъ смѣси безъ измѣненія.

Реакція не пошла.

Соли стронція.

$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{Mg}$.

Навѣски: соли—2,66 гр., магнезія—0,72 гр. При нагреваніи до 100° реакціи нѣтъ; при нагреваніи до 170° выдѣлилось 95 куб. см. газа, вѣроятно, изъ выдѣлившейся отъ нагреванія, конденсировавшейся на стѣнкахъ и обратно стекавшей въ колбу воды.

Вступило въ реакцію кристаллизаціонной воды: до 100°—0 мол. или 0%; при нагреваніи до 210°—0,786 мол. или 13,11%.

$\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{Mg}$.

Навѣски: соли—3,55 гр., магнезія 0,7 гр. При нагреваніи до 100° выдѣлилось 16 куб. см. водорода; при нагреваніи до 200° выдѣлилось еще 68 куб. см. При 200° смѣсь сплавилась и вспучилась.

Вступило въ реакцію кристаллизаціонной воды: до 100°—0,132 мол. или 2,22%; до 200° всего 0,695 мол. или 11,59%.

Соли барія.

BaCl₂. 2H₂O + Mg.

Навѣски: соли—2,44 гр., магнія 0,24 гр. При нагрѣваніи до 90° реакціи не послѣдовало; при нагрѣваніи до 170° реакціи не замѣтно. Газа выдѣлилось 5 куб. см.

Реакція не идетъ.

BaCl₂. 2H₂O + 2Mg (пыль).

Навѣски: соли—4,8 гр., магнія—1 гр. При нагрѣваніи до 100° газу не выдѣлилось.

Реакція не пошла.

BaI₂. 2H₂O + 3Mg (пыль).

Навѣски: соли—4,27 гр., магнія—0,5 гр. Реакціи не замѣтно. При нагрѣваніи до 100° выдѣлилось—2 куб. см.; до 165° еще—9 куб. см.

Вступило въ реакцію кристаллизаціонной воды: до 100°—0 мол. или 0%/о; до 165°—0,091 мол. или 4,55%/о.

Ba(OH)₂. 8H₂O + 5Mg.

Навѣски: соли—3,15 гр., магнія—0,24 гр. При нагрѣваніи до 100° выдѣлилось газа 44 куб. см.; при нагрѣваніи до 200°—еще 9 куб. см. При 70° начинается вспучиваніе смѣси.

Въ реакцію вступило кристаллизаціонной воды (принявъ, что въ реакцію вступаетъ кристаллизаціонная вода): до 100°—0,36 мол. или 4,55%/о; до 200°—всего 0,439 мол. или 5,48%/о.

BaO₂. 8H₂O + 5Mg.

Навѣски: соли—1,6 гр., магнія—0,6 гр. При нагрѣваніи до 200° реакціи не замѣтно. Газа выдѣлилось всего около 6 куб. см. Внѣшній видъ смѣси безъ измѣненія.

Реакція не идетъ.

Соли магнія.

MgCl₂. 6H₂O + 3Mg.

Навѣски: соли—2,03 гр., магнія 0,72 гр. При нагрѣваніи до 100° реакціи не замѣтно. Довольно быстро начинается выдѣляться водородъ при 150°, при чемъ смѣсь вспучивается и становится сѣрой. Выдѣлилось водорода 86 куб. см.

Вступило въ реакцію кристаллизаціонной воды: до 100°—0 мол. или 0%/о; выше 150°—0,712 мол. или 11,87%/о.

MgCl₂. NH₄Cl. 6H₂O + 4Mg.

Навѣски: соли—2,53 гр., магнія 1 гр. При нагрѣваніи до 200° незамѣтно выдѣленія газа. Внѣшній видъ смѣси безъ измѣненія.

Реакція не идетъ.

MgCl₂. NH₄Cl. 6H₂O + 7Mg (пыль).

Навѣски: соли—2,53 гр., магнія—1,7 гр. До 100° реакція не пошла; стѣнки мокры вслѣдствіе выдѣлившейся воды. Смѣсь—подвижной порошокъ. Газа выдѣлилось 8 куб. см.

Вступило въ реакцію кристаллизаціонной воды: 0,066 мол. или 1,10%/о.

MgBr₂. 6H₂O+3Mg.

Навѣски: соли—2,92 гр., магнія—0,7 гр. При нагрѣваніи до 100° выдѣлилось водорода 22 куб. см.; до 150°—еще 52 куб. см.

Вступило въ реакцію кристаллизационной воды: до 100°—0,182 мол. или 3,03⁰/о; до 150°—всего 0,613 мол. или 10,21⁰/о.

MgSO₄. 7H₂O+4Mg.

Навѣски: соли—2,46 гр., магнія 1 гр. При нагрѣваніи до 100° медленно выдѣлилось 26 куб. см. При нагрѣваніи до 200° (около 160° замѣтно быстрое повышение скорости выдѣленія водорода) выдѣлилось еще 35 куб. см.

Вступило въ реакцію кристаллизационной воды: до 100°—0,215 мол. или 3,07⁰/о; до 200°—всего 0,505 мол. или 7,21⁰/о.

MgSO₄. 7H₂O+7Mg (пыль).

Навѣски: соли—2,46 гр., 1,7 гр. При нагрѣваніи до 100° выдѣлилось водорода 71 куб. см. Реакція пошла около 70°; посрединѣ смѣсь немного вспучилась.

Вступило въ реакцію кристаллизационной воды: до 100°—0,58711 мол. или 8,40⁰/о.

Соли цинка.

ZnSO₄. 7H₂O+4Mg.

Навѣски: соли—2,87 гр., магнія 1 гр. При нагрѣваніи до 100° выдѣлилось водорода—157 куб. см. При нагрѣваніи до 200°—еще 40 куб. см. Началась реакція толчкомъ при 60°, вспучиваніе смѣси.

Вступило въ реакцію кристаллизационной воды: до 100°—1,300 мол. или 18,57⁰/о; до 200°—всего 1,631 мол. или 23,3⁰/о.

ZnSO₄. 7H₂O+7Mg (пыль).

Навѣски: соли 2,87 гр., магнія—1,7 гр. Быстрое выдѣленіе водорода началось при 80°, при чемъ смѣсь вспучилась. Толчка не было. По окончаніи реакціи внѣшній видъ—темносѣрая, спекшаяся масса. На стѣнкахъ много воды. До 100° водорода выдѣлилось 100 куб. см.

Вступило въ реакцію кристаллизационной воды: 0,829 мол. или 11,83⁰/о.

ZnCO₃. H₂O+Mg.

Навѣски: соли—2,87 гр., магнія—0,5 гр. При нагрѣваніи до 195° выдѣлилось 8 куб. см. водорода. Внѣшній видъ смѣси безъ измѣненія.

Вступило въ реакцію кристаллизационной воды: до 195°—0,033116 мол. или 3,31⁰/о.

Соли кадмія.

3CdSO₄. 8H₂O+4Mg.

Навѣски: соли 3,84 гр., магнія—1 гр. При нагрѣваніи до 100° выдѣлилось водорода 16 куб. см.; до 200°—еще 14 куб. см. Внѣшній видъ смѣси не измѣнился.

Вступило въ реакцію кристаллизационной воды: до 100°—0,265 мол. или 3,31⁰/о; до 200°—всего 0,496 мол. или 6,21⁰/о.

CdCl₂. 2H₂O + Mg.

Навѣски: соли—2,19 гр., магнія—0,24. Энергичная реакція происходитъ уже при перемѣшиваніи. 2-й опытъ: навѣски: соли—2,19 гр., магнія—0,48 гр. Реакція идетъ такъ же, какъ въ предыдущемъ случаѣ.

Кристаллизационная вода вступаетъ въ реакцію при простомъ растираніи смѣси.

Соли мѣди.

Cu(C₂H₃O)₂. H₂O + Mg.

Навѣски: соли—1,99 гр., магнія—0,24 гр. Ниже 100° реакція не идетъ. Около 120° начинается выдѣленіе водорода; по краямъ смѣсь побурѣла. Вода каплями конденсируется на стѣнкахъ колбочки.

Реакція не идетъ.

CuCl₂. 2H₂O + Mg.

Навѣски: соли—1,70 гр., магнія—0,25 гр. Реакція идетъ при обыкновенной температурѣ: за сутки выдѣлилось 14,5 куб. см. водорода, за двое сутокъ—22,5 куб. см.

Кристаллизационная вода вступаетъ въ реакцію при обыкновенной температурѣ.

CuCl₂. 2H₂O + Mg.

Навѣски: соли—1,70 гр., магнія—0,25 гр. Реакція идетъ толчкомъ около 75°. Масса стала бурого цвѣта и вспучилась. До 100° водорода выдѣлилось 14 куб. см., до 170°—еще 6 куб. см.

Повтореніе опыта съ магниевой пылью дало приблизительно тѣ же результаты, т. е. реакція идетъ крайне энергично; газа выдѣляется мало.

Кристаллизационной воды вступило въ реакцію: 0,116 мол. или 5,80%.

CuCl₂. 2KCl. 2H₂O + 2Mg.

Навѣски: соли—3,2 гр., магнія—0,25 гр. Реакція началась при 70°. Смѣсь приняла бурый цвѣтъ. Водорода выдѣлялось: до 100°—65 куб. см., до 200°—171 куб. см.

Вступило въ реакцію кристаллизационной воды: 0,538 мол. или 26,9%.

Cu(NO₃)₂. 6H₂O + 3Mg.

Навѣски: соли—1,45 гр., магнія—0,36 гр. Реакція пошла энергично при растираніи. При второмъ опытѣ реакція пошла при взбалтываніи въ колбочкѣ; выдѣлились бурые пары окисловъ азота.

Реакція наступаетъ при встряхиваніи порошковъ соли и магнія.

CuSO₄. 5H₂O + 4Mg (пыль).

Навѣски: соли—1,24 гр., магнія—0,5 гр. При нагреваніи до 100°—водорода собрано 3 куб. см.; до 175°—еще 14 куб. см. Замѣтной реакціи нѣтъ.

Кристаллизационная вода не вступаетъ въ реакцію при температурѣ до 100°. До 175° вступило въ реакцію—0,281 мол. или 5,63%.

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 2\text{Mg}$.

Навѣски: соли—1,24 гр., магнія 0,24 гр. Замѣтной реакціи нѣтъ. Стѣнки колбочки покрыты каплями воды, которая, стекая на смѣсь, вызываетъ въ мѣстахъ соприкосновенія съ магниемъ реакцію. До 100° собрано водорода—14 куб. см.; до 150°—еще 3 куб. см.

До 100° кристаллизационная вода въ реакцію не вступаетъ.

$\text{CuSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 4\text{Mg}$.

Навѣски: соли—2 гр., магнія—0,5 гр. По внѣшнему виду реакціи не замѣтно. При температурѣ до 100° водорода выдѣлилось 3 куб. см.; до 190°—еще 20 куб. см.

При температурѣ ниже 100° кристаллизационная вода въ реакцію не вступаетъ.

Соли алюминія.

$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O} + 13\text{Mg}$.

Навѣски: соли—3,16 гр., магнія—1,5 гр. Реакція пошла энергично при температурѣ 80°—83°. До 100° выдѣлилось водорода 145 куб. см.; до 200°—еще 23 куб. см.

Вступило въ реакцію кристаллизационной воды: до 100°—3,61 мол. или 15,00%; до 200°—всего 4,173 мол. или 17,39%.

$\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + 6\text{Mg}$.

Навѣски: соли—1,12 гр., магнія—0,38 гр. По внѣшнему виду реакціи не замѣтно. При нагреваніи до 100° выдѣлилось водорода 20 куб. см.

Вступаетъ въ реакцію кристаллизационной воды до 100°—очень мало.

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O} + 10\text{Mg}$.

Навѣски: соли—3,33 гр., магнія—1,2 гр. Вспучиваніе началось при 160°. При нагреваніи до 200° выдѣлилось водорода 70 куб. см.

Кристаллизационной воды вступило въ реакцію: до 100°—0, до 200°—всего 1,16 мол. или 6,44%.

$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{Mg}$ (пыль).

Навѣски: соли—1,20 гр., магнія—0,36 гр. Реакціи не замѣтно. До 100° выдѣлилось водорода 6 куб. см., до 175°—еще 18 куб. см.

Кристаллизационной воды вступило въ реакцію: до 100°—0,099 мол. или 1,66%; до 175°—всего 0,397 мол. или 6,62%.

Соли олова.

$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}$.

Энергичная реакція происходитъ при прикосновеніи соли съ магниемъ.

$\text{SnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}$.

Навѣски: соли—3,14 гр., магнія—0,24 гр. Реакція начинается при 50°. Выдѣлилось водорода 30 куб. см.

Кристаллизационной воды вступили въ реакцію: 0,248 мол. или 8,28%.

Соли свинца.

Pb(C₂H₃O₂)₂. 3H₂O + Mg.

Навѣски: соли—3,79 гр., магнія—0,24 гр. Реакція началась при 46°. Масса вспучилась и почернѣла. Выдѣлилось водорода около 16 куб. см.

Принявъ, что выдѣлившійся газъ—водородъ, въ реакцію вступило кристаллизационной воды: 0,132 мол. или 4,42%.

Соли хрома.

CrCl₃. 6H₂O + 3Mg.

Навѣски: соли—2,64 гр., магнія—0,63 гр. Реакція пошла при 80°. Вся масса смѣси вспучилась. При температурахъ до 100° водорода выдѣлилось 153 куб. см.

Вступило въ реакцію кристаллизационной воды: 1,267 мол. или 21,11%.

CrCl₃. 6H₂O + Mg.

Навѣски: соли—2,64 гр., магнія—0,22 гр. Начало реакціи 78°; масса вспучивается; реакція протекаетъ спокойно. До 100° выдѣлилось водорода 97 куб. см.

Вступило въ реакцію кристаллизационной воды: 0,803 мол. или 13,4%.

CrCl₃. 6H₂O + 5Mg.

Навѣски: соли—2,64 гр., магнія—0,9 гр. Реакція началась при 79°; масса вспучилась; реакція прошла спокойно. При температурѣ до 100°; выдѣлилось 141 куб. см. водорода.

Вступило въ реакцію кристаллизационной воды: 1,167 мол. или 19,46%.

K₂SO₄. Cr₂(SO₄)₃. 24H₂O + 13Mg.

Навѣски: соли—2,50 гр., магнія—0,6 гр. При 60°—65° наступаетъ сильное вспучиваніе. При температурѣ до 100° выдѣлилось водорода 98 куб. см.; до 200°—еще 16 куб. см.

Вступило въ реакцію кристаллизационной воды: до 100°—3,245 мол. или 13,52%; до 200°—3,775 мол. или 15,73%.

Соли марганца.

MnCl₂. 4H₂O + Mg.

Навѣски: соли—1,98 гр., магнія—0,24 гр. Реакція началась при температурѣ 35°—37°. При температурахъ до 100° выдѣлилось водорода 155 куб. см.

Вступило въ реакцію кристаллизационной воды: 1,01 мол. или 25,25%.

MnCl₂. 4H₂O + 3Mg.

Навѣски: соли—1,98 гр., магнія—0,72 гр. Реакція началась при 34°; прошла живо, но безъ толчка. До 100° выдѣлилось водорода 155 куб. см.

Вступило въ реакцію кристаллизационной воды: 1,283245 мол. или 32,08%.

MnCl₂. 4H₂O + 5Mg.

Навѣски: соли—1,98 гр., магнія—1,21 гр. Реакція прошла при 35°—37°. До 100° выдѣлилось водорода 216 куб. см.

Вступило въ реакцію кристаллизационной воды: 1,7883 мол. или 44,71%.

MnSO₄. 7H₂O + 4Mg.

Навѣски: соли—2,77 гр., магнія—1 гр. По внѣшнему виду реакціи незамѣтно. До 100° выдѣлилось водорода 86 куб. см.; до 200°—еще 18 куб. см.

Вступило въ реакцію кристаллизационной воды: до 100°—0,711 мол. или 10,16%; до 200°—всего 0,861 мол. или 12,3%.

Соли желѣза.

FeCl₃. 6H₂O + Mg.

Навѣски: соли—2 гр., магнія—0,18 гр. Энергичная реакція происходитъ уже при смѣшиваніи.

Кристаллизационная вода вступила въ реакцію при обыкновенной температурѣ.

FeCl₃. 6H₂O + 4Mg.

Навѣски: соли—2,63 гр., магнія—0,71 гр. Энергичная реакція произошла при прикосновеніи порошка магнія съ солью; соль при этомъ отчасти расплылась; смѣшать хорошо оба вещества не удалось; водорода выдѣлилось 80 куб. см.

Кристаллизационной воды вступило въ реакцію: 0,662 мол. или 11,04% (Реакція протекла неполно, вслѣдствіе невозможности смѣшать).

FeCl₂. 4H₂O + Mg.

Навѣски: соли—2 гр., магнія—0,24 гр. Реакція наступаетъ при растираніи. Смѣшеніе произведено встряхиваніемъ въ колбочкѣ; реакція наступила при 45°. Водорода собрано 90 куб. см.

Кристаллизационной воды прореагировало: 0,745 мол. или 18,63%.

FeCl₂. 4H₂O + 3Mg.

Навѣски: соли—2 гр., магнія—0,72 гр. Смѣшеніе произведено встряхиваніемъ; реакція наступила при 37°. Собрано водорода 132 куб. см.

Кристаллизационной воды вступило въ реакцію: 1,093 мол. или 27,32%.

FeCl₂. 4H₂O + 2Mg.

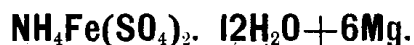
Навѣски: соли—2 гр., магнія—0,48 гр. Реакція наступила при 40°. Выдѣлилось водорода 138 куб. см.

Кристаллизационной воды вступило въ реакцію: 1,143 мол. или 28,56%.

FeSO₄. 7H₂O + 3Mg.

Навѣски: соли—2,78 гр., магнія—0,72 гр. Реакціи незамѣтно при нагреваніи до 150°. Водорода, вѣроятно, вслѣдствіе того, что смѣсь смачивалась конденсировавшимся на стѣнкахъ и стекавшими на смѣсь каплями кристаллизационной воды, выдѣлилось 38 куб. см.

Кристаллизационная вода не вступает въ реакцію при температурѣ ниже 100° .



Навѣски: соли—1,2 гр., магнія—0,38 гр. Смѣсь прореагировала при смѣшеніи въ ступкѣ; прореагировавшая масса чернаго цвѣта; слышенъ запахъ амміака



Навѣски: соли—3,92 гр., магнія—1 гр. При нагрѣваніи до 100° смѣсь побурѣла; водорода выдѣлилось 24 куб. см. При нагрѣваніи до 200° смѣсь стала сѣрой—водорода выдѣлилось еще 35 куб. см.

Кристаллизационной воды вступило въ реакцію: до 100° —0,198 мол. или $3,31\%$; до 200° —0,488 мол. или $8,14\%$.

Соли никкеля.



Навѣски: соли—1,18 гр., магнія—0,31 гр. Реакція начинается при 30° — 40° . При температурѣ до 100° выдѣлилось водорода 81 куб. см.

Вступило въ реакцію кристаллизационной воды: 1,341 мол. или $22,35\%$.



Первый опытъ. Навѣски: соли—1,18 гр., магнія—0,48 гр. Такъ какъ при растираніи смѣси наступаетъ реакція, смѣшиваніе произведено встряхиваньемъ. Реакція началась при 37° — 38° . При температурѣ до 100° выдѣлилось водорода 117 куб. см.

Вступило въ реакцію кристаллизационной воды: 1,937 мол. или $32,29\%$.

Второй опытъ. Опытъ повторенъ съ тѣми же количествами. Прошелъ онъ такъ же, какъ и предыдущій. Водорода выдѣлилось 128 куб. см.

Вступило въ реакцію кристаллизационной воды: 2,119 мол. или $35,32\%$.



Первый опытъ. Навѣски: соли—1,18 гр., магнія—0,68 гр. Смѣсь приготовлена встряхиваніемъ порошокъ соли и магнія. Реакція пошла при температурѣ 36° — 38° . Собрано водорода 120 куб. см.

Вступило въ реакцію кристаллизационной воды: 1,987 мол. или $33,12\%$.

Второй опытъ. Опытъ повторенъ съ тѣми же количествами. Прошелъ, какъ и предыдущій. Газа выдѣлилось при температурѣ до 100° —137 куб. см.

Вступило въ реакцію кристаллизационной воды: 2,268 мол. или $37,81\%$.



Навѣски: соли—1,18 гр., магнія—0,68 гр. Приборъ со смѣсью оставленъ стоять при обыкновенной температурѣ. Выдѣлилось 60 куб. см. водорода.

Вступило въ реакцію кристаллизационной воды: 0,993 мол. или $16,56\%$.

NiSO₄. 7H₂O+4Mg.

Навѣски: соли—2,8 гр., магнія 1 гр. При нагрѣваніи до 100° реакція замѣтно не пошла. Водорода выдѣлилось 14 куб. см. При нагрѣваніи до 200° выдѣлилось водорода еще 18 куб. см.

Кристаллизационной воды вступило въ реакцію: до 100°—0,116 мол. или 1,66%.

NH₄Cl. NiCl₂. 6H₂O+3Mg.

Навѣски: соли—1,45 гр., магнія—0,36 гр. Реакція пошла около 50°. Выдѣлилось водорода до 100°—69 куб. см; до 175°—еще 5 куб. см.

Кристаллизационной воды вступило въ реакцію: до 100°—1,142 мол. или 19,04%.

NH₄Cl. NiCl₂. 6H₂O+7Mg (пыль).

Навѣски: соли—2,9 гр., магнія—1,7 гр. Реакція пошла ниже 60°. Водорода выдѣлилось 132 куб. см. Внутри колбочка покрыта каплями конденсировавшейся воды.

Вступило въ реакцію кристаллизационной воды: 1,093 мол. или 18,21%.

Соли кобальта.

CoCl₂. 6H₂O+Mg.

Навѣски: соли—2,38 гр., магнія—0,21 гр. Начало реакціи около 35°. Реакція идетъ съ сильнымъ разогрѣваніемъ. Вся масса синѣетъ и кипитъ. До 100° выдѣлилось водорода 64 куб. см.

Вступило въ реакцію кристаллизационной воды: 0,530 мол. или 8,86%.

CoCl₂. 6H₂O+3Mg.

Навѣски: соли—1,19 гр., магнія—0,3 гр. Реакція пошла толчкомъ при 25°—30°. При температурахъ до 100° водорода собрано 142 куб. см.

Кристаллизационной воды вступило въ реакцію: 2,351 мол. или 39,19%.

CoCl₂. 6H₂O+7Mg.

Навѣски: соли—0,59 гр., магнія—0,35 гр. Около 30° очень сильная реакція толчкомъ (въ четырехъ опытахъ, гдѣ были взяты большія количества, былъ сорванъ каучукъ, соединявшій колбочку съ газометромъ), замѣтно появленіе бѣлаго дыма. До 100° выдѣлилось водорода 38 куб. см.

Вступило въ реакцію кристаллизационной воды: 1,258 мол. или 20,97%.

CoSO₄. 6H₂O+7Mg.

Навѣски: соли—1,4 гр., магнія—0,48 гр. Замѣтной реакціи нѣтъ. До 100° выдѣлилось водорода 12 куб. см; до 200°—еще 22 куб. см.

Кристаллизационной воды вступило въ реакцію: до 100°—1,987 мол. или 2,84%.

Итоги. Приведенный выше опытный матеріалъ, выясняя въ общемъ, что кристаллизационная вода кристаллогидратовъ активирована по отношенію къ магнію, позволяетъ въ тоже время сдѣлать нѣсколько выво-

довъ о теченіи самой реакціи и о вліяніи температуры и природы соли на интенсивность реакціи. Эти выводы формулируемъ слѣдующимъ образомъ.

Вліяніе массы. При данныхъ условіяхъ опытовъ не можетъ быть рѣчи о химической массѣ, такъ какъ реакція идетъ между твердыми тѣлами. Большее или меньшее количество веществъ, вступившихъ въ реакцію, зависитъ только отъ большей или меньшей поверхности соприкосновенія. Поэтому степень размельченія и степень совершенства смѣшенія, а также и отношеніе между молекулами реагирующихъ тѣлъ вліяетъ на выходъ. Нижеслѣдующая таблица иллюстрируетъ эти вліянія.

Т А Б Л И Ц А 1.

Составъ смѣси.	Температура начала реакціи.	Количество кристаллиза- ціонной воды, вступившей въ реакцію до 100°:	
		молекулъ:	г
$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}$	78°	0,803	13,40
> + 3Mg	80°	1,267	21,11
> + 5Mg	79°	1,167	19,45
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}$	35°—37°	1,010	25,25
> + 3Mg	34°	1,283	32,08
> + 5Mg	35°—37°	1,788	44,71
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}$	45°	0,745	18,63
> + 2Mg	40°	1,143	28,56
> + 3Mg	40°	1,093	27,32
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{Mg}$	38°—40°	1,340	22,33
> + 5Mg	37°—38°	1,937	32,29
> + 5Mg	37°—38°	2,119	35,32
> + 7Mg	36°—38°	1,987	33,12
> + 7Mg	36°—38°	2,268	37,81
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}$	35°	0,530	8,86
> + 3Mg	25°—30°	2,351	39,19
> + 7Mg	30°	1,258	20,97
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + 6\text{Mg}$	70°	0,265	2,65
> + 10Mg	50°	1,109	11,09
$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{Mg}$		0,103	3,45
> + 3Mg		0,124	4,14
> + 3Mg (пыль)		0,310	10,21
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + 8\text{Mg}$		0,530	5,30
> + 10Mg		0,447	4,47
> + 10Mg (пыль)		1,821	18,21

Итакъ, чѣмъ лучше измельчены реагирующія вещества, тѣмъ большее количество кристаллогидрата, при прочихъ одинаковыхъ условіяхъ, удастся ввести въ реакцію—это ясно иллюстрируютъ параллельные опыты съ магніемъ въ видѣ грубаго порошка и въ видѣ пыли.

Два параллельныхъ опыта со смѣсями одинакового состава, при прочихъ равныхъ условіяхъ, даютъ вообще отличающіеся другъ отъ друга результаты. Это происходитъ отъ того, что нѣтъ средствъ контролировать степень смѣшенія. Отсюда ясно, что всякія количественныя измѣренія реакціи могутъ имѣть только условное значеніе.

Увеличивая количество магнія, мы увеличиваемъ поверхность соприкосновенія, и потому количество кристаллогидрата, вступившаго въ реакцію, съ увеличеніемъ относительнаго количества магнія увеличивается, однако—до извѣстнаго предѣла.

Какъ великъ ни былъ бы избытокъ магнія, всю воду кристаллогидрата намъ никогда не удавалось ввести въ реакцію. Напротивъ, всюду вступаетъ въ реакцію сравнительно только небольшая часть кристаллизационной воды. Такъ, для кристаллогидрата $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ удается ввести въ реакцію максимум 1,267 мол. воды, для кристаллогидрата $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ —максимум 1,788 мол. воды и т. д.

Причина, почему не удается ввести въ реакцію всю воду кристаллогидрата, коренится, вѣроятно, въ томъ, что не всѣ молекулы кристаллогидрата одинаково активны по отношенію къ магнію, какъ не всѣ онѣ имѣютъ одинаковую упругость диссоціаціи.

Чтобы рѣшить этотъ вопросъ вполне опредѣленно, слѣдуетъ приготовить кристаллогидраты одной и той же соли съ разнымъ содержаніемъ воды и испытать ихъ отношеніе къ магнію.

Температура начала реакціи, какъ и слѣдовало ожидать, не зависитъ отъ относительнаго состава смѣси.

Вліяніе природы соли. Вліяніе природы соли на активность воды кристаллогидрата или же на активность магнія выступаетъ очень рѣзко. Въ однихъ случаяхъ реакція наступаетъ при простомъ смѣшиваніи, въ иныхъ случаяхъ при слабомъ нагрѣваніи, въ иныхъ же не наступаетъ и при нагрѣваніи до 200° . Въ этихъ послѣднихъ случаяхъ кристаллизационная вода конденсируется на холодныхъ стѣнкахъ, стекаетъ струйками обратно на смѣсь и всетаки реакціи нѣтъ.

Чтобы прослѣдить вліяніе природы аніона и катиона кристаллогидрата соли на реакцію его съ магніемъ, представимъ опытные данныя въ видѣ таблицъ, составленныхъ такъ, чтобы можно было сравнить отношеніе къ магнію различныхъ кристаллогидратовъ при одномъ и томъ же аніонѣ и разныхъ катионахъ и обратно—при одномъ и томъ же катионѣ и разныхъ аніонахъ.

ТАБЛИЦА 2.

Галоидныя соли.

Составъ смѣси.	Температура начала реакціи.	Количество кристалли- заціонной воды, вступившей въ реакцію до 100°:	
		Молекулъ	‰
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}$	При смѣшеніи;	не удается сообразъ водор.	
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}$	При смѣшеніи;	не удалось сообразъ водор.	
» » + 4Mg	При смѣшеніи	0,662	11,03
$\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}$	При растираніи;	не удается сообразъ водор.	
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 7\text{Mg}$	30°	1,258	20,97
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{Mg}$	34°—35°	1,283	32,08
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 7\text{Mg}$	36°—38°	1,987	33,11
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{Mg}$	37°	1,093	27,32
$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}$	46°	0,132	4,41
$\text{SnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}$	50°	0,248	8,28
$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 5\text{Mg}$	79°	1,167	19,46
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{Mg}$ (пыль)		0,099	1,66
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{Mg}$		0,745	12,42
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{Mg}$		0	0
$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{Mg}$		0	0
$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}$		0	0
$\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{Mg}$		0,182	3,03
$\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{Mg}$		0,132	2,22
$\text{BaJ}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{Mg}$ (пыль)		0	0

Какъ видно изъ данныхъ, приведенныхъ въ таблицахъ 2—4, наиболѣе обширный матеріалъ для опредѣленія ряда вліянія катиона дали галоидныя и сѣрнокислыя соли. Соли съ другими аніонами или кристаллизуются безъ воды или трудно доступны.

Сравнивая данныя, полученныя для ряда хлористыхъ солей, легко установить слѣдующій рядъ катионовъ: *наиболѣе активны по отношенію къ магнію кристаллогидраты двухлористаго олова и металловъ VIII группы періодической системы Менделѣева (Fe, Co, Ni); затѣмъ, такъ называемые, тяжелые металлы (Pb, Mn, Zn, Cu, Sn); менѣе активны—соли натрія и еще менѣе—группа щелочно-земельныхъ металловъ (Ba, Sr, Ca).*

Вліяніе аніона соли тоже рѣзко сказывается. Для этого стоитъ сравнить отношеніе къ магнеію хлористыхъ и сѣрнокислыхъ солей однихъ и тѣхъ же металловъ. Во всѣхъ безъ исключенія случаяхъ группа SO_4 сильно понижаетъ активность кристаллогидрата. Такъ, напр., $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $CdCl_2 \cdot 2H_2O$, $NiCl_2 \cdot 2H_2O$, $MnCl_2 \cdot 2H_2O$ и др. энергично реагируютъ съ магнеіемъ, соотвѣтствующія же сѣрнокислыя соли ($CdSO_4 \cdot 7H_2O$, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, $MnSO_4 \cdot 7H_2O$ и др.) или очень слабо или совершенно не реагируютъ ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$).

Двойныя сѣрнокислыя соли и квасцы реагируютъ болѣе энергично, чѣмъ сѣрнокислыя соли вообще (табл. 3).

ТАБЛИЦА 3.

Сѣрнокислыя соли.

Природа кристаллогидрата и составъ смѣси.	Температура начала реакціи.	Количество кристаллизационной воды, вступившей въ реакцію до 100°:	
		молекулъ	%
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O + 10Mg$	50°	1,109	11,09
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O + 4Mg$	60°	1,300	18,57
$MnSO_4 \cdot 7H_2O + 4Mg$	При нагрѣв. до 100°	0,702	10,16
$CoSO_4 \cdot 6H_2O + 7Mg$	—	1,987	2,84
$NiSO_4 \cdot 7H_2O + 4Mg$	—	0,116	1,65
$3CdSO_4 \cdot 8H_2O + 4Mg$	—	0,265	3,31
$CuSO_4 \cdot 5H_2O + 4Mg$ (пыль)	—	0	0
» » + 2Mg	—	0	0
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O + 10Mg$	—	0	0
$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O + 4Mg$	—	0,199	3,31
$(NH_4)_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O + 12Mg$	При смѣшеніи	водорода не	удалось собр.
$K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O + 13Mg$	60°	3,245	13,52
$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O + 13Mg$	80°—83°	3,600	15,07
$(NH_4)_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O + 12Mg$	При нагрѣваніи	до 100° реакція не идетъ.	

Вліяніе другихъ аніоновъ за недостаткомъ матеріала не удается выяснитъ. Итакъ, повидимому, наибольшую активностью обладаютъ гидраты галогидныхъ солей, и среди нихъ исключительной активностью отличаются гидраты $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ и $FeCl_3 \cdot 6H_2O$.

ТАБЛИЦА 4.

Соли другихъ кислотъ.

Природа кристаллогидрата и составъ смѣси.	Температура начала реакціи	Количество кристаллизационной воды, вступившей въ реакцію до 100°:	
		Молекулъ	%
$Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O + Mg$	46°	0,132	4,41
$Na(C_2H_3O_2) \cdot 3H_2O + 3Mg$ (пыль)	75°	0,31	10,21
» » + 2Mg	При нагрѣв. до 100°	0,103	3,45
$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O + 8Mg$	При нагрѣв. до 100°	0,530	5,30
» » + 10Mg (пыль)	—	1,457	14,57
$Na_2SO_3 \cdot 7H_2O + 4Mg$	При нагрѣв. до 100°	0,166	2,36
$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O + 3Mg$	При нагрѣв. до 100°	0,100	1,99
$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O + 6Mg$	75°	0,165	1,65
$Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O + 2Mg$	При нагрѣв. до 100°	0,033	1,65
$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O + 7Mg$	При нагрѣв. до 100°	0,124	1,03
» » + 12Mg (пыль)	—	2,32	19,32

Дѣйствіе металлическаго магнія на твердыя основанія и кислоты

При обсужденіи причины активности кристаллогидратовъ по отношенію къ магнію могло возникнуть предположеніе, что твердый кристаллогидратъ можно разсматривать, какъ единую молекулу, содержащую гидроксилы, и въ реакцію съ магніемъ вступаютъ именно гидроксилы этой молекулы.

Для полученія опытнаго матеріала, могущаго служить къ оцѣнкѣ этого предположенія, и были поставлены нижеслѣдующіе опыты съ основаніями и кислотами, кристаллизующимися съ кристаллизационной водой и безъ нея.

Основанія. $3NaOH + 1\frac{1}{2}Mg$.

Навѣски: NaOH—3 гр., магнія—0,9 гр. Вспышки нѣтъ при нагрѣваніи до 200°. Водорода собрано: до 100°—26 куб. см., всего 48 куб. см.

До 100° вступило въ реакцію 2,87% водорода, всего 5,29%.

$2KOH + 2Mg$.

Навѣски: KOH—1,12 гр., магнія—0,48 гр.

Въ воздушной банѣ при температурѣ немного выше 100° сильный взрывъ.

$Ca(OH)_2 + Mg$.

Навѣски: $Ca(OH)_2$ —1,48 гр., магнія—0,48 гр.

Реакція не пошла при нагрѣваніи до 200°.

Pb(OH)₂ + 2Mg.

Навѣски: Pb(OH)₂—2,41 гр., магнія—0,48 гр.

Реакція не пошла при нагрѣваніи до 200°.

Al₂(OH)₆ + 4Mg.

Навѣски: Al₂(OH)₆—1,56 гр., магнія—0,96 гр.

Реакція не пошла при нагрѣваніи до 200°.

Ba(OH)₂. 8H₂O + 5Mg.

Первый опытъ. Навѣски: Ba(OH)₂. 8H₂O—3,15 гр., магнія—1,20 гр. При нагрѣваніи до 190° выдѣлилось 73 куб. см. водорода.

Вступило въ реакцію кристаллизационной воды молекулы кристаллогидрата: 0,604 мол. или 7,55%.

Второй опытъ. Навѣски тѣ же. Вспучиваніе смѣси началось около 70°. При нагрѣваніи до 100° выдѣлилось 44 куб. см. водорода, при нагрѣваніи до 200° еще 9 куб. см.

Вступило въ реакцію при нагрѣваніи до 100° кристаллизационной воды: 0,364 мол. или 4,55%.

Перекиси. **BaO₂. 8H₂O + 6Mg.**

Навѣски: BaO₂. 8H₂O—1,6 гр., магнія—0,72 гр. Смѣсь нагрѣвалась до 200°.

Реакція не пошла.

Кислоты. **2H₃BO₃ + 3Mg.**

Навѣски: кислоты—1,24 гр., магнія—0,72 гр.

Реакція незамѣтно при нагрѣваніи до 160°.

HSbO₃ + 2Mg.

Навѣски: кислоты—1,69 гр., магнія—0,48 гр.

Реакція не пошла при нагрѣваніи до 200°.

H₃PO₄ + 2Mg.

Навѣски: кислоты—0,98 гр., магнія—0,48 гр.

Реакція не пошла при нагрѣваніи до 200°.

C₆H₅.CH : CH.CO₂H + Mg (Pulver).

Навѣски: кислоты—1,48 гр., магнія—0,24 гр.

Реакція не пошла.

H₃AsO₄. 1/2H₂O + 1/2Mg.

Первый опытъ. Навѣски: кислоты—1,51 гр., магнія—0,12 гр. Водорода собрано 11 куб. см. Второй опытъ. Навѣски: кислоты 3 гр., магнія—0,24 гр. Медленное выдѣленіе водорода замѣтно между 65°—95°. При нагрѣваніи до 200° водорода собрано 27 куб. см.

Предполагая, что въ реакцію вступаетъ кристаллизационная вода, прореагировало: 0,101 мол кристаллизационной воды или 20,28% (среднее изъ двухъ опытовъ).

$C_2O_4H_2 \cdot 2H_2O$ (щавелевая к-та) + 4Mg.

Навѣски: кислоты—1,26 гр., магнія—0,96 гр. При нагрѣваніи до 100° смѣсь уплотняется. Видимой реакціи не замѣтно. Газа выдѣлилось 32 куб. см. При нагрѣваніи до 200° газа выдѣлилось еще 22 куб. см.

Предполагая, что въ реакцію вступаетъ кристаллизационная вода, прореагировало: до 100°—0,265 мол. кристаллизационной воды, или 13,25%, до 200°—всего 0,447 мол., или 22,35%.

$C_3H_2(OH)(CO_2H)_3 \cdot H_2O$ (лимонная к-та) + 3Mg.

Навѣски: кислоты—2,1 гр., магнія—0,72 гр. При нагрѣваніи до 100° видимой реакціи не замѣтно. Газа собрано 41 куб. см. При нагрѣваніи до 200° выдѣлилось еще 43 куб. см. газа.

Предполагая, что въ реакцію вступаетъ кристаллизационная вода, прореагировало: до 100°—0,339 мол. кристаллизационной воды, или 33,94%, до 200° всего—0,695 мол., или 69,54%.

$C_6H_2(OH)_3 \cdot CO_2H \cdot H_2O$ (пирогалловая к-та) + 2 $\frac{1}{2}$ Mg.

Навѣски: кислоты—1,88 гр., магнія—0,60 гр. При нагрѣваніи до 200°. Собрано 14 куб. см. газа.

Предполагая, что въ реакцію вступаетъ кристаллизационная вода, прореагировало: 0,116 мол. кристаллизационной воды, или 11,59%.

Кислая соли. **$KHSO_4$ + Mg.**

Навѣски: соли—2,72 гр., магнія—0,48 гр.

Реакція не пошла при нагрѣваніи до 200°.

$NaHSO_4$ (плавленная) + Mg.

Навѣски: соли—2,76 гр., магнія—0,48 гр.

Реакціи нѣтъ при нагрѣваніи до 200°.

$NaHCO_3$ + Mg.

Навѣски: соли—1,68 гр., магнія—0,48 гр.

Реакція не пошла.

$NHF_4 \cdot HF$ + Mg.

Навѣски: соли—1,14 гр., магнія—0,48 гр. При нагрѣваніи до 100° реакціи нѣтъ. Вспучиваніе смѣси началось около 170°. Водорода выдѣлилось около 54 куб. см.

Вступило въ реакцію 0,2235 мол. соли или 22,35%.

$NaHSO_4 \cdot H_2O$ + Mg.

Навѣски: соли—2,76 гр., магнія—0,48 гр. Вспучиваніе началось при 45°. До 100° выдѣлилось 159 куб. см. водорода, до 200° всего 182 куб. см.

Принимая, что въ реакцію вступила только кристаллизационная вода, прореагировало: при нагрѣваніи до 100°—0,658 мол. или 65,8%, при нагрѣваніи до 200°—всего 0,753 мол. соли или 75,3%.

Результаты. Только что описанные опыты могут быть резюмированы слѣдующимъ образомъ:

1. Не содержащія въ своей молекулѣ кристаллизаціонной воды гидроокиси: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ не реагируютъ съ магніемъ при нагрѣваніи до 200° .

Бѣдкій натръ реагируетъ съ магніемъ слабо съ небольшимъ выдѣленіемъ водорода; бѣдкое кали—неожиданно въ высшей степени энергично. Послѣдняя реакція, впрочемъ, была уже изслѣдована Винклеромъ, и имъ было найдено, что реакція здѣсь идетъ не по тому типу, который изслѣдуется въ этой работѣ.

2. Гидроокись барія и перекись барія, кристаллизующіяся съ кристаллизаціонной водой, реагируютъ съ магніемъ.

3. Безводныя кислоты и кислыя соли: H_3BO_3 , HSbO_3 , H_3PO_4 , KHSO_4 , NaHSO_4 , NaHCO_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH:CH.CO}_2\text{H}$ не реагируютъ съ магніемъ. Исключеніе составляетъ $\text{NH}_4\text{F.HF}$.

4. Кислоты и кислыя соли, кристаллизующіяся съ кристаллизаціонной водой: $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3\text{.CO}_2\text{H.H}_2\text{O}$, $\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})_3\text{.H}_2\text{O}$ все въ реагируютъ съ магніемъ и въ такой же приблизительно мѣрѣ, какъ и другіе кристаллогидраты.

Заключеніе. Итакъ, конституціонная вода оснований и кислотъ не активна по отношенію къ магнію. Гидратная же вода какъ кислотъ, такъ и оснований активна и притомъ приблизительно въ той же степени, что и гидратная вода солей.

На поставленный выше вопросъ, представляетъ ли кристаллогидратъ нѣчто аналогичное кислотѣ, приведенные выше опыты даютъ, повидимому, отрицательный отвѣтъ.

Сравненіе же дѣйствія магнія на кристаллогидраты и водные растворы солей, напротивъ дастъ основаніе провести аналогію между водой, связанной съ молекулой по типу кристаллогидрата и водой, связанной по типу раствора.

Г л а в а III.

Активированіе реакціи магнія съ кристаллизаціонной водой кристаллогидратовъ.

Вышеприведенное изслѣдованіе реакцій магнія съ кристаллогидратами, показавшее вліяніе природы аніона и катиона соли на энергію реакціи, навело на мысль объ активированіи этой реакціи.

Для этой цѣли былъ выбранъ кристаллогидратъ, природа соли котораго оказывала малое активизирующее вліяніе на реакцію его кристаллизаціонной воды съ магніемъ, и затѣмъ изучалось прибавленія различ-

ныхъ тѣлъ на теченіе этой реакціи. Постановка опытовъ въ общемъ та же, что и раньше описанныхъ. Нагрѣваніе велось до 100°.

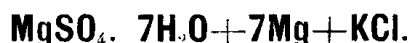
Все примѣнявшіяся соли-активаторы брались въ совершенно сухомъ состояніи, безъ кристаллизационной воды. На молекулу кристаллогидрата обыкновенно прибавлялась одна молекула активатора. Полученный опытный матеріалъ приводимъ ниже.

Опытный матеріалъ. Объектомъ для опытовъ служила реакція $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 7\text{Mg}$. Металлическій магній брался въ видѣ пыли.

Реакція $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 7\text{Mg}$ въ отсутствіи постороннихъ солей начинается при 70°. При нагрѣваніи до 100° въ реакцію вступаетъ 0,587 мол. кристаллизационной воды или 8,40%.

Прибавленные соли, активирующее вліяніе которыхъ на реакцію изслѣдовалось, расположены въ порядкѣ группъ періодической системы. Cu, Ag и Au отнесены къ восьмой группѣ.

Соли калия и натрія.

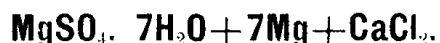


Навѣски: соли—2,46 гр., магнія—1,7 гр., KCl—0,8 гр. Смѣсь нагрѣвалась до 100°. Реакція незамѣтно. Водорода собрано 40 куб.см.

Изъ 7 молекулъ кристаллогидрата прореагировало 0,331 мол. кристаллизационной воды, или 4,73%.

Хлористый калий не активируетъ. Аналогично относится и хлористый натрій.

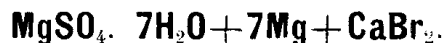
Соли кальція.



Навѣски: соли—2,46 гр., магнія—1,7 гр., CaCl_2 —1,1 гр. Очень медленное выдѣленіе водорода. При нагрѣваніи до 100° собрано 33 куб.см. водорода.

Вступило въ реакцію кристаллизационной воды: 0,273 мол., или 3,90%.

CaCl_2 не активируетъ.

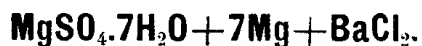


Навѣски: соли—2,46 гр., магнія—1,7 гр., CaBr_2 —2,0 гр. Реакція началась около 80°. Водорода собрано 118 куб. см. Смѣсь вспучилась.

Вступило въ реакцію 0,97 мол., или 13,95% кристаллизационной воды.

CaBr_2 слабо активируетъ.

Соли барія.

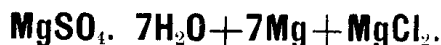


Навѣски: соли—2,46 гр., магнія—1,7 гр., BaCl_2 —2,08 гр. Замѣтной реакціи нѣтъ. Выдѣлилось 40 куб.см. водорода.

Вступило въ реакцію 0,331 мол. кристаллизаціонной воды, или 4,73%.

BaCl_2 не активируетъ.

Соли магнія.

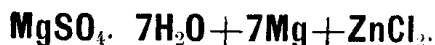


Навѣски: соли—2,46 гр., магнія—1,7 гр., MgCl_2 —1,0 гр. Медленное выдѣленіе начинается съ 90°. Собрано 70 куб. см. Виѣшній видъ смѣси не измѣнился.

Вступило въ реакцію 0,579 мол. кристаллизаціонной воды, или 8,28%.

MgCl_2 , если и оказываетъ, то очень слабое активизирующее вліяніе.

Соли цинка.



Навѣски: соли—2,46 гр., магнія—1,7 гр., ZnCl_2 —1,4 гр. Реакція пошла толчкомъ при 50°. Водорода собрано 170 куб. см. Въ виду малаго количества воды въ газометръ нагреваніе было прекращено при 60°.

До 60° вступило въ реакцію кристаллизаціонной воды: 1,407 мол., или 20,11%.

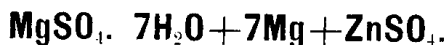
ZnCl_2 активируетъ.



Навѣски: соли—2,46 гр., магнія—1,7 гр., $\text{ZnCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ —1,4 гр. Реакціи незамѣтно. Водорода собрано 34 куб. см.

Вступило въ реакцію кристаллизаціонной воды: 0,281486 мол. или 4,02%.

$\text{ZnCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ не активируетъ.

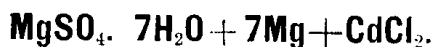


Навѣски: соли—2,46 гр., магнія—1,7 гр., ZnSO_4 —1,6 гр. Реакціи незамѣтно. Водорода собрано 34 куб. см.

Вступило въ реакцію кристаллизаціонной воды: 0,281 мол., или 4,02%.

ZnSO_4 не активируетъ.

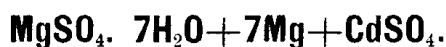
Соли кадмія.



Навѣски: соли—2,46 гр., магнія—1,7 гр., CdCl_2 —1,8 гр. Реакція началась при 80°. Вспышки и толчка не было. Реагирующая масса немного вспучилась. Водорода выдѣлилось 186 куб. см.

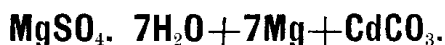
Вступило въ реакцію кристаллизаціонной воды: 1,54 мол., или 22,00%.

CdCl_2 активируетъ.



Навѣски: соли—2,46 гр., магнія—1,7 гр., CdSO_4 —2 гр. Реакція не пошла.

CdSO_4 не активируетъ.

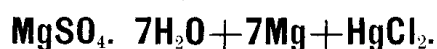


Навѣски: соли—2,46 гр., магнія—1,7 гр., CdCO_3 —1,7 гр. Реакціи незамѣтно. Водорода собрано 38 куб.см.

Вступило въ реакцію кристаллизационной воды: 0,315 мол., или 4,49%.

CdCO_3 не активируетъ.

Соли ртути.

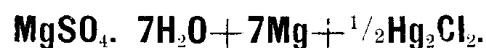


Первый опытъ. Навѣски: соли—2,46 гр., магнія—1,7 гр., HgCl_2 —2,7 гр. Реакція пошла уже при растираніи смѣси въ ступкѣ.

Второй опытъ. Навѣски тѣ же. Смѣшиваніе произведено встряхиваніемъ колбочки. Реакція пошла толчкомъ при 45°. Сразу выдѣлилось 100 куб. см. водорода, при дальнѣйшемъ нагреваніи еще 73 куб. см. Продуктъ реакціи—спекшаяся масса.

Вступило въ реакцію 1,432 мол. кристаллизационной воды, или 20,46%.

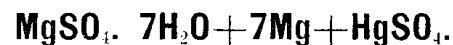
HgCl_2 активируетъ.



Навѣски: соли—2,46 гр., магнія—1,7 гр., Hg_2Cl_2 —2,3 гр. Реакціи не замѣтно. Водорода собрано 30 куб. см.

Вступило въ реакцію кристаллизационной воды: 0,248 мол., или 3,55%.

Hg_2Cl_2 не активируетъ.

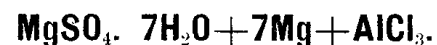


Навѣски: соли—2,46 гр., магнія—1,7 гр., HgSO_4 —3,0 гр. Реакція не пошла. Внешній видъ смѣси не измѣнился. Водорода выдѣлилось 16 куб.см.

Вступило въ реакцію кристаллизационной воды: 0,132 мол., или 1,89%.

HgSO_4 дѣйствуетъ какъ бы задерживающимъ образомъ.

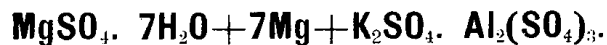
Соли алюминія.



Навѣски: соли—2,46 гр., магнія—1,7 гр., AlCl_3 —1,3 гр. Реакція пошла очень энергично при обыкновенной температурѣ. Водорода выдѣлилось 184 куб. см.

Вступило въ реакцію кристаллизационной воды: 1,523 мол., или 21,76%.

AlCl_3 активируетъ.

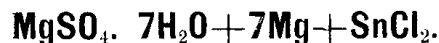


Навѣски: соли—2,46 гр., магнія—1,7 гр., квасцовъ—5,0 гр. Реакція не замѣтно. Водорода собрано 11 куб.см.

Вступило въ реакцію кристаллизаціонной воды: 0,091 мол., или 1,30%.

$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ дѣйствуетъ какъ бы замедляющимъ образомъ.

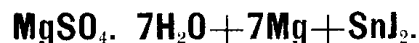
Соли олова.



Навѣски: соли—2,46 гр., магнія—1,7 гр., SnCl_2 —1,9 гр. Реакція пошла сильнымъ толчкомъ при 35°. При нагреваніи до 100° выдѣлилось всего 223 куб. см. водорода.

Кристаллизаціонной воды вступило въ реакцію: 1,846 мол., или 26,37%.

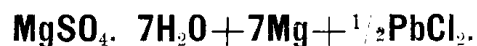
SnCl_2 энергично активируетъ.



Навѣски: соли—2,46 гр., магнія—1,7 гр., SnI_2 —3,7 гр. Реакція пошла сильнымъ взрывомъ. Колбочку разорвало.

SnI_2 энергично активируетъ.

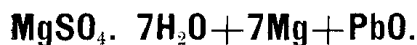
Соли свинца.



Навѣски: соли—2,46 гр., магнія—1,7 гр., PbCl_2 —1,3 гр. Реакція началась около 80°. Водорода выдѣлилось 80 куб.см.

Вступило въ реакцію кристаллизаціонной воды: 0,662 мол., или 9,46%.

PbCl_2 не активируетъ.

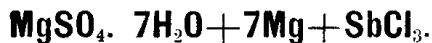


Навѣски: соли—2,46 гр., магнія—1,7 гр., PbO —2,2 гр. Довольно быстрое выдѣленіе газа около 60°. скоро прекращающееся. Собрано 48 куб. см. водорода.

Вступило въ реакцію кристаллизаціонной воды: 0,397 мол., или 5,68%.

PbO не активируетъ.

Соли сурьмы.

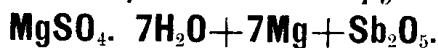


Первый опытъ. Навѣски: соли—2,46 гр., магнія—1,7 гр., SbCl_3 —2,25 гр. Реакція пошла при обыкновенной температурѣ при встряхиваніи колбочки со смѣсью.

Второй опытъ. Навѣски тѣ же. Смѣсь приготовлена всыпаніемъ въ колбочку одного порошка на другой. Реакція пошла толчкомъ при 25°. Смѣсь нагревалась затѣмъ до 100°. Водорода выдѣлилось 108 куб.см.

Вступило въ реакцію кристаллизаціонной воды: 0,894 мол., или 12,77%.

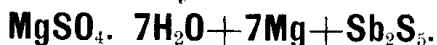
SbCl_3 энергично активируетъ.



Навѣски: соли—2,46 гр., магнія—1,7 гр., Sb_2O_5 —3,3 гр. Реакціи не замѣтно. Водорода собрано 26 куб.см.

Вступило въ реакцію кристаллизаціонной воды: 0,215 мол., или 3,08%.

Sb_2O_5 дѣйствуетъ какъ бы замедляющимъ образомъ.

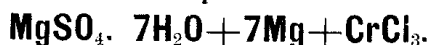


Навѣски: соли—2,46 гр., магнія—1,7 гр., Sb_2S_5 —4 гр. Реакціи не замѣтно. Выдѣлилось газа 30 куб.см.

Вступило въ реакцію кристаллизаціонной воды: 0,248 мол., или 3,55%.

Sb_2S_5 не активируетъ.

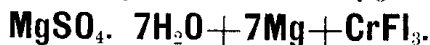
Соли хрома.



Навѣски: соли—2,46 гр., магнія—1,7 гр., CrCl_3 —1,6 гр. Реакція пошла сильнымъ толчкомъ при 30°. Смѣсь вспучилась. Водорода выдѣлилось всего 143 куб. см.

Вступило въ реакцію кристаллизаціонной воды: 1,189 мол., или 16,98%.

CrCl_3 энергично активируетъ.

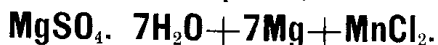


Навѣски: соли—2,46 гр., магнія—1,7 гр., CrFl_3 —1,0 гр. Реакціи не замѣтно. Водорода собрано 30 куб.см.

Вступило въ реакцію кристаллизаціонной воды: 0,247 мол., или 3,55%.

CrFl_3 не активируетъ.

Соли марганца.

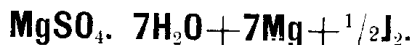


Навѣски: соли—2,46 гр., магнія—1,7 гр., MnCl_2 —1,3 гр. Реакція началась при 75°. Вспышки не было. Водорода выдѣлилось 200 куб. см.

Вступило въ реакцію кристаллизаціонной воды: 1,656 мол., или 23,65%.

MnCl_2 активируетъ.

Иодъ.



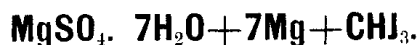
Опытъ первый. Навѣски: соли—2,46 гр., магнія—1,7 гр., іода—1,3 гр. Энергичная реакція произошла уже при растираніи смѣси въ ступкѣ.

Опытъ второй. Навѣски тѣ же. Энергичная реакція произошла при встряхиваніи колбочки со смѣсью. Хорошо смѣшать порошки не удалось. 140 куб. см. водорода выдѣлилось при вспышкѣ.

Вступило въ реакцію кристаллизаціонной воды: 1,159 мол., или 16,56%.

J_2 энергично активируетъ.

Иодоформъ.

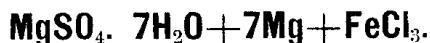


Навѣски: соли—2,46 гр., магнія—1,7 гр., іодоформа—4 гр. Реакція шла медленно, начиная съ 70°. Вспышки не было. Выдѣлилось около 200 куб. см. газа. Внешній видъ продукта реакціи: плотно спекшаяся масса. На стѣнкахъ колбы капли темно-красной тяжелой жидкости, повидимому, CH_2J_2 : слышенъ запахъ CH_2J_2 , запахъ іодоформа исчезъ.

Вступило въ реакцію кристаллизаціонной воды (если считать выдѣлившийся газъ за водородъ): 1,656 мол., или 23,65%.

Иодоформъ энергично активируетъ.

Соли желѣза.



Первый опытъ. Навѣски: соли—2,46 гр., магнія—1,7 гр., FeCl_3 —1,6 гр. Реакція пошла при 30° сильнымъ толчкомъ, сорвавшимъ каучукъ съ прибора. Количество водорода не опредѣлено. Продуктъ реакціи—масса слоистаго строенія

Второй опытъ. Навѣски тѣ же. Реакція пошла толчкомъ при 45°. Сразу выдѣлилось 140 куб.см. водорода; при дальнѣйшемъ нагреваніи—еще 83 куб.см.

Кристаллизаціонной воды вступило въ реакцію: 1,846 мол., или 26,37%.

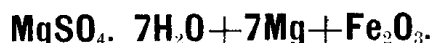
FeCl_3 энергично активируетъ.



Навѣски: соли 2,46—гр., магнія—1,7 гр., $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ —5 гр. Толчка не было. Водорода выдѣлилось 104 куб. см.

Вступило въ реакцію кристаллизаціонной воды: 0,861 мол., или 12,30%.

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ активируетъ слабо (не активируетъ).

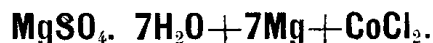


Навѣски: соли—2,46 гр., магнія—1,7 гр., Fe_2O_3 —1,6 гр. Вспышки нѣтъ. Внешній видъ не измѣнился. Водорода выдѣлилось 44 куб.см.

Вступило въ реакцію кристаллизаціонной воды: 0,364 мол., или 5,20%.

Fe_2O_3 не активируетъ.

Соли кобальта.



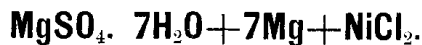
Навѣски: соли—2,46 гр., магнія—1,7 гр., CoCl_2 —1,3 гр. Реакція пошла при 60°, при чемъ выдѣлилось 208 куб.см. водорода.

Дальнѣйшаго нагреванія не производилось.

Вступило въ реакцію кристаллизаціонной воды: 1,722 мол., или 24,60%.

CoCl_2 энергично активируетъ.

Соли никкеля.

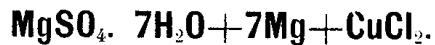


Навѣски: соли—2,46 гр., магнія—1,7 гр., NiCl_2 —1,3 гр. Выдѣлилось 122 куб.см. водорода.

Вступило въ реакцію кристаллизаціонной воды: 1,010 мол., или 14,43%.

NiCl_2 активируетъ.

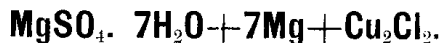
Соли мѣди.



Навѣски: соли—2,46 гр., магнія—1,7 гр., CuCl_2 —1,3 гр. Реакція пошла вспышкой при 25°. Водорода выдѣлилось всего 282 куб.см.

Вступило въ реакцію кристаллизаціонной воды: 2,335 мол., или 33,35%.

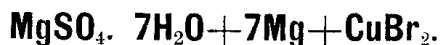
CuCl_2 энергично активируетъ.



Навѣски: соли—2,46 гр., магнія—1,7 гр., Cu_2Cl_2 —2 гр. Реакція пошла толчкомъ при 30°. Выдѣлилось водорода всего 80 куб. см. водорода, при дальнѣйшемъ нагреваніи еще 94 куб.см.

Вступило въ реакцію кристаллизаціонной воды: 1,441 мол., или 20,58%.

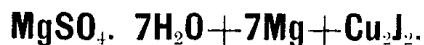
Cu_2Cl_2 энергично активируетъ.



Навѣски: соли—2,46 гр., магнія—1,7 гр., CuBr_2 —2,2 гр. Реакція пошла толчкомъ при 70°. Выдѣлилось водорода всего 236 куб.см.

Вступило въ реакцію кристаллизаціонной воды: 1,954 мол., или 27,91%.

CuBr_2 энергично активируетъ.



Навѣски: соли—2,46 гр., магнія—1,7 гр., Cu_2J_2 —3,8 гр., Медленное выдѣленіе газа замѣтно съ начала опыта. Болѣе энергичная реакція около 80°. Водорода собрано 247 куб.см.

Вступило въ реакцію кристаллизаціонной воды: 2,045 мол., или 29,21%.

Cu_2J_2 энергично активируетъ.

$MgSO_4 \cdot 7H_2O + 7Mg + CuSO_4$.

Навѣски: соли—2,46 гр., магнія—1,7 гр., $CuSO_4$ —1,6 гр. Замѣтной реакціи въ видѣ вспышки нѣтъ. Водорода выдѣлилось 20 куб.см. Продуктъ реакціи—темно-сѣрая неспекшаяся масса.

Вступило въ реакцію кристаллизаціонной воды: 0,166 мол., или 2,37%.

$CuSO_4$ оказываетъ какъ бы замедляющее дѣйствіе.

$MgSO_4 \cdot 7H_2O + 7Mg + CuCO_3$.

Навѣски: соли—2,46 гр., магнія—1,7 гр., $CuCO_3$ —1,2 гр. Выдѣленіе водорода началось около 70° , но скоро остановилось. Собрано всего 50 куб.см.

Вступило въ реакцію кристаллизаціонной воды: 0,414 мол., или 5,91%.

$CuCO_3$ не активируетъ.

$MgSO_4 \cdot 7H_2O + 7Mg + CuO$.

Навѣски: соли—2,46 гр., магнія—1,7 гр., CuO —1,0 гр. Ни толчка, ни вспышки нѣтъ. Внѣшній видъ смѣси мало измѣнился. Водорода собрано 82 куб.см.

Вступило въ реакцію кристаллизаціонной воды: 0,67 мол. или 9,6%.

CuO слабо активируетъ.

Результаты. Приведенныя выше опытные данныя можно резюмировать слѣдующимъ образомъ.

1. Реакція магнія съ кристаллизаціонной водой кристаллогидрата $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ активируется прибавленіемъ извѣстныхъ веществъ. Въ цѣломъ рядѣ отдѣльныхъ случаевъ это активирующее вліяніе проявляется очень рѣзко.

2. Вещества, активирующія реакцію, ихъ мы назовемъ *активаторами*, оказываются въ общемъ тѣ же, которыя активируютъ, находясь въ молекулѣ кристаллогидрата.

Для лучшаго обозрѣнія веществъ, оказавшихся активаторами и для сравненія ихъ активирующаго вліянія они сведены въ таблицѣ 5, стр. 42.

Для веществъ, сведенныхъ въ таблицѣ 5, ихъ активирующее дѣйствіе очевидно; въ большинствѣ случаевъ оно даже очень рѣзко сказывается. Такъ, въ отсутствіи активатора реакція магнія съ кристаллизаціонной водой $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ наступаетъ только при 70° и при нагреваніи до 100° кристаллизаціонной воды вступаетъ въ реакцію только около 0,6 мол., или 8,4%. Въ присутствіи же $CuCl_2$ реакція наступаетъ уже при 25° въ видѣ *вспышки* или *толчка*, и въ реакцію вступаетъ кристаллизаціонной воды 2,335 мол., или 33,35%; въ присутствіи $FeCl_3$, $HgCl_2$, $AlCl_3$ и др. реакція наступаетъ уже при *растираніи* въ ступкѣ—въ этомъ случаѣ смѣсь приходится готовить въ колбочкѣ, перемѣшивая

ТАБЛИЦА 5.

Реакція: MgSO ₄ · 7H ₂ O + 7Mg (пыль) + активаторъ:	Температура начала реакціи.	Количество кристаллиза- ционной воды, вступившей въ реакцію до 100°:	
		Молекулъ	%
MgSO ₄ · 7H ₂ O + 7Mg	70°	0,587	8,40
MgSO ₄ · 7H ₂ O + 7Mg + ZnCl ₂	50°	1,407	20,11
» » » + CdCl ₂	80°	1,540	22,00
» » » + HgCl ₂	при растираніи	1,432	20,46
» » » + AlCl ₃	при растираніи	1,523	21,76
» » » + SnCl ₂	при растираніи	1,846	26,37
» » » + SnJ ₂	взрывъ	не измѣрено.	
» » » + SbCl ₃	при растираніи	0,894	12,77
» » » + CrCl ₃	сильный толчок	1,189	16,98
» » » + MnCl ₂	75°	1,656	23,65
» » » + $\frac{1}{2}$ J ₂	при растираніи	1,159	16,56
» » » + CH ₃ J ₃	70°	1,656	23,65
» » » + FeCl ₃	при растираніи	1,846	26,37
» » » + CoCl ₂	60°	1,722	24,60
» » » + NiCl ₂	60°	1,010	14,42
» » » + CuCl ₂	вспышка при 25°	2,335	33,35
» » » + Cu ₂ Cl ₂	толчокъ при 30°	1,440	20,57
» » » + CuBr ₂	толчокъ при 70°	1,954	27,91
» » » + Cu ₂ J ₂	при обыкн. темп.	2,045	29,21

вещества осторожнымъ встряхиваніемъ; *) наконецъ, въ присутствіи SnJ₂ реакція наступаетъ въ видѣ сильного *взрыва* при одномъ только *соприкосновеніи* смѣси кристаллогидрата и активатора съ магніемъ.

Въ слѣдующей таблицѣ 6 сведены тѣ вещества, которыя на реакцію магнія съ кристаллизационной водой кристаллогидрата или не оказываютъ замѣтнаго вліянія или дѣйствуютъ какъ бы задерживающимъ образомъ.

Какъ видно изъ приведенной таблицы 6, не активируютъ: *хлористый калий, хлористые щелочноземельные металлы*, въ томъ числѣ и хлористый магній; *углекислыя, серноокислыя соли и окиси тяжелыхъ металловъ: цинка, кадмія, ртути и лѣди*; т. е. не активи-

*) Такимъ путемъ, конечно, не удастся хорошо смѣшать вещества; къ тому же часто реакція наступаетъ въ самомъ началѣ смѣшенія, раньше чѣмъ вещества смѣшаны даже кое-какъ. Этимъ объясняется то обстоятельство, что количество выдѣлившагося водорода часто не соответствуетъ интенсивности реакціи.

ТАБЛИЦА 6.

Реакція: MgSO ₄ · 7H ₂ O + 7Mg (пыль) + активаторь:	Температура начала реакции.	Количество кристаллиза- ционной воды, вступившей въ реакцию до 100°:	
		молекулъ	%
MgSO ₄ · 7H ₂ O + 7Mg	70°	0,587	8,40
MgSO ₄ · 7H ₂ O + 7Mg + KCl	не наблюдается	0,331	4,73
> > > + CaCl ₂	>	0,273	3,90
> > > + CaBr ₂	80°	0,977	13,95
> > > + BaCl ₂	не наблюдается	0,331	4,73
> > > + MgCl ₂	>	0,572	8,28
> > > + ZnCO ₃	>	0,281	4,02
> > > + ZnSO ₄	>	0,281	4,02
> > > + CdCO ₃	>	0,315	4,49
> > > + Hg ₂ Cl ₂	>	0,248	3,55
> > > + HgSO ₄	>	0,132	1,89
> > > + KAl(SO ₄) ₂	>	0,091	1,30
> > > + PbCl ₂	80°	0,662	9,46
> > > + PbO	60°	0,397	5,68
> > > + Sb ₂ O ₃	не наблюдается	0,215	3,07
> > > + Sb ₂ S ₃	>	0,248	3,55
> > > + Fe ₂ O ₃	>	0,364	5,20
> > > + CuSO ₄	>	0,165	2,36
> > > + CuCO ₃	>	0,413	5,91
> > > + CuO	>	0,670	9,60

руютъ тѣ же соли, кристаллогидраты которыхъ не реагируютъ съ магниемъ.

Задерживающее вліяніе электроотрицательной группы SO₄ проявляется и здѣсь такъ же рѣзко, какъ и раньше. Такъ, CuCl₂ и HgCl₂ — энергичные активаторы (см. табл. 5), HgSO₄ и CuSO₄ не только не активируютъ, но даже дѣйствуютъ какъ бы задерживающимъ образомъ.

Здѣсь же удается констатировать и аналогичное дѣйствіе группы CO₃*) и двувалентнаго кислорода. Дѣйствительно, ZnCO₃, CdCO₃, CuCO₃, Sb₂O₃, Fe₂O₃, CuO относятся или индифферентно, или какъ замедлители реакцій.

*) Раньше этого нельзя было подмѣтить, такъ какъ углекислыя соли рѣдко содержатъ кристаллизационную воду.

Провѣрка дѣйствія активаторовъ. Для выясненія причины и механизма дѣйствія активаторовъ важное значеніе имѣло рѣшеніе вопроса: дѣйствіе найденныхъ активаторовъ случайно или постоянно. Иначе, способны ли вышеприведенныя вещества активировать реакцію магнія съ кристаллизационной водой всякихъ другихъ кристаллогидратовъ такъ же, какъ они активируютъ реакцію магнія съ кристаллогидратомъ $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ или нѣтъ. Для рѣшенія этого вопроса были поставлены опыты активированія различными активаторами реакціи магнія съ кристаллогидратами: $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и другими. Полученныя опытные данныя приводимъ ниже. Опыты ставились по описанному выше способу. Магній употреблялся въ видѣ пыли.

Активированіе реакціи $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{Mg}$.

$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{Mg}$.

Навѣски: соли—2,72 гр., магнія—1,4 гр. Начало реакціи около 75° . Толчка нѣтъ, выдѣленіе газа медленное. При нагреваніи до 100° выдѣлилось 72 куб. см. газа. На стѣнкахъ колбы капли и потеки воды.

Изъ 3 частицъ кристаллизационной воды молекулы соли вступило въ реакцію: 0,298 мол. или 9,93%.
 $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{Mg} + \frac{1}{2}\text{CuCl}_2$.

Навѣски: соли—2,72 гр., магнія—1,4 гр., CuCl_2 —1,3 гр. Первый опытъ. Реакція пошла при растираніи въ ступкѣ.

Второй опытъ. Смѣсь приготовлена встряхиваньемъ. Реакція пошла при 30° толчкомъ, при чемъ выдѣлялось 130 куб. см. водорода; при дальнѣйшемъ нагреваніи до 100° —еще 120 куб. см. Продуктъ реакціи—сильно вспучившаяся, пористая масса.

Вступило въ реакцію 1,035 мол. кристаллизационной воды, или 34,50%.

CuCl_2 активируетъ.

$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{Mg} + \text{ZnCl}_2$.

Навѣски: соли—2,72 гр., магнія—1,4 гр., ZnCl_2 —2,7 гр. Первый опытъ: реакція пошла энергично при растираніи въ ступкѣ.

Второй опытъ: реакція пошла при встряхиваніи порошковъ въ колбочкѣ—съ сильнымъ выдѣленіемъ газа. Тотчасъ началось раскаливаніе сначала въ одномъ мѣстѣ, затѣмъ по всей массѣ. Съ газомъ выдѣлялся бѣлый дымъ. Пригорѣлый запахъ. Продуктъ реакціи: сѣрая, мѣстами бѣловатая масса, пористая. На шейкѣ колбы много выдѣлившагося угля.

ZnCl_2 энергично активируетъ.

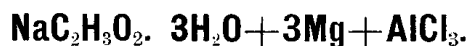
$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{Mg} + \text{HgCl}_2$.

Навѣски: соли—2,72 гр., магнія—1,4 гр., HgCl_2 —5,4 гр. Первый опытъ: реакція пошла при растираніи въ ступкѣ.

Второй опытъ: реакція пошла толчкомъ при смѣшиваніи порошковъ въ колбочкѣ встряхиваніемъ. Газа выдѣлилось 120 куб. см., при дальнѣйшемъ нагреваніи до 100° еще 80 куб. см. Продуктъ реакціи—сѣрая, спекшаяся, пористая масса.

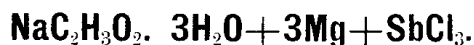
Вступило въ реакцію кристаллизаціонной воды: 0,828 мол., или 27,60%.

HgCl_2 энергично активируетъ.



Навѣски: соли—2,72 гр., магнія—1,4 гр., AlCl_3 —2,7 гр. Реакція пошла толчкомъ при встряхиваніи колбочки съ порошками. Энергичное, но спокойное выдѣленіе газа; всего количества не могъ вмѣстить приборъ. Выдѣлялись также бѣлые пары. Продуктъ реакціи—сѣровая, пористая масса, покрытая сверху бѣлымъ возгономъ. На стѣнкахъ прозрачные кристаллы; слышенъ запахъ продуктовъ сухой перегонки.

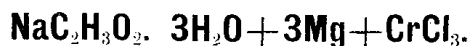
AlCl_3 энергично активируетъ.



Навѣски: соли—2,72 гр., магнія—1,4 гр., SbCl_3 —4,5 гр. Реакція пошла при встряхиваніи колбочки съ порошками. Водородъ выдѣлялся медленно, всего въ количествѣ 70 куб. см. Продуктъ реакціи спекшаяся, темносѣрая масса и прозрачные кристаллики. Слышенъ запахъ продуктовъ сухой перегонки.

Вступило въ реакцію кристаллизаціонной воды: 0,290 мол., или 9,66%.

SbCl_3 энергично активируетъ.



Навѣски: соли—2,72 гр., магнія—1,4 гр., CrCl_3 —3,2 гр. Реакція пошла при встряхиваніи порошковъ въ колбочкѣ—безъ толчка. Водорода выдѣлилось всего 160 куб.см.

Вступило въ реакцію 0,662 мол. кристаллизаціонной воды, или 22,08%.

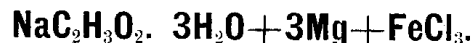
CrCl_3 энергично активируетъ.



Навѣски: соли—2,72 гр., магнія—1,4 гр., іода—2,5 гр. Реакція произошла при насыпаніи смѣси магнія и соли на іодъ. Медленное выдѣленіе газа въ количествѣ всего 90 куб. см. Продуктъ реакціи темносѣрая спекшаяся масса, на днѣ сплавленная и пропитанная іодомъ.

Вступило въ реакцію кристаллизаціонной воды: 0,376 мол., или 12,42%.

I_2 энергично активируетъ.



Навѣски: соли—2,72 гр., магнія—1,4 гр., FeCl_3 —3,2 гр. Реакція пошла при встряхиваніи порошковъ въ колбочкѣ. Все содержимое колбочки накалилось докрасна, выдѣлялся бѣлый дымъ. Въ колбѣ темносѣрая, сильно пористая масса, на стѣнкахъ уголь.

FeCl_3 энергично активируетъ.

Для большаго удобства обзорѣнія приведенныя опытыя данныя сведены въ формѣ таблицы 7, стр. 46.

ТАБЛИЦА 7.

Реакция: NaC ₂ H ₃ O ₂ . 3H ₂ O + 3Mg + активаторъ.	Температура начала реакции	Количество кристаллизационной воды, вступившей в реакцию до 100°:	
		молекулъ	%
NaC ₂ H ₃ O ₂ . 3H ₂ O + 3Mg	75°	0,298	9,93
NaC ₂ H ₃ O ₂ . 3H ₂ O + 3Mg + ZnCl ₂	при встряхиваніи	раскалив. и	сухая перег.
» » » + HgCl ₂	при растираніи	0,828	27,60
» » » + AlCl ₃	при встряхиваніи;	приборъ не	могъ вмѣст-
» » » + SbCl ₃	при встряхиваніи	тить выдѣл.	ив. водорода.
» » » + CrCl ₃	при встряхиваніи	0,290*)	9,96*)
» » » + J ₂	при встряхиваніи	0,662*)	22,08*)
» » » + FeCl ₃	при соприкоснов.	0,372*)	12,42*)
» » » + 1/2 CuCl ₂	при встряхиваніи	раскалив. смѣси	и сухая
	при растираніи	1,035	34,50

Активированіе реакціи MgCl₂.6H₂O + 6Mg.

MgCl₂.6H₂O + 6Mg.

Навѣски: соли—2,03 гр., магнія—1,4 гр. Видимой реакціи нѣтъ. При нагреваніи до 100° выдѣлилось 20 куб.см. водорода.

Изъ 6 молекулъ кристаллизационной воды соли вступило въ реакцію: 0,166 мол., или 2,76%.

MgCl₂.6H₂O + 6Mg + ZnCl₂.

Навѣски: соли—2,03 гр., магнія—1,5 гр., ZnCl₂—1,4 гр. Отдѣльные компоненты смѣси насыпались въ колбочку одинъ за другимъ. Реакція пошла при 60° безъ толчка. Энергичное выдѣленіе газа. Собрано 170 куб. см.

Вступило въ реакцію кристаллизационной воды: 1,407 мол., или 23,46%.

ZnCl₂ активируетъ.

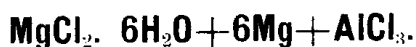
MgCl₂. 6H₂O + 6Mg + HgCl₂.

Навѣски: соли—2,03 гр., магнія—1,5 гр., сулемы—2,7 гр. Въ колбочку сначала была насыпана сулема, затѣмъ смѣсь магнія и соли. Реакція пошла толчкомъ при 55°. Выдѣлилось 100 куб. см. водорода. При дальнѣйшемъ нагреваніи до 100° газа больше не выдѣлялось.

Кристаллизационной воды вступило въ реакцію: 0,828 мол., или 13,80%.

HgCl₂ активируетъ.

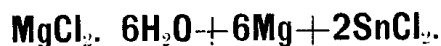
*) Сравнительно малое количество воды, вступившей въ реакцію, объясняется тѣмъ, что смѣсь совершенно не удается перемѣшать.



Навѣски: соли—2,03 гр., магнія—1,5 гр., AlCl_3 —1 гр. Вспышки не было при нагреваніи до 100° . Внешній видъ смѣси не измѣнился. Выдѣлилось 68 куб. см. водорода.

Кристаллизационной воды вступило въ реакцію: 0,563 мол., или 9,36%.

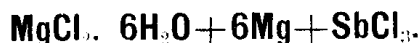
AlCl_3 слабо активируетъ.



Навѣски: соли—2,03 гр., магнія—1,5 гр., SnCl_2 —3,8 гр. Смѣшаны въ ступкѣ. Реакція пошла при 60° толчкомъ. Вся масса раскалилась до красна. Газа сразу выдѣлилось около 335 куб. см. Внешній видъ продукта реакціи: бѣлая, пронизанная пустотами, ноздреватая масса.

Кристаллизационной воды вступило въ реакцію: 2,773 мол., или 46,22%.

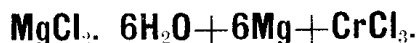
SnCl_2 энергично активируетъ.



Навѣски: соли—2,03 гр., магнія—1,5 гр., SbCl_3 —2,2 гр. Смѣшаны въ колбочкѣ. Реакція пошла толчкомъ при 55° . Внешній видъ продукта реакціи: черная масса. Водорода выдѣлилось около 80 куб. см.

Кристаллизационной воды вступило въ реакцію: 0,662 мол., или 11,04%.

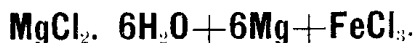
SbCl_3 активируетъ.



Навѣски: соли—2,03 гр., магнія—1,5 гр., CrCl_3 —1,9 гр. Вспышки нѣтъ. Нагреваніе велось до 100° . Водорода выдѣлилось 44 куб. см.

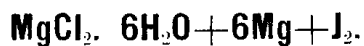
Кристаллизационной воды вступило въ реакцію: 0,364 мол., или 11,04%.

CrCl_3 слабо активируетъ.



Навѣски: соли—2,03 гр., магнія—1,5 гр., FeCl_3 —1,5 гр. Навѣски всыпались въ колбу одна за другой. Очень энергичная реакція пошла при 50° . Выдѣлилось много газа; количество его не измѣрено, такъ какъ въ концѣ опыта сорвался чашечка прибора.

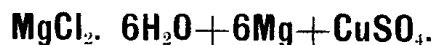
FeCl_3 энергично активируетъ.



Навѣски: соли—2,03 гр., магнія—1,5 гр., іода—1,3 гр. Навѣски всыпаны въ колбочку, какъ въ предыдущемъ опытѣ. Реакція пошла толчкомъ при обыкновенной температурѣ при встряхиваніи. Собрано 80 куб. см. водорода.

Кристаллизационной воды вступило въ реакцію: 0,652 мол., или 11,04%.

I_2 энергично активируетъ.



Навѣски: соли—2,03 гр., магнія—1,5 гр., CuSO₄—1,6 гр. Реакція не пошла. Наибшій видъ смѣси не измѣнился. Водорода выдѣлилось 8 куб. см.

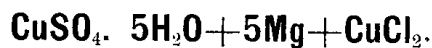
CuSO₄ не активируетъ.

Полученные результаты сведены въ таблицѣ 8.

ТАБЛИЦА 8.

Реакція: MgCl ₂ . 6H ₂ O + 6Mg + активаторъ.	Температура начала реакціи.	Количество кристаллиза- ционной воды, вступившей въ реакцію до 100°:	
		молекулъ	‰
MgCl ₂ . 6H ₂ O + 6Mg	не наблюдается	0,165	2,76
MgCl ₂ . 6H ₂ O + 6Mg + ZnCl ₂	60°	1,407	23,46
„ „ „ + HgCl ₂	55°	0,828	13,80
„ „ „ + AlCl ₃	не наблюдается	0,563	9,36
„ „ „ + 2SnCl ₂	толчокъ при 60° и раскол. смѣси	2,773	46,22
„ „ „ + SbCl ₃	55°	0,662	11,04
„ „ „ + CrCl ₃	не наблюдается	0,364	6,07
„ „ „ + J ₂	при обыкновен. температурѣ	0,662	11,04
„ „ „ + FeCl ₃	50°	обильн. выдѣл. водор.	
„ „ „ + CuSO ₄	не активируетъ.		

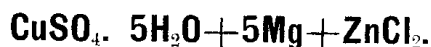
Активированіе реакціи CuSO₄. 5H₂O + 5Mg. Съ кристаллогидратомъ CuSO₄. 5H₂O металлъ Mg, въ видѣ порошка или пыли, при нагрѣваніи до 100° не реагируетъ. Въ присутствіи же веществъ, оказавшихся въ предыдущихъ опытахъ активаторами, реакція протекаетъ слѣдующимъ образомъ. Магній во всѣхъ опытахъ брался въ видѣ пыли.



Навѣски: соли—1,25 гр., магнія—0,60 гр., CuCl₂—0,7 гр. Сильная реакція толчкомъ при 45°. Сразу выдѣлилось много газа. Постепенное выдѣленіе газа продолжалось и дальше при нагрѣваніи смѣси до 100°. Собрано 172 куб. см. водорода.

Изъ 5 молекулъ кристаллизационной воды кристаллогидрата вступило въ реакцію: 2,848 мол., или 56,96‰.

CuCl₂ энергично активируетъ.



Навѣски: соли—2,5 гр., магнія—1,2 гр., ZnCl₂—1,4 гр. Реакція пошла около 70°, тотчасъ затѣмъ послѣдовалъ сильный взрывъ.

ZnCl₂ энергично активируетъ.

CuSO₄. 5H₂O + 5Mg + HgCl₂.

Навѣски: соли—2,50 гр., магнія—1,20 гр., HgCl₂—2,7 гр. Реакція пошла толчкомъ при 70°. Сразу выдѣлилось 140 куб. см. водорода, затѣмъ при нагрѣваніи до 100° еще 40 куб. см.

Вступило въ реакцію 1,490 мол. кристаллизационной воды или 29,80%.

HgCl₂ активируетъ.

CuSO₄. 5H₂O + 5Mg + AlCl₃.

Навѣски: соли—2,50 гр., магнія—1,20 гр., AlCl₃—1,3 гр. Реакція пошла толчкомъ при 60°. На поверхности смѣси бѣлый налетъ, повидимому, MgCl₂. При нагрѣваніи до 100° собрано газа 150 куб. см.

Вступило въ реакцію 1,242 мол. или 24,84% кристаллизационной воды.

AlCl₃ активируетъ.

CuSO₄. 5H₂O + 5Mg + SnCl₂.

Навѣски: соли—2,50 гр., магнія—1,20 гр., SnCl₂—1,9 гр. Реакція пошла толчкомъ при 75°. Водорода выдѣлилось 120 куб. см. Темно-сѣрая масса; продуктовъ возгонки нѣтъ. На шейкѣ колбы капли воды.

Вступило въ реакцію 0,993 мол. или 19,87% кристаллизационной воды.

SnCl₂ активируетъ реакцію.

CuSO₄. 5H₂O + 5Mg + SbCl₃.

Навѣски: соли—2,50 гр., магнія—1,20 гр., SbCl₃—3,0 гр. Реакція пошла сильнымъ толчкомъ при 60°. При этомъ выдѣлилось 72 куб. см. водорода. При дальнѣйшемъ нагрѣваніи водородъ не выдѣлялся. Въ колбѣ—спекшаяся масса черного цвѣта, слоистая и съ пустотами.

Вступило въ реакцію 0,596 мол. кристаллизационной воды или 11,92%.

SbCl₃ активируетъ.

CuSO₄. 5H₂O + 5Mg + CrCl₃.

Навѣски: соли—2,50 гр., магнія—1,20 гр., CrCl₃—1,6 гр. Реакція пошла толчкомъ при 70°. Выдѣлилось 150 куб. см. водорода. При дальнѣйшемъ нагрѣваніи водородъ, повидимому, не выдѣлялся.

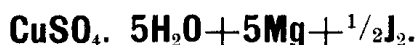
Вступило въ реакцію 1,242 мол. кристаллизационной воды или 24,84%.

CrCl₃ активируетъ.

CuSO₄. 5H₂O + 5Mg + CuSO₄.

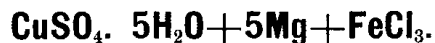
Навѣски: соли—2,50 гр., магнія—1,20 гр., CuSO₄—1,6 гр. Реакція не идетъ. На стѣнкахъ колбы много капель воды.

CuSO₄ не активируетъ.



Навѣски: соли—2,50 гр., магнія—1,20 гр., іода—1,30 гр. Реакція пошла очень энергично при 50°. Тотчасъ затѣмъ произошелъ сильный взрывъ.

Іодъ энергично активируетъ.



Навѣски: соли—2,50 гр., магнія—1,20 гр., FeCl₃—1,6 гр. Реакція пошла сильнымъ толчкомъ при 60°. Пробку вырвало, почему количества газа не измѣрено. Продуктъ реакціи—темная, рѣзко слоистая масса, пронизанная пузырями.

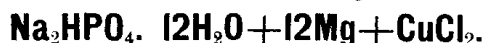
FeCl₃ энергично активируетъ.

Полученные результаты сведены въ таблицѣ 9.

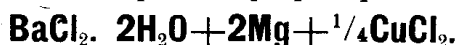
ТАБЛИЦА 9.

Реакція: CuSO ₄ . 5H ₂ O + 5Mg + активаторъ	Температура начала реакціи	Количество кристаллиза- ціонной воды, вступившей въ реакцію до 100°:	
		молекулъ	‰
CuSO ₄ . 5H ₂ O + 5Mg	при температурѣ	до 100° не	реагируетъ
CuSO ₄ . 5H ₂ O + 5Mg + CuCl ₂	45°; толчокъ	2,848	56,96
» » » + 1/2J ₂	50°	взрывъ	
» » » + FeCl ₃	60° бурно, вод	ородъ не уд	алось собр.
» » » + AlCl ₃	60° толчокъ	1,242	24,84
» » » + SbCl ₃	60° толчокъ	0,596	11,92
» » » + ZnCl ₂	70°	взрывъ	
» » » + HgCl ₂	70° толчокъ	1,490	29,80
» » » + CrCl ₃	70° толчокъ	1,242	24,84
» » » + SnCl ₂	75° толчокъ	0,993	19,87

Отдѣльные опыты активирования. Приведемъ въ заключеніе рядъ отдѣльныхъ опытовъ активирования.

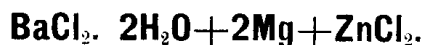


Навѣски: соли—1,80 гр., магнія—1,50 гр., CuCl₂—2,00 гр. Реакція пошла чрезвычайно энергично при растираніи смѣси въ ступкѣ.



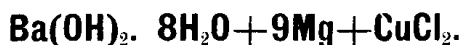
Навѣски: соли—2,50 гр., магнія—0,50 гр., CuCl₂—0,3 гр. Реакція пошла толчкомъ около 70°. Водорода выдѣлилось около 40 куб. см.

Вступило въ реакцію кристаллизаціонной воды: 0,331 мол., или 16,56‰.



Навѣски: соли—4,8 гр., магнія—1,00 гр., ZnCl₂—2,80 гр. Выдѣлилось водорода 116 куб. см.

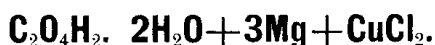
Вступило въ реакцію кристаллизаціонной воды: 0,480 мол., или 24,01‰.



Навѣски: кристаллогидрата—3,10 гр.; магнія—2,20 гр., CuCl₂—1,30 гр. Реакція пошла при обыкновенной температурѣ при растираніи смѣси.

Второй опытъ. Навѣски тѣ же. Смѣсь приготовлена встряхиваніемъ порошокъ. Реакція пошла при обыкновенной температурѣ очень энергично. Приборъ не вмѣстилъ всего газа, почему количество измѣреннаго водорода меньше дѣйствительнаго. Собрано водорода 375 куб. см. Продуктъ реакціи—пористая масса, на днѣ бѣловатая, блестящая; наверху буроватая, вѣроятно, отъ выдѣлившейся мѣди.

Вступило въ реакцію 3,105 мол. кристаллизационной воды, или 38,81⁰/₀.



Навѣски: кислоты—1,3 гр., магнія—0,70 гр., CuCl₂—1,3 гр. Реакція пошла при 50° сильнымъ толчкомъ. Выдѣлились бѣлые пары. Изъ колбы слышенъ острый запахъ. Продуктъ реакціи—масса слоистаго сложенія. При нагрѣваніи до 100° выдѣлилось 140 куб. см. водорода.

Вступило въ реакцію 1,159 мол. кристаллизационной воды, или 57,95⁰/₀.



Навѣски: кислоты—2,10 гр., магнія—0,70 гр., CuCl₂—1,3 гр. Реакція пошла вспышкой около 36°. Продуктъ реакціи—спекшаяся, слоистая масса. При нагрѣваніи до 100° выдѣлилось всего около 110 куб. см. водорода, главная часть при вспышкѣ.

Вступило въ реакцію 0,911 мол. кристаллизационной воды, или 91,07⁰/₀.

Эти опыты сведены въ таблицѣ 10.

ТАБЛИЦА 10.

Реакція:	Температура начала реакціи.	Количество кристаллизационной воды, вступившей въ реакцію до 100°:	
		молекулъ	%
Na ₂ HPO ₄ . 12H ₂ O + 12Mg	не наблюдается	2,32	19,32
» » » + CuCl ₂	при растираніи въ ступкѣ		
BaCl ₂ . 2H ₂ O + 2Mg	реакція не идетъ		
» » » + ¹ / ₄ CuCl ₂	70° толчокъ	0,331	16,56
» » » + ZnCl ₂	»	0,480	24,01
Ba(OH) ₂ . 8H ₂ O + 5Mg	при нагр. до 190°	0,604	7,55
Ba(OH) ₂ . 8H ₂ O + 9Mg + CuCl ₂	при обыкн. темп.	3,105	38,81
C ₂ O ₄ H ₂ . 2H ₂ O + 4Mg	не наблюдается	0,265	13,24
» » » + CuCl ₂	50° толчокъ	1,159	57,95
C ₃ H ₄ (OH) (CO ₂ H) ₃ . H ₂ O + 3Mg	не наблюдается	0,339	33,94
» » » + CuCl ₂	36° вспышки	0,910	91,07

Изъ приведеннаго только что опытнаго матеріала, собраннаго для провѣрки дѣйствія активаторовъ, выясняется что соли $ZnCl_2$, $HgCl_2$, $AlCl_3$, $SnCl_2$, $SbCl_3$, $CrCl_3$, $FeCl_3$, $CuCl_2$, а также J_2 , играющіе роль активаторовъ для реакціи $MgSO_4 \cdot 7H_2O + 7Mg$, суть активаторы и для реакціи $NaC_2H_3O_2 \cdot 3H_2O + 3Mg$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O + 6Mg$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O + 5Mg$, $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O + 12Mg$, $BaCl_2 \cdot 2H_2O + 2Mg$, $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O + 9Mg$, $C_2H_4O_2 \cdot 2H_2O + 4Mg$, $C_3H_4(OH)(CO_2H)_3 \cdot H_2O + 3Mg$. Подсказывается какъ бы выводъ, что вещества, сведенныя въ таблицѣ 5, являющіяся активаторами для реакціи $MgSO_4 \cdot 7H_2O + 7Mg$, будутъ активировать реакцію съ магниемъ и какаго угодно другого кристаллогидрата, или еще общѣе, *активирующая способность активатора не зависитъ отъ природы кристаллогидрата.*

Настаивать на такомъ выводѣ, однако, было бы преждевременно: съ одной стороны, нѣтъ еще въ распоряженіи подавляющаго опытнаго матеріала, съ другой стороны, теорія активирующаго дѣйствія активаторовъ едва только начата разработкой.

Активированіе реакціи магнія съ безводными основаніями и кислотами. Описанные выше опыты дѣйствія магнія на безводныя основанія и кислоты показали, что безводныя основанія не реагируютъ съ магниемъ съ выдѣленіемъ водорода даже при нагрѣваніи до 200° . Существенно было выяснить, не пойдетъ ли эта реакція въ присутствіи активаторовъ.

Активаторомъ во всѣхъ опытахъ служила соль $CuCl_2$. На одну молекулу кислоты или основанія бралась одна молекула активатора. Магній брался въ видѣ пыли. Опыты сдѣланы съ основаніями: $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ и кислотами: H_3PO_4 , HBO_3 , $HSbO_3$. Во всѣхъ случаяхъ замѣтной реакціи не обнаружено. Опытовъ съ другими активаторами произведено не было.

Продукты реакціи магнія на кристаллогидраты. Попытка изслѣдовать продукты реакціи магнія на кристаллогидраты сразу же натолкнулась на затрудненія. Задача анализа смѣси на содержаніе химическихъ индивидуумовъ вообще не проста, и въ данномъ случаѣ предварительные опыты и отдѣльныя пробы показали, что придется выработать методъ анализа. Такъ какъ это сильно задержало бы разработку уже полученныхъ результатовъ, то систематическое изслѣдованіе продуктовъ реакціи магнія на кристаллогидраты было поставлено во вторую очередь.

Впрочемъ, весьма вѣроятно—отдѣльныя пробы это всегда и подтверждали,—что продукты реакціи магнія на кристаллогидраты солей въ отсутствіи активаторовъ въ общемъ суть тѣ же, что и при дѣйствіи магнія на водные растворы этихъ же солей, и систематическое изслѣдованіе продуктовъ реакціи въ этихъ случаяхъ едва ли бы дало новые результаты.

Совершенно иначе стоит дѣло въ случаѣ реакціи въ присутствіи активаторовъ. Выясненіе вопроса, какое участіе принимаетъ активаторъ въ реакціи, очень важно, и систематическое изслѣдованіе продуктовъ реакціи въ этомъ случаѣ можетъ дать интересные результаты. Эту работу по возможности и предполагается выполнить въ ближайшемъ будущемъ.

В ы в о д ы.

1. Металлическій магній реагируетъ съ кристаллизационной водой кристаллогидратовъ съ выдѣленіемъ водорода.
2. Природа соли кристаллогидрата вліяетъ опредѣленнымъ образомъ на интенсивность реакціи.
3. Прибавленіе къ смѣси кристаллогидрата и магнія опредѣленныхъ солей (*активаторовъ*) сильно возвышаетъ интенсивность реакціи.
4. Соли, активирующія реакцію магнія съ однимъ кристаллогидратомъ, повидимому, будутъ активировать реакцію съ магніемъ и какого угодно другого кристаллогидрата.
5. Безводныя основанія и кислоты въ присутствіи и отсутствіи активаторовъ не реагируютъ съ магніемъ съ выдѣленіемъ водорода.

Томскъ, 25 марта 1911 г.*)

*) Работа была сдѣлана въ періодъ 1905—1906 г. Содержаніе ея было доложено на Первомъ Менделѣевскомъ Съѣздѣ въ 1907 г. (Труды Съѣзда, стр. 317). Въ полномъ объемѣ работа появляется здѣсь впервые.