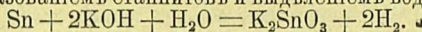


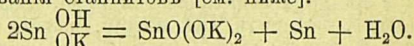
и кипитъ при 2270° (Гринвудъ), образ. тетрагональные кристаллы; весьма ковко и расплющивается въ тонкіе листочки; рѣжется ножомъ, но тверже свинца. Эта модификація постоянна между 18° и 160°. Выше 160° она переходитъ въ друг. ромбическую модификацію, ниже 18°—въ третью модификацію, такъ назыв. сѣрое О. Образование послѣдняго наблюдалось, по видимому, еще въ древности и неоднократно въ течение среднихъ вѣковъ. Именно, при долгомъ храненіи оловянныхъ предметовъ (посуды, органическихъ трубъ и пр.), подвергаемыхъ влиянію низкой темп., послѣдніе дѣлались хрупкими и нерѣдко нацѣло распадалась въ сѣрый порошокъ. При этомъ обычно переходъ бѣлаго О. въ сѣрое видоизмѣненіе начинается въ отдѣльныхъ точкахъ и затѣмъ постепенно распространяется, подобно настоящей заразы, по всей массѣ металла. Эта «оловянная зараза» въ средніе вѣка приводила неоднократно къ народнымъ волненіямъ, когда жертвой ея дѣлались оловянные трубы органа. Переходъ бѣлаго О. въ сѣрое опредѣляется тѣмъ обстоятельствомъ, что первое неустойчиво (метастабильно) при темп. ниже 18°. Однако, скорость, съ которой совершается такой переходъ, можетъ быть весьма различна и въ весьма сильной степени подвержена каталитическимъ влияніямъ. Для совершенно чистаго О. скорость этого процесса ничтожна. Она, однако, значительно ускоряется при наличности нѣкотораго количества сѣрой модификаціи, а еще въ большей степени—при соприкосновеніи бѣлаго О. съ двойной солью $[\text{SnCl}_6](\text{NH}_4)_2$ (см. ниже). вмѣстѣ съ тѣмъ (Когенъ) скорость превращенія сначала увеличивается съ пониженіемъ темп., достигаетъ максимума при -48° , а затѣмъ падаетъ. Это объясняется тѣмъ, что скорость реакціи, съ одной стороны, должна возрастать вмѣстѣ съ удаленіемъ отъ точки перехода ($+18^\circ$), а съ другой, какъ всякій химическій процессъ, должна падать по мѣрѣ паденія темп. Сѣрое О. отличается по сравненію съ бѣлымъ значительно меньшимъ уд. в., который близокъ къ 5,8, и хрупкостью. Послѣднимъ свойствомъ обладаетъ также ромбическое О., образующееся при нагреваніи обыкновеннаго или тетрагональнаго О. между 160—200°. Уд. вѣсъ ромбической модификаціи близокъ къ 6,55. Металлическое О. не измѣняется при обыкновенной темп. при дѣйствіи кислорода, воды и углекислаго газа, а потому его примѣняютъ для предохраненія желѣза отъ ржавчины, покрывая послѣднее тонкимъ слоемъ О. (жестъ и пр.). Съ хлоромъ и бромомъ О. энергично соединяется, давая соответствующія галоидныя соединения. Изъ кислотъ легко растворимо въ соляной (не слишкомъ разбавленной), особенно при нагреваніи. Азотная кислота, крѣпкая, почти совершенно не дѣйствуетъ, нѣсколько разбавленная (уд. вѣса около 1,3—1,4) энергично реагируетъ съ образованіемъ окисловъ азота и нерастворимой метаоловянной кислоты (см. ниже). Разбавленная сѣрая кислота дѣйствуетъ очень медленно,—крѣпкая при нагреваніи реагируетъ съ образованіемъ Sn , SO_4 и SO_2 . При кипяченіи О. растворяется также въ щелочахъ съ образованіемъ станинитовъ и выдѣленіемъ водорода:



Въ ряду напряженія О. занимаетъ мѣсто между болѣе благороднымъ свинцомъ и менѣе благородными Ni и Co. Малому электросродству О. отвѣчаютъ химическая природа его солеобразныхъ соединений. Гидраты окисловъ О. $\text{Sn}(\text{OH})_2$ и $\text{Sn}(\text{OH})_4$ обладаютъ одновременно характеромъ слабыхъ оснований и слабыхъ кислотъ, слѣдовательно, являются соединениями амфотерными, при чемъ основныя свойства въ $\text{Sn}(\text{OH})_2$ рѣзче выражены, нежели $\text{Sn}(\text{OH})_4$, а кислотныя—наоборотъ. При дѣйствіи кислотъ эти

гидраты даютъ соли типовъ SnX_2 и SnX_4 (напр., SnCl_2 и SnCl_4), при дѣйствіи щелочей станиниты, напр. NaHSnO_2 , и станнаты, напр. Na_2SnO_3 . Тѣ и другія соли съ водой даютъ явленія сильнаго гидролиза, а поэтому соли перваго типа показываютъ рѣзко-кислую, а втораго типа—щелочную реакцію. Въ своихъ типичныхъ соединеніяхъ О. является двухвалентнымъ (родъ записи) или четырехвалентнымъ (родъ окиси). [Въ металлургическихъ соединеніяхъ О., по видимому, имѣется намѣкъ на появленіе валентности = 3]. Всѣ эти признаки О. отлично гармонируютъ съ его положеніемъ въ нечетномъ ряду IV группы періодической системы. Въ частности О. является, съ одной стороны, аналогомъ углерода, съ другой—въ еще большей степени—германія.—Соединенія двухвалентнаго (закиснаго) О. Закись О. SnO получается при нагреваніи гидрата $\text{Sn}(\text{OH})_2$, особенно въ присутствіи небольшого количества щелочи. Черный порошокъ, загорающийся при накаливаніи на воздухѣ съ образованіемъ окиси SnO_2 ; въ соляной кислотѣ растворяется и даетъ SnCl_2 . Уд. вѣсъ колеблется отъ 6 до 6,6.—Гидратъ закиси О. $\text{Sn}(\text{OH})_2$ [по Шаффнеру $\text{Sn}_2\text{O}(\text{OH})_2$] осаждается изъ раствора SnCl_2 тѣкими или углекислыми щелочами въ видѣ бѣлаго аморфнаго осадка, растворимаго въ избыткѣ тѣдой щелочи; послѣднее свойство объясняется тѣмъ обстоятельствомъ, что $\text{Sn}(\text{OH})_2$ обладаетъ свойствами слабой кислоты и со щелочами даетъ соли, такъ назыв. станиниты, напр. $\text{Sn} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OK} \end{smallmatrix}$.

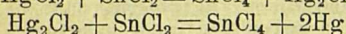
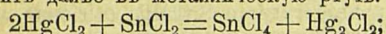
При нагреваніи станинитовъ изъ раствора выдѣляется черный порошокъ SnO , или же смѣсь его съ металлическимъ О.; въ послѣднемъ случаѣ идетъ окисленіе части Sn до четырехвалентнаго состоянія и образованія станинитовъ [см. ниже]:



Закиси О. отвѣчаетъ рядъ солей SnX_2 , характеризующихся присутствіемъ безцвѣтнаго двухвалентнаго катиона Sn^{++} . Послѣдній обладаетъ сильно выраженной тенденціей къ переходу въ четырехвалентный іонъ Sn^{++} , отвѣчающій солямъ окиси О.

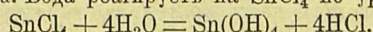
Поэтому соли закиси О. (въ кисл. растворѣ) являются сильными восстановителями (см. ниже, при SnCl_2). Еще болѣе сильными восстановительными свойствами обладаютъ вышеупомянутые станиниты (щелочные растворы солей закиси О.), содержащіе аніонъ $[\text{SnHO}]^-$, такъ какъ легко переходятъ въ станнаты съ аніономъ $\text{SnO}_3^{=}$.—Двухлористое О. SnCl_2 . Получается нагреваніемъ О. въ струѣ HCl , или же выпариваніемъ раствора О. въ соляной кислотѣ и нагреваніемъ остатка въ токъ безводнаго хлористаго водорода. Безцвѣтное кристаллическое вещество съ точкой плавленія 250° и точкой кипѣнія 605°. Плотность пара SnCl_2 между 640° и 1100° прогрессивно падаетъ отъ 8,55 до 7,08 (воздухъ = 1), что указываетъ на замѣтную ассоціацію (на присутствіе молекулъ Sn_2Cl_4 , такъ какъ для SnCl_2 нормальная плотность пара = 6,53). Въ сплавномъ сост. SnCl_2 растворяются небольшія количества металл. Sn , какъ это было обнаружено при электролизѣ безводной соли (Лоренцъ). Въ 100 ч. воды при 15° раств. 269,8 гр. безводной соли. Описаны гидраты SnCl_2 съ 1, 2 и 4(?) молек. H_2O . Въ обычныхъ условіяхъ получается двудводная соль $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, плавящаяся при 40,5°. SnCl_2 растворяется также въ нѣкоторыхъ органическихъ растворителяхъ (напр., въ 100 гр. ацетона 55,6 безводн. соли при 18°).

Водный раствор показывает кислую реакцию, а при сильном разбавлении мутнеть вследствие образования трудно растворимой основной соли $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$; обладает сильно редуцирующими свойствами, так как легко переходит в соединения четырехвалентного О. Такой переход совершается уже при стоянии на воздухе, при действии свободного кислорода с образованием SnCl_4 и продуктов его гидролиза (в кисл. раствор только SnCl_4), а также под влиянием солей хромовой и марганцевой кислот, солей окиси ртути, окиси меди, окиси золота и пр. Реакция между SnCl_2 и хлорным железом принадлежит к редкому случаю тримолекулярных реакций: $\text{SnCl}_2 + 2\text{FeCl}_3 = \text{SnCl}_4 + 2\text{FeCl}_2$. Действие SnCl_2 на селену ведет к образованию каломели, которая при избытке восстановителя переходит далее в металлическую ртуть:

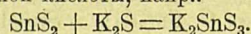


(чувствительная реакция на SnCl_2 и вообще на соли закиси О.). Раствор хлорного золота—прямо редуцируется до металлического золота. Бромистое О. SnBr_2 в твердом состоянии—желтого и иодистое О. SnI_2 —оранжевого цвета, во всех же отношениях аналогичны хлористому О.—Соединения четырехвалентного (окисного) О. Двуокись (окись) О. SnO_2 образует природный оловянный камень. В аморфном состоянии получается в виде белого порошка при обжигании О. на воздухе или при окислении соответствующих гидратов. В кристаллическом состоянии получается пропусканьем паров воды и SnCl_4 через накалившуюся до красна трубку, или же действием паров SnCl_4 на раскаленную известь (CaO). Удельный вес близок к 6,9. Плавится без разложения при 1127° и улетучивается в жару электрической печи. Восстановители (уголь, водород, СО, натрий, магний и др.) при высокой темп. дают (магний—со взрывом) металлическое О. При сплавлении со щелочами получают соли оловянной кислоты (станнаты), напр. Na_2SnO_3 . Гидрат окиси О. отвечает составу H_2SnO_3 (аналогично угольной кислоте H_2CO_3); известен в двух изомерных модификациях, известных под именем оловянной (или α -оловянной) и метаоловянной (или β -оловянной) кислоты. Первая образуется при осаждении станнатов разбавленными кислотами ($\text{Na}_2\text{SnO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SnO}_3$), или же действием аммиака на SnCl_4 в водном растворе; метаоловянная кислота получается при действии довольно крепкой азотной кислоты на металлическое О. с последующим тщательным промыванием водой. α -оловянная кислота легко растворяется как в кислотах, так и в щелочах. С HCl , напр., образует хлорное О. SnCl_4 , а с NaOH —станнат натрия Na_2SnO_3 (кристаллизуется с 3 молекулами H_2O и употребляется в технике под именем препаратной соли для крашения в качестве протравы; получается сплавлением SnO_2 с NaOH ; в холодной воде растворяется легче, нежели в горячей). Наоборот, метаоловянная кислота нерастворима ни в кислотах, ни в щелочах. При кипячении с HCl она переходит в своеобразное хлористое соединение, так назыв. метаклорное О. (см. ниже), нерастворимое в крепкой соляной кислоте, но растворимое в воде; при действии флюа натра метаоловянная кислота переходит в Na соль, нерастворимую в щелочах, но несколько растворимую в воде. Таким образом, двумя кислотам, α и β -оловянной, отвечают и два ряда производных, отличающихся друг от друга по свойствам. Сущность различия

между этими изомерными рядами с достоверностью неизвестна, но по всей вероятности она сводится к неодинаковой степени сложности молекулы, при чем тѣла мета-ряда являются полимерами соотв. соединений α -ряда. Во то же время природа этого различия находится в очевидной связи с коллоидальной природой соединений β -оловянной кислоты.—Четыреххлористое О. SnCl_4 (известное под именем *Spiritus fumans Libavii* с начала XVII в.) получается действием хлора на О. и представляет безцветную летучую жидкость, сильно дымящую на воздухе. Т. кипения 114° уд. в. 2,234 при 15° . С небольшим количеством воды SnCl_4 образует гидраты с 3, 4 и 5 молекулами H_2O , в избытке воды растворяющиеся. Такой раствор при хранении постепенно изменяется вследствие гидролиза. Вода реагирует на SnCl_4 по уравнению:

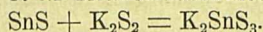


За этими процессами всего удобнее следить по изменению электропроводности раствора SnCl_4 . Свеже-приготовленный раствор очень худо проводит ток (безводное SnCl_4 —непроводник), но с течением времени, по мере образования хорошего проводника HCl , электропроводность растет и под конец достигает некоторого предельного значения. Последнее достигается, когда между SnCl_4 , водой, соляной кислотой и оловянной кислотой, находящейся в состоянии коллоидального раствора, устанавливается равновесие. Такое отношение SnCl_4 указывает на крайнюю слабость основных свойств гидрата окиси О. (значительно слабее, нежели у гидрата закиси). С последним обстоятельством стоит в связи резко выраженная наклонность к образованию комплексных соединений, из которых важнейшими являются хлоростаннаты, соли кислоты $\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$, во многих отношениях аналогичны хлороплатинатам (Me_2PtCl_6) и с ними изоморфны. Таковы: $\text{K}_2[\text{SnCl}_6]$, $\text{Rb}_2[\text{SnCl}_6]$ и др. Аммонийная соль $(\text{NH}_4)_2[\text{SnCl}_6]$ употребляется в технике под именем пинксальта (pinksalt). Полученное, как было указано выше, метаклорное О. по новейшим исследованиям не обладает вполне определенным составом: отношение $\text{Sn} : \text{Cl}$ вообще меньше 4 и колеблется в зависимости от способа приготовления и очистки препарата (Биронъ). По видимому, мы имеем здесь смесь различных продуктов, образующихся в результате конденсации нескольких молекул SnCl_4 и гидрата окиси О., случай, аналогичный, напр., поликремневым кислотам. Метаклорное О. (как и метаоловянная кислота) до сих пор не было получено в кристаллическом состоянии. Оно отличается растворимостью в воде, но в противоположность обыкновенному или α -хлорному О., нерастворимо в крепкой соляной кислоте и, кроме того, показывает характерную реакцию (также не свойственную αSnCl_4)—желтое окрашивание с двуххлористым О.—Двуфтористое О. SnF_2 получается в кристаллическом состоянии (сусальное золото) при нагревании фтора и О. в присутствии ртути и нашатыря; аморфное—осаждается фтороводородом из окиси солей О. в виде желтого порошка, растворимого в фтористых щелочах и фтористом аммонии. Последнее объясняется образованием солей сульфо-оловянной кислоты, напр.:



Соединения двухвалентного О., напр. SnCl_2 , также осаждаются фтороводородом, давая бурый осадок однофтористого О. SnF . Но в отличие от SnS_2 однофтористое О. нерастворимо ни в K_2S , ни в $(\text{NH}_4)_2\text{S}$; зато оно растворяется в многофтористых

щелочахъ и аммоніи. Причинъ этого различія заключается въ слѣдующемъ: SnS_2 является тѣоангидридомъ тѣооловянной кислоты H_2SnS_3 , а относится къ ней какъ CS_2 къ H_2CS_3 , или иначе какъ SnO_2 къ H_2SnO_3 и какъ CO_2 къ H_2CO_3 . Закисное же соединеніе SnS не обладаетъ ясно выраженнымъ кислотнымъ характеромъ и съ K_2S не даетъ сульфосоли; образованіе этой послѣдней имѣетъ мѣсто только при условіи наличности избытка сѣры, необходимаго для перехода O . къ высшей валентности:



Въ вышеприведенныхъ свойствахъ и реакціяхъ SnO_2 и SnS_2 ясно видна аналогія O . съ углеродомъ, а также съ германіемъ (см.).—Сплавы O . весьма разнообразны, и многіе изъ нихъ важны по практическимъ приложеніямъ. Въ этихъ сплавахъ обнаружены слѣдующія интерметаллическія соединенія: Li_3Sn , Li_3S_2 , Li_2Sn ; Na_4Sn , Na_2Sn , Na_4Sn_3 , NaSn , NaSn_2 ; $\text{K}_2\text{Sn}(\text{?})$, $\text{KSn}(\text{?})$, KSn_2 , KSn_4 ; $\text{C}_4\text{Sn}(\text{?})$, Cu_3Sn , $\text{CuSn}(\text{?})$, Ag_3Sn , AuSn , AuSn_2 , AuSn_3 ; $\text{CaSn}_2(\text{?})$, SnMn , SnMn_2 , SnMn_3 ; SnNi_3 , SnNi_2 , SnNi ; SnCo , SnCo_2 ; Sn_3Pt , Sn_3Pt_2 , SnPt , SnPt_3 . Практически важны: бронзы—сплавы O . и мѣди (часто съ примѣсью небольшого количества Zn и Pb); фосфорная бронза, кромѣ SnCu , содержитъ еще фосфоръ; кремнистая бронза—кремній. Бронзы легко отливаются и обладаютъ, смотря по составу, различными цѣнными для практики свойствами. Сплавъ O . и свинца образуетъ такъ назыв. паяльный сплавъ. Амальгамы O . употребляются при изготовленіи зеркалъ.—Аналитически закисное O . открывается при помощи реакціи съ сулемой (см. выше) или по появленію синяго окрашиванія съ молибденовокислымъ аммоніемъ (чувствит. 1 ч. SnCl_2 въ 1 500 000 ч. воды). Количественно O . опредѣляется въ видѣ SnO_2 или объемнымъ путемъ (окисленіемъ закиснаго O . въ окисное при помощи титрованного раствора іода или хлорнаго желѣза). При образованіи различ. соединеній O . (въ тверд. сост.) выделяются слѣд. количества тепла въ б. калоріяхъ:

SnO	$\frac{1}{2}\text{SnO}_2$	SnCl_2	$\frac{1}{2}\text{SnCl}_4$	SnBr_2	$\frac{1}{2}\text{SnBr}_4$
70,7	70,6	80,9	64,8	61,5	49

Л. Ч.

Олово и оловянные руды. Добыча O . изъ оловяннаго камня основана на восстанавливающемъ дѣйствіи угля и окиси углерода при бѣлокалильномъ жарѣ. Чистота и выходъ производимаго металла, а также правильный ходъ восстановительнаго процесса (отсутствіе настылей) находятся въ прямой зависимости отъ степени обогащенія руды, поэтому необходимо возможно полное удаленіе пустой породы отъ руды, что достигается отчасти механическимъ путемъ, отчасти химическимъ (обжигъ, вывѣтриваніе). Восстановленіе O . изъ предварительно обогащенной руды производится посредствомъ сплавленія послѣдней съ углемъ. Восстановленіе производится или въ отражательныхъ, или же въ шахтенныхъ печахъ. Шахтенныя печи всегда идутъ на древесномъ углѣ—коксъ не можетъ быть употребленъ, такъ какъ даетъ значительныя количества золы, которая должна быть ошлакована, а избытокъ шлаковъ влечетъ значительныя потери O . Шахтенныя печи даютъ менѣе чистое O .; вслѣдствіе болѣе энергичнаго хода восстановительнаго процесса въ нихъ уносится сравнительно большее количество руды въ тигъ; шахтенный процессъ требуетъ значительнаго разрыхленія руды, что достигается добавкою шлаковъ отъ прежнихъ плавовъ, а чѣмъ больше шлаку,

тѣмъ больше потери O . Процессъ восстановленія ведется слѣдующимъ образомъ: руда, до завалки, смѣшивается съ $\frac{1}{5}$ по вѣсу тогожа каменнаго угля или антрацита, дающихъ весьма малый % золы, и только иногда прибавляютъ небольшое количество извести и полевого шпата для шлакованія этой золы; смѣсь смачивается, для избѣжанія распыленія во время завалки. Продолжительное процессъ отъ 6 до 12 часовъ, смотря по величинѣ завалки. Первые 5—8 часовъ температура постепенно повышается при закрытыхъ окнахъ; по прошествіи этого времени масса тщательно перемѣшивается черезъ отверстіе, лежащее ближе къ тягѣ, дабы по возможности избѣжать окисляющаго дѣйствія атмосферы; послѣ перемѣшиванія даютъ наибольший нагрѣвъ и выдерживаютъ отъ $\frac{3}{4}$ до 1 часу, затѣмъ вновь перемѣшиваютъ. На этомъ оканчивается процессъ восстановления: внизу получается жидкій металлъ, наверху шлакъ. Рядомъ съ восстановленіемъ O . происходитъ и восстановленіе постороннихъ металловъ, частью же и шлакованіе ихъ. Какъ металлъ, такъ и шлакъ вытекаютъ черезъ открытое очко въ тиглы, расположенные около печи; шлакъ или снимаютъ, или заставляютъ стекать въ сосудъ съ проточной водой, гдѣ онъ растрескивается и такимъ образомъ подготавливается для послѣдующей обработки съ цѣлью выдѣленія изъ него механически захваченнаго O . O . же перепускаютъ въ ниже стоящій тигель. Въ результатѣ выплавки получается O -сырецъ, шлакъ и Härtling (сплавъ O . съ желѣзомъ). По Шлагенвалду, олово-сырецъ содержитъ 97,34% Sn . Рафинированіе производится въ Англіи въ пламенныхъ печахъ, подобныхъ тѣмъ, которыя употребляютъ для восстановленія олова изъ оловяннаго камня. O -сырецъ складывается въ кучу около порога и медленно сплавляется, при этомъ сначала плавится болѣе чистое O ., которое и выпускаютъ изъ печи въ желѣзный ковшъ, подогреваемый каменнымъ углемъ, поддерживая такимъ образомъ O . въ жидкомъ состояніи; въ расплавленный металлъ опускаютъ палки изъ свѣжаго дерева, вызывая бурленіе металла; при этомъ происходитъ окисленіе примѣсей, всплывающихъ на поверхность въ видѣ пѣны, часть же примѣсей (желѣзо) садится на дно, если дасть металлу отстояться. Такого рода переливаніе производятъ въ продолженіе 3 часовъ и затѣмъ даютъ металлу отстояться, при чемъ получаютъ 3 слоя; верхній, самый чистый, осторожно сливаютъ. Нѣмецкій рафинировочный процессъ состоитъ въ перепусканіи жидкаго металла черезъ слой раскаленнаго угля; задерживающееся углемъ болѣе загрязненное O . выбивается молотками для удаленія изъ него жидкаго болѣе чистаго O ., которое и присоединяется къ прошедшему черезъ уголь.

Оловянноорганическія или станноорганическія соединенія, станналкилы отвѣчаютъ типамъ SnX_2 и SnX_4 , соответственно закисы и окиси олова и, сверхъ того, еще промежуточному типу Sn_2X_6 . Въ O . соединеніяхъ нѣтъ прочной связи атома Sn съ углеродными атомами, такъ что при дѣйствіи свободныхъ галогеновъ, вмѣсто замѣщенія водорода углеводородныхъ остатковъ, въ O . соединеніяхъ происходитъ отщепленіе самыхъ остатковъ. Образуются станналкилы при дѣйствіи іодистыхъ алкиловъ на олово, взятое въ видѣ тонкаго порошка, или на сплавы олова съ натріемъ или цинкомъ. При дѣйствіи на чистое олово или на олово съ малой примѣсью натрия преимущественно получаютъ соединенія съ двумя углеводородными остатками, вида $\text{Sn}(\text{R})_2\text{J}_2$, напр., $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}_2$. Въ присутствіи большаго количества натрия образуются соединенія $\text{Sn}(\text{R})_3\text{J}$ и $\text{Sn}(\text{R})_4$. Послѣднія

весьма удобно получают также при действии цинкоорганических соединений на хлористое олово, напр.: $2\text{SnCl}_2 + 4\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = \text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 + \text{Sn} + 4\text{ZnCl}(\text{C}_2\text{H}_5)$. Действия цинкоорганическими соединениями на вышеупомянутые йодистые соединения, можно, между прочим, получать станналлы с различными углеводородными радикалами в составе, напр., $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}_2 + \text{Zn}(\text{CH}_3)_2 = \text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)_2 + \text{ZnJ}_2$. Высшие соединения олова SnR_4 представляют тяжелые, бесцветные, с слабым эфирным запахом жидкости, перегоняющиеся без разложения и не растворимые в воде. Стантетраметиль $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ кипит при 78° , уд. в. 1,314 (0°). Станте-траэтил $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ кипит при 181° , уд. в. 1,187 (23°). Одноиодистые соединения $\text{Sn}(\text{R})_3\text{J}$ также жидки, бесцветны и летучи, обладают острым запахом и еще большим уд. весом. $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{J}$ кипит при 170° , уд. в. 2,143 (0°). $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}$ кипит при 231° , уд. в. 1,833 (22°), немного растворимо в воде. При действии щелочей они дают гидраты окисей $\text{Sn}(\text{R})_3(\text{OH})$, кристаллические вещества, летучие с парами воды, растворимые в воде с сильно щелочной реакцией и с кислотами способны образовывать соли. $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{OH})$ кипит при 272° и плавится при 44° . Изъ отвечающих имъ солей $[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_2\text{SO}_4$ легко растворима в воде, $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ представляет застывающее на холоду масло пронзительного запаха, $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$ кипит при $222-224^\circ$, $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2\text{SO}_4$ —трудно растворимые в воде бесцветные призмы. Двуйодистые соединения $\text{Sn}(\text{R})_2\text{J}_2$ кристаллически, растворимы в воде, особенно в горячей. $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{J}_2$ —призмы желтого цвета, плавится при 30° , кипит при 228° . $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}_2$ —бесцветные призмы, плавится при $44,5^\circ$, кипит при 245° . При действии аммиака они дают белые, аморфные, нерастворимые в воде осадки окисей $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ и $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, которые с кислотами (соляной, серной, уксусной и др.) дают растворимые в воде и хорошо кристаллизующиеся соли. Станнтриэтил $\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6$ представляет пронзительного запаха жидкость, уд. в. 1,412 (0°), кипящую при 270° , нерастворимую в воде. Станндиэтил $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_x$ представляет густое, тяжелое, желтоватое масло, нерастворимое в воде, на воздухе быстро окисляется, образуя $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, а с галоидами тотчас соединяется, переходя в соответствующие соединения высшего типа. Соединения олова с другими радикалами (C_2H_7 , C_4H_9 , C_6H_{11}) также получены и изучены.

Оловянный камень (касситерит) — минерал, имѣющий состав SnO_2 (78,6% и 21,4% кислорода). Весьма часто представляет хорошо образованные кристаллы квадратной системы. Они имѣют обыкновенно короткостолбчатый вид (рис. 1), обусловливаемый развитием призмы 1-го рода ($m = \{110\}$) и призмы 2-го рода ($a = \{100\}$). На концах располагаются плоскости бипирамиды 1-го рода ($S = \{111\}$) и 2-го рода ($e = \{101\}$). Нередко встречаются и другие комбинационные формы. Простые кристаллы встречаются рѣже двойниковъ, у которыхъ плоскостью срастания и двойниковой плоскостью служатъ плоскости пирамиды 2-го рода (рис. 2). Иногда кристаллы О. камня принимаютъ вид иголокъ. Вообще по своимъ кристаллографическимъ особенностямъ О. камень представляет большое сходство съ рутиломъ и циркономъ. Спайность несовершенная. О. камень встречается въ плотныхъ и зернистыхъ массахъ. Твердость 6—7, уд. в. 6,8—7. Цветъ обыкновенно желтоватый, буроватый и черный. Окраска зависитъ отъ постороннихъ примѣсей. Блескъ алмазный или жирный.

Кислоты на него не действуют; легко сплавляется съ ждымъ кали. На углѣ съ содою при действии паяльной трубки даетъ корольекъ олова. О. камень встрѣчается, главнымъ образомъ, въ древнихъ силикатовыхъ породахъ (гранитахъ, гнейсахъ, порфирѣ и др.), но известенъ также въ породахъ осадочныхъ (глинистомъ сланцѣ и известнякѣ). Онъ образуетъ или жилы, или вкрапления въ общей массѣ породы. Обыкновенно О. камень сопровождается кварцемъ, вольфрамитомъ, шеелитомъ, берилломъ, топазомъ,

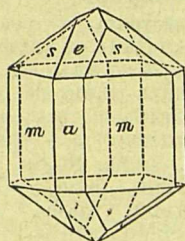


Рис. 1.

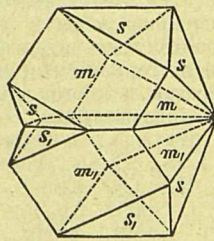


Рис. 2.

апатитомъ, плавиковымъ шпатомъ, а также некоторыми сернистыми соединениями. При разрушеніи коренныхъ месторожденій О. камень попадаетъ въ породы обломочныя, образуя, такимъ образомъ, вторичныя месторождения; таковы, напр., оловянные россыпи на п-овѣ Малаккѣ, о-въ Банка и др. Главныя месторождения О. камня находятся въ Англіи, Австраліи и о-въ Банка. Кромѣ этихъ странъ, онъ известенъ въ Финляндіи, вост. Сибири, въ Богеміи, Галиціи и др. Большую часть олова въ настоящее время доставляютъ о-въ Банка и Австралія. Въ Россіи разрабатывается только одно месторожденіе въ Финляндіи (Питкаранда).

Оловянные протравы, дающія со многими пигментами яркіе цветные лаки и отличающіяся сродствомъ къ волокнамъ, имѣютъ большое распространение. Какъ протравы употребляются какъ соли закиси, такъ и окиси; первыя—въ значительныхъ количествахъ при окрашиваніи шелка и шерсти, вторыя—при окрашиваніи хлопка. Весьма распространенная соль олова, хлористое олово, готовится раствореніемъ зерненого олова въ соляной кислотѣ при нагреваніи и затѣмъ кристаллизацией. Соль представляетъ мелкіе кристаллы, содержащіе двѣ частицы кристаллизационной воды. Какъ протрава по хлопку употребляется сравнительно рѣдко, главнымъ образомъ, въ ситцепечатаніи и пунцовомъ крашеніи. При окрашиваніи же шерсти этой соли расходуетъ довольно много, главнымъ образомъ, въ качествѣ протравы для кошенили и кверцитрона. При окрашиваніи шелка хлористое олово употребляется, главнымъ образомъ, для отяжеленія его. Азотнокислая закись олова готовится раствореніемъ свѣжеосажденной закиси олова въ азотной кислотѣ на холоду. Употребляется для закрѣпленія кошенили на шерстяныхъ издѣліяхъ. Изъ солей окиси наибольшее значение, какъ протрава, имѣютъ хлорное олово и оловяннонатровая соль или сода-станнатъ. Хлорное олово въ русской москательной торговлѣ носитъ названіе «окисженной соли» и готовится изъ хлористаго олова окисленіемъ его или хлоромъ, или азотною кислотой. Иногда какъ окислитель употребляется также хлорноватонатровая или хлорноватокалиевая соль. Подъ именемъ «роза-пинк-зальцъ» въ продажѣ известна двойная соль четырехъ хлористаго олова и хлористаго аммонія. Обѣ соли употребляются при окрашиваніи шелка въ свѣтлые

цвѣта, а также и для отяжелѣнія его. Значительное увеличеніе вѣса шелковой ткани достигается, пропуская ткань сперва черезъ растворъ окисленной соли, а затѣмъ черезъ растворъ соды. Сода-стан-нать или оловяннонатровая соль готовится сплавленіемъ вѣдраго натра, чилийской селитры и металлическаго олова, обыкновенно съ прибавкою поваренной соли. Продажный продуктъ представляетъ бѣлую полукристаллическую массу. Эта соль употребляется какъ протрава по шерстянымъ и хлопчатобумажнымъ тканямъ, въ особенности по загрнтовкѣ подъ нѣкоторыя запарныя краски. Подъ именемъ «О. композицій» въ продажѣ извѣстны различнаго рода О. протравы, приготовляемыя раствореніемъ олова въ смѣсяхъ соляной, азотной, а иногда и сѣрной кислотъ. Такого рода композицій извѣстно много, и онѣ носятъ самыя разнообразныя названія: «физика», «О. спиртъ», «желтый спиртъ», «амарантовый спиртъ», «составъ шарлахъ» и т. п.

Олонецкая губернія — въ приозерной половѣ сѣв. части Европ. Россіи, между 60°21'—65°16' с. ш. и 29°42'—41°57' в. д. Граничитъ съ С и СВ съ Архангельской губ., съ ЮВ—Вологодской, съ Ю—Новгородской и Петроградской, съ З—Лад-ожскимъ оз. и Вел. кн. Финляндскимъ. Площадь 130 719 кв. вер., а за исключеніемъ озеръ—112 614,5 кв. в., или 11 754 тыс. дес. По пространству 4-ая въ Евр. Россіи; больше ея губ.: Арханг., Вологодская и Пермская. 7 уѣздовъ: Петрозаводскій, Повѣнецкій, Олонецкій, Лодейнопольскій, Вытегорскій, Пудожскій и Каргопольскій. Сѣверная скалистѣ-гористая часть губерніи, составляющая продолженіе финской возвышенности, занимаетъ весь Повѣнецкій у., большую часть Петрозаводскаго, сѣв. часть Олонецкаго и сѣв.-зап. Пудожскаго до оз. Водлоозера и р. Водлы; пересѣкающіе ее кряжи тянутся съ ССЗ на ЮЮВ по направленію движенія льда ледниковаго періода; изъ нихъ Масельга (Повѣнецкій у.) служитъ водораздѣломъ бассейна Онежскаго оз. и Бѣлаго моря. Безчисленные озера и болота занимаютъ промежутки между кряжами; рѣки образуютъ пороги и водопады: на р. Сунѣ — Кивачъ (XXI, 542), Гирвась (XIII, 591), Поръ-Порогъ (см.). Врѣзываясь въ Онежское озеро, кряжи образуютъ рядъ полуострововъ и заливовъ (губъ), дальше выступаютъ мѣстами въ видѣ о-вовъ. Южная холмистая часть губ. мало отличается отъ сѣв.-русской равнины. Самая большая высота въ губ. — къ З отъ Сегозеро и къ С отъ оз. Суно — 286 м. Почва с.-з. части О. губ. почти исключительно песчаная съ валунами; большая же часть губерніи заполнена дерново-подзолистыми сугесями и глинистыми песками, отчасти съ примѣсью хряща и валуновъ, мѣстами переходящими въ скелетныя почвы; дерново-подзолистыя суглинки и суглино-сугеси залегаютъ на Ю губ., особенно въ Лодейнопольскомъ у. Повсемѣстно моховыя торфяники. Золото въ XVIII ст. добывалось въ Воицкомъ рудникѣ, при истокѣ р. Сѣв. Выгъ изъ Выгозера (Повѣнецк. у.); слѣды серебра и свинца—въ окрестностяхъ Выгозера; мѣдная руда—въ горной части О. губ., особенно въ Повѣнецкомъ и Олонецк. уу.,—въ XVIII ст. разрабатывалась. Желѣзные и рудами особенно богаты озера уу. Повѣнецкаго, Петрозаводск. и Пудожскаго; въ южныхъ уѣздахъ желѣзо добываютъ изъ болотъ. Бурый желѣзнякъ (Вытегор. у.), желѣзн. блескъ (въ уу. Петрозавод., Повѣнецкомъ и Олонецкомъ), магнитный желѣзнякъ—въ Повѣнецкомъ у. Залежи тяжелаго шпата (сѣрникоисл. баріи) на южн. Оленемъ о-въ Онежскаго оз. Мраморъ во многихъ мѣстахъ разрабатывается, особенно изъ горы Тивдіи (Петрозавод. у.), и идетъ на постройки Петрограда. Антрацитъ—въ уу. Петрозаводскомъ и Повѣ-

нецкомъ. Песчаники, известняки и сланцы, составляющіе хорошіе строительные матеріалы—въ тѣхъ же уѣздахъ; кремнистый песчаникъ О. губ. примѣненъ при постройкѣ Исаакіевского собора въ Петроградѣ, храма Спасителя въ Москвѣ, мавзолея Наполеона I въ Парижѣ. Огнеупорныя и гончарныя глины, гипсъ, азбестъ, бѣлый чистый кварцъ. Многія изъ минеральныхъ богатствъ О. губ. не разрабатываются или добываются въ сравнительно небольшихъ размѣрахъ. Минеральныя воды: Марціалыныя или Кончезерскія (XXII, 640), Соляные ключи у пог. Острѣчинскаго и Важинскаго, сѣрнистые—у оз. Лаче (Каргопольскаго у.) и Васозера. Орошеніе. Значительная часть О. губ. занята озерами и болотами; первыхъ насчитывается болѣе 2000, занимающихъ 18 397 кв. вер., изъ нихъ Онежское — 8568,9, часть Ладожскаго — 2604,2. Многія озера Лодейноп. и Вытегорск. уу., расположенныя на водораздѣлѣ, принадлежатъ къ числу періодически исчезающихъ (Шимозеро, Долгоз., Ундоз. и др.). Множество болотъ, особенно обширныхъ въ сѣв. и вост. частяхъ губерніи; среди нихъ много торфяныхъ. Изъ рѣкъ О. губ. принадлежатъ къ бассейну Балтійскому и Онежскому—Вытегра, Мегра, Ошпа, Лососинка, Шуя, Суна, Кумса, Повѣнчанка, Волда, Андома, онѣ впадаютъ въ Онежское оз., которое Свирью соединяется съ Ладожскимъ; прит. Свири—Оятъ, Олонка, Түлокса, Водлица. Къ Бѣломорскому бассейну относятся—Онега съ Волошкой и Выгъ, къ Каспійскому—Зап. Ковжа и Кема. Ковжа соединена съ Вытегерой Маріинскимъ каналомъ; каналы сооружены и вдоль южнаго берега Онежскаго оз. Маріинскій водный путь (XXV, 707) проходитъ по О. губ. Большинство рр. О. губ. вслѣдствіе порожистости несудоходно, но служатъ для сплава лѣса. Климатъ О. губ. суровый, но, благодаря близости моря и множеству озеръ, мягче, чѣмъ подъ тѣми же широтами вост. Россіи. Среднія температуры и количество осадковъ (въ мм.):

	Средняя температура			Осадковъ за годъ.
	года.	января.	юля.	
г. Повѣнецъ	+ 1,4	—11,7	+16,7	569
» Петрозаводскъ	+ 2,3	—10,2	+15,8	462
» Вытегра	+ 2,6	—11,2	+17,0	550
с. Сермакса (устье р. Свири)	+ 2,9	—10,4	+16,8	567

Самое сухое время года—конецъ весны и начало лѣта; осень очень сыра; дождей выпадаетъ болѣе всего въ іюль и августъ. Флора и фауна западной части О. губ. имѣютъ много общаго съ Финляндіей; флора по р. Свири весьма сходна съ таковой Невы. Въ лѣсахъ, покрывающихъ 63% всего пространства и 94% удобныхъ земель О. губерніи, преобладаютъ изъ хвойныхъ породъ—сосна и ель, изъ лиственныхъ—береза, осина, ива и черная ольха, въ Заонежѣ—липа, кленъ, вязъ и яблоня; лиственница встрѣчается сплошными насажденіями на В губерніи. Много ягодъ и грибовъ. Въ лѣсахъ бурый медвѣдь, волкъ, лисица, барсукъ («язвенецъ»), росомаха, куница, горностай, ласка, норка, выдра, рысь, бѣлка, заяцъ, сѣв. олень, лось; между Свирью и Петрозаводскомъ—сѣв. граница ежа. Птицы: глухарь, черный тетеревъ, рябчикъ, бѣлая и сѣрая куропатка («полевой рябчикъ»), лебедь, гусь, утка, журавль, чайка, гагара, куликъ, орелъ, филинъ, сова, соколъ, ястребъ; Свирь—сѣв. граница соловья. Воды богаты рыбой: лосось, паля (Онежское оз.), форель, ситъ, хариусъ, ряпушка