

ПОСОБИЯ ДЛЯ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

ДЖЕМС УОКЕР
ПРОФ. ЭДИНБУРГСКОГО УНИВЕРСИТЕТА.

ВВЕДЕНИЕ
В ФИЗИЧЕСКУЮ ХИМИЮ

ИЗДАНИЕ ТРЕТЬЕ

Дополненное и исправленное
по девятому английскому изданию
проф. Н. Л. ШИЛОВЫМ

Пров. 1965

Предисловие
акад. П. И. ВАЛЬДЕНА

Научно-Технической Секцией Государственного Ученого Совета
рекомендовано как пособие
для Физико-Математических Факультетов и Высших Технических Учебных Заведений

РЕСПУБЛИКАНСКАЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
БИБЛИОТЕКА



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКВА — 1926 — ЛЕНИНГРАД



ПРОВЕРЕНО
1956 г.

11429189

54
У62 x

54
У-62

Одесский Окрант № 5573

„ОДЕСПОЛИГРАФ“

2-я Гостип. им. т. Ленина,
Пушкинск., 18. Тел. № 5-49.
Заказ № 2026 — 4.000 экз.

ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ.

Наша научная литература обладает значительным числом учебников и руководств по физико-химии (и электрохимии). Ведь заслуженной известностью пользуются в кругах химиков как труды И. Каблукова, В. Кистяковского, В. Плотникова и др., так и переводы учебников и монографий В. Оствальда, Вант-Гоффа, Аррениуса, Нернста, Джонса и т. д. Ныне же к этой переводной литературе прибавляется учебник физической химии Уокера (James Walker). Не покажется ли появление подобной книги излишним? По моему личному мнению, учебник Уокера отличается от всех вышеупомянутых трудов некоторыми особенностями, вследствие которых он заслуживает видного места на-ряду с другими известными учебниками. В книге Уокера объединены все выдающиеся качества английских учебников вообще. Давая сжатое изложение физико-химии, этот учебник, однако, дает все существенное. Излагая сравнительно сложные проблемы; автор, однако, умеет это делать в популярной и замечательно ясной форме, — поэтому в его учебнике не встречаются сложные формулы и уравнения, требующие знания высшей математики. Для введения читателя в научные основания физической химии автор не столько пользуется богатством фактов, сколько множеством объяснений. Центр тяжести его труда, следовательно, заключается не в сообщенных в нем многочисленных фактах, а в философском их объединении; главная цель книги — ознакомить читателя с господствующими научными идеями современной физической химии — может считаться вполне достигнутой.

Автор написал учебник для своих английских слушателей-студентов, от которых он требует лишь знакомства с основаниями физики и химии. Содержание его лекций сравнительно богатое; несколько десятков глав отведено рассмотрению всех специальных вопросов и теорий физико-химии, а краткие литературные указания способствуют ознакомлению с подлинными и классическими исследованиями.

Несмотря на множество английских образцовых учебников по физической химии, книга Уокера, впервые вышедшая в 1899 г., выдержала в Англии уже семь изданий. Этот факт говорит сам по себе в пользу этой книги. Как ученый, Уокер занимает среди английских химиков видное место; как педагог и профессор химии Эдинбургского университета в Шотландии, он пользуется известностью и обладает опытом, приобретенным в продолжение многих лет академической службы. В международном химическом мире он известен своими исследованиями в области теории растворов, в частности явлений гидролиза, а многие русские химики его помнят со времени дружной совместной научной работы (в 1888 — 1889 гг.) у знаменитого учителя физической химии, В. Оствальда.

Рига, 18 октября 1914 г.

П. Вальден.

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ.

В этой книге я не претендую дать полный или даже систематический обзор физической химии; главная цель ее заключается в объяснении фактов. В течение десятилетнего преподавания этого предмета я на опыте убедился, что средний студент мало извлекает пользы из более крупных сочинений, которыми он до сих пор располагал; главной причиной этого является неумение студента устанавливать связь между имеющимися у него обычными сведениями по химии и предлагаемым ему новым материалом. Он занимается обыкновенной химией и химией физической совершенно отдельно, и вследствие этого вместо того, чтобы извлечь пользу из новой дисциплины для понимания своей описательной или практической работы, он просто чувствует себя обремененным лишней обузой для памяти, что совершенно бесполезно во всех отношениях. Такого рода положение вещей я постарался исправить в этом учебнике, выбрав некоторые главы физической химии и изложив содержащийся в них материал довольно подробно, постоянно имея в виду его практическое применение. При выборе материала и способе изложения я руководствовался собственным педагогическим опытом. Я старался устранить по возможности те затруднения, которые студент встречает на своем пути, и показать, где кроются препятствия. Если я удачно выполнил свою цель, то студент, после тщательного ознакомления с этим учебником, имеющим характер введения, будет в состоянии пользоваться более крупными руководствами Оствальда, Нернста и Вант-Гоффа.

Предполагая, что студент, пользующийся этой книгой, прошел уже обычный курс химии и физики, я либо мало, либо совсем не уделю места объяснению терминов или элементарных понятий, которые в достаточной мере излагаются в учебниках названных предметов. В этой книге я употребляю везде лишь самую элементарную математику; начальные сведения из высшей математики требуются лишь для последней главы, которая содержит термодинамические доказательства, имеющие весьма важное значение для химика.

Так как даже для начинающего изучать физическую химию чрезвычайно важно непосредственное знакомство с оригинальными трудами, я дал несколько указаний на статьи, доступные вообще студентам, владеющим английским языком.

Август, 1899 г.

Дж. Уокер.

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА К ДЕВЯТОМУ ИЗДАНИЮ.

Несмотря на краткость времени, которое прошло с последнего издания, оказалось необходимым пересмотреть несколько глав и написать вновь те из них, которые касаются системы элементов и вопроса о внутреннем строении атомов.

В тексте даны ссылки на труды, посвященные специальным отделам, но для читателя, желающего углубиться в изучение предмета в его целом, рекомендуется книга: N. C. M. Lewis. *System of Physical Chemistry* (1920).

Август 1921 г.

Дж. Уокер.

ГЛАВА ПЕРВАЯ.

ЕДИНИЦЫ И ОБРАЗЦЫ ИЗМЕРЕНИЯ.

Чтобы выразить какую-нибудь величину, мы указываем число и название избранных единиц. Так, мы говорим: длина в 3 фута, температурная разность в 18 градусов и т. п. Название обозначает единицу, которой измеряется данная величина, а число показывает, сколько раз эта единица содержится в данной величине. Выбор единицы в каждом случае произволен и определяется удобствами измерения. В различных странах употребляются различные единицы длины, и даже в одной и той же стране иногда оказывается удобным пользоваться различными единицами. Так, например, длину, если она большая, измеряют милями, если же она малая, то — дюймами; существуют и промежуточные единицы, как, например, фут. Такого рода единицы имеют условное значение и установились привычкой, для ежедневной практики они иногда представляют некоторые удобства. Но когда мы переходим к рассмотрению научных вопросов, все эти произвольные единицы оказываются неподходящими и неудобными; они ведут к громоздким вычислениям, которых в значительной мере можно избежать при рациональном выборе единиц для различных величин.

Первое условие рациональной системы измерения заключается в том, чтобы все кратные и подразделения выбранной единицы были десятичными, соответственно нашей десятичной системе счисления. Для научных целей везде принята десятичная система, за исключением круговых мер и измерений времени, для которых все еще отчасти применяется старая система счисления, кратная шестидесяти. Единица длины подразделяется на десятые, сотые и тысячные части, если желают пользоваться меньшими единицами; если же мы желаем пользоваться большими единицами, то мы увеличиваем основную единицу в десять, сто или тысячу раз. Как уже было упомянуто, выбор основной единицы является совершенно произвольным. Во время французской революции, когда десятичная система впервые была введена во всеобщее употребление, за единицу длины был выбран метр, так как он представляет подходящую длину для практических измерений, а также особенно в силу того предположения, что он непосредственно может быть связан с размерами земли, в точности составляя десятиллионную часть четверти меридиана. Поэтому, теоретически говоря, величина единицы длины зависела от определения длины четверти земного меридиана. Но степень точности, с которой это определение может быть произведено, значительно ниже той, которая получается при сравнении двух коротких длин (например, около метра).

Далее, если бы метр точно определялся размерами земли, то основная единица длины менялась бы при каждом новом определении длины меридиана. Поэтому для практических целей метр узаконен, как расстояние, измеренное при известных условиях, между двумя метками на платино-иридиевом стержне, хранящемся в Париже, а предполагаемое точное отношение к окружности земли не принимается во внимание ¹⁾. С этого образца были сделаны копии, и отношение между ними и другими подобными эталонами длины, например, аршином, было определено с большой точностью.

Для многих научных целей удобной единицей является сотая часть метра, сантиметр, и в дальнейшем изложении мы им будем пользоваться большей частью при вычислениях.

Часто применяется также и миллиметр; для микроскопических и субмикроскопических измерений мы имеем:

$$\begin{aligned}\mu &= 1 \text{ микрон} = 10^{-4} \text{ см} = 10^{-3} \text{ мм} \\ \mu\mu &= 1 \text{ микромикрон} = 10^{-7} \text{ см} = 10^{-6} \text{ мм}.\end{aligned}$$

Единица Энгстрема (Ångstrom), применяемая в спектроскопии, равна 10^{-8} см или 10^{-7} мм и обозначается символом Å.

Единица массы (или веса) ²⁾, грамм, первоначально определялась, как масса (или вес) 1 кубического сантиметра воды при температуре, при которой она имеет наибольшую плотность, т.е. при 4°C. Выбор такой единицы находится в зависимости от постоянства свойств вещества (чистой воды), избранного произвольно для установления соотношения между единицами веса и кубической емкости, или объема. Первоначальный образцовый килограмм был приготовлен сообразно с этим соотношением; он был сделан равным 1000 граммов, согласно вышеприведенному определению, т.е. равным по весу одному кубическому дециметру воды в точке ее максимальной плотности. Однако, оказалось, что мы можем сравнивать друг с другом веса с гораздо большей точностью, чем это возможно при измерении объемов, поэтому точное соотношение между этими двумя единицами было оставлено, и для точных целей за килограмм принимается вес образцового килограмма из платины, хранящегося в Париже. Для обычных химических целей можно считать правильным, согласно с первоначальным определением, соотношение между единицами веса и объема, так как ошибка не превышает 0.01%, а такой степени точности химик достигает только в исключительных случаях. При измерении объема жидкостей за литр принимается не кубический дециметр, а объем, занимаемый количеством воды, которое может уравновесить образцовый килограмм в пустоте при 4°C.

Единица времени редко входит в химические вычисления. Основной единицей служит продолжительность времени, необходимого для соверше-

¹⁾ Согласно новейшим измерениям, десятиллионная часть четверти земного меридиана приблизительно на 0.1 миллиметра длиннее образцового метра.

²⁾ Когда химик пользуется обыкновенными весами, то он непосредственно сравнивает вес а, но так как независимо от места вес пропорционален массе, то он косвенно сравнивает массу веществ на двух чашках. Поэтому при определении количества вещества с помощью весов эти термины могут заменять друг друга.

ния некоторых космических процессов, — например, время, которое земля употребляет для совершения полного оборота вокруг своей оси. При определении скоростей химических реакций общепринятой единицей служит минута, измеряемая точно идущими часами.

Если установить единицы длины, веса и времени, то многие производные единицы могут быть этим в свою очередь установлены. В теоретических вычислениях очень часто употребляется система C¹ G. S., в которой, как указывают буквы, за основные единицы приняты сантиметр, грамм и секунда, и нам часто придется пользоваться ею. Например, вместо того, чтобы выражать среднее атмосферное давление, как давление столба ртути высотой в 76 см, во многих вычислениях удобно выражать его в граммах на квадратный сантиметр. Перевод легко сделать следующим образом. Положим, поперечный разрез ртутного столба равен 1 кв. см; если в таком случае, высота столба составляет 76 см, то общий объем ртути равен 76 куб. см, и давление на квадратный сантиметр представляет вес 76 куб. см ртути, т.-е. 1033 г ¹⁾. Таким образом, среднее давление атмосферы равно 1033 г на квадратный сантиметр.

Удельный объем вещества может быть определен, как число единиц объема, занимаемых единицей веса вещества. Поэтому в вышеуказанной системе он представляет число кубических сантиметров, занимаемых одним граммом. Удельный вес или плотность вещества есть число весовых единиц, занимающих единицу объема; в вышеуказанной системе это есть число граммов, занимающих один кубический сантиметр.

Эти определения прямо выводятся из единиц веса и объема и не зависят от свойств какого бы то ни было вещества, за исключением рассматриваемого. Однако, для целей измерения, в случае твердых веществ и жидкостей, гораздо удобнее и точнее сравнивать плотность или удельный объем одного вещества с плотностью другого, произвольно принятого за образец, чем производить абсолютное определение путем измерения веса и объема одного и того же вещества. За образец для сравнения обыкновенно берется вода по двум причинам. Во-первых, воду легко достать и легко очистить; во-вторых, вода служит образцовым веществом также и при других измерениях; в частности, она является веществом, которым мы пользовались для установления соотношения между единицами веса и объема. На основании этого соотношения плотность воды в наших единицах равна 1 (ср. стр. 2); если взять воду за образец и отнести к ней, как к единице, все плотности, то мы получаем таким образом лишь относительные плотности; впрочем, если определения производить при 4°, то полученные числа не будут сильно отличаться от абсолютных плотностей данных веществ. На опыте сравнение в случае жидкостей производится путем взвешивания одного и того же тарированного сосуда, наполненного поочередно водою и жидкостью, плотность которой требуется определить. Хотя действительный объем неизвестен, но известно, что он одинаков в обоих случаях, так что частное, полученное от деления веса данной жидкости на вес воды, дает относительную плотность этой жидкости.

¹⁾ Эта величина получается путем умножения 76 на удельный вес ртути, т.-е. на 13.59.

Чтобы с точностью отметить плотность какого-нибудь вещества, необходимо указать, при какой температуре было произведено определение или сравнение. Так как с изменением температуры всегда меняется объем веществ, то абсолютная плотность также изменяется с температурой. При обозначении относительной плотности, или удельного веса, необходимо указать не только температуру, при которой взвешивается вещество, но и ту, при которой взвешивается равный объем воды. Например, мы можем встретить такое обозначение, как $_{15.5}S_4 = 1.0653$, которое указывает, что вес данного вещества при 15.5° в 1.0653 раз больше веса такого же объема воды при 4° . Обыкновенно оба веса определяются при одной и той же температуре, например, при 15° ; или же данное вещество взвешивают при этой температуре и относят либо прямо, либо путем вычисления к воде при 4° , — при точке ее максимальной плотности. В последнем случае данная плотность весьма близка к абсолютной плотности вещества при указанной температуре.

Количества вещества всегда могут быть выражены единицами веса, в каком бы виде оно ни находилось. Приступая к измерению энергии, мы не находим такой общей единицы, которою бы можно было выразить ее количество. Каждая форма энергии, как теплота, работа, электрическая энергия, имеет свою собственную специальную единицу, но, согласно закону сохранения энергии, данное количество всякой формы энергии при всех условиях эквивалентно постоянным количествам других видов энергии; поэтому, чтобы выразить данное количество энергии какою-либо из единиц, мы должны лишь установить соотношение между различными специальными единицами энергии. Так, электрическая энергия обыкновенно выражается в вольт-кулонах, но ее легко выразить также механическими или тепловыми единицами; в таком случае числа указывают количества механической или тепловой энергии, в которую может быть превращена электрическая энергия.

„Абсолютная“ единица механической энергии, эрг, представляет собой произведение единицы длины на „абсолютную“ единицу силы, или дин $\times$ у, т.-е. на силу, необходимую для того, чтобы сообщить массе в 1 г в течение 1 секунды ускорение, равное 1 см в секунду. Однако, для наших целей удобнее вообще пользоваться весовыми единицами, в определение которых входит величина силы тяготения, действующей на тела на поверхности земли. Определяемая таким образом единица силы представляет вес в 1 г и равна 981 дине. Поэтому единица механической энергии представляет собой произведение этой единицы на единицу длины, т.-е. грамм-сантиметр.

Чтобы получить единицу теплоты и температурную шкалу, необходимо опять-таки обратиться к свойствам одного или нескольких произвольно выбранных веществ. Для получения температурной шкалы обыкновенно устанавливают две точки, при помощи вполне определенных и, по предположению, постоянных свойств какого-нибудь вещества, взятого за образец; расстояние между этими двумя точками делят на равные произвольные единицы, измеряемые по изменениям свойств какого-нибудь вещества, вызываемым изменением температуры. Так, при столбчатой шкале постоянными точками являются точка замерзания образцового вещества — воды и точка кипения ее под давлением 76 см ртуты. Пользу-

ясь ртутным термометром, мы принимаем, что равные изменения объема ртути соответствуют равным изменениям температуры ¹⁾, так что расчленяя полное изменение объема ртути между точками замерзания и кипения воды на 100 равных частей, мы получаем обыкновенный стоградусный термометр. Подобным же образом, пользуясь водородным термометром, мы предполагаем, что равные приращения объема соответствуют равным повышением температуры. В каждом случае наше измерение температуры зависит от свойств какого-нибудь отдельного вещества, и вовсе не следует считать, что температура, измеренная при помощи одного вещества, будет точно совпадать с температурой, измеренной при помощи другого вещества. Действительно, температурные показания ртутного и водородного термометров никогда точно не совпадают, за исключением того случая, если оба термометра были приведены в соответствие при установлении их постоянных точек и их градуировании. Для точной сравнительной работы мы относим температуры к интернациональной водородной шкале. „Интернациональный“ водородный термометр представляет прибор с постоянным объемом, т.-е. вместо измерений изменения объема, вызванного изменением температуры, мы при его помощи измеряем изменение давления при постоянном объеме. Шкала этого термометра имеет „постоянные точки при температуре таяния льда (0°) и при температуре паров кипящей дистиллированной воды (100°) при нормальном атмосферном давлении; водород берется под первоначальным давлением в 1 метр ртути“. Для температур между 0° и 100° максимальная разность между интернациональным и нормальным ртутным термометром составляет лишь несколько сотых градуса Цельсия. При теоретических вычислениях часто употребляются абсолютные температуры. Градусы абсолютной шкалы температур имеют такую же величину, что и градусы стоградусного термометра, но эта шкала начинается от точки, лежащей на 273 градуса ниже нуля стоградусного термометра. Поэтому абсолютная температура получается путем прибавления 273 к температуре стоградусной шкалы.

Обычная единица теплоты, удобная для химических целей, есть „малая калория“, или грамм-калория. Ее определяют грубо, как количество теплоты, необходимое для повышения температуры одного грамма воды на один градус Цельсия. Это количество не точно одинаково при всех температурах, т.-е. количество теплоты, необходимое для нагревания одного грамма воды от 0° до 1° , несколько отличается от количества теплоты, необходимого для его нагревания от 99° до 100° . Поэтому необходимо точно указать температуру, при которой происходит нагревание. Практически наиболее удобной является калория, измеренная при обыкновенной температуре, а именно между 15° и 16° . Большая или килограмм-калория равна 1000 малым калориям.

Важно установить отношение единицы механической энергии к единице теплоты, т.-е. определить механический эквивалент теплоты. Механическую энергию, например, энергию падающего тела, превращают в теплоту, путем трения или как-нибудь иначе, и измеряют количество механической энергии и количество теплоты, образующейся из

¹⁾ В случае ртутного термометра, а также и термометров с другими жидкостями, мы в действительности имеем дело с разностью изменения объема жидкости и содержащего ее сосуда.

нее. Таким путем найдено, что 42720 грамм-сантиметров эквивалентны 1 грамм-калории при 15°, т.-е. 42720 г, падая с высоты 1 сантиметра, производят количество теплоты, достаточное для того, чтобы поднять температуру одного грамма воды на один градус при 15°. В последующем изложении мы будем обозначать эту величину символом J.

В последнее время для термохимических целей нередко употребляется другая единица теплоты. Она называется джаулем и находится в простом соотношении с единицей механической энергии, будучи эквивалентна 10000000 эргов. Эта единица обозначается буквой j; большая единица, килоджауль, равна 1000 j. Соотношения между этими единицами и калорией при 15° указаны в следующих равенствах:

$$1 \text{ cal} = 4.189 \text{ j.}$$

$$1 \text{ j} = 0.2387 \text{ cal.}$$

Соотношения между единицами, употребляемыми при электрических измерениях, были предметом многих точных экспериментальных исследований. Единицы выбраны теоретически так, что приводят к единице электрической энергии, которая имеет простое отношение к абсолютной единице механической энергии. Теоретическую единицу сопротивления, ом, можно определить практически, как сопротивление столба ртути в 1 км. мм в поперечном сечении и в 1.063 метра длиной при 0°. Удобная для практических целей единица, именно ртутная единица Сименса, представляет собой сопротивление такого же столба ртути в 1 метр длиною. Удельная электропроводность выражается путем сравнения с проводимостью вещества, куб которого, имеющий ребра в 1 см, оказывает между двумя противоположными сторонами сопротивление в 1 ом. Так, удельная проводимость ртути при 0° составляет 10630 таких единиц, как это показывает упомянутое практическое определение ома. Для обозначения удельной проводимости, определяемой таким образом, обыкновенно употребляется символ κ .

Единицу количества электричества кулон, можно определить, как количество электричества, способное осадить при надлежащих условиях 1.118 мг серебра из раствора серебряной соли. Электрохимическая единица, или фарадэй, равная 96540 кулонам, представляет собою электрический заряд, который несет на себе один грамм-эквивалент ионов, например, заряд, который несут 107.9 г серебра в виде ионов.

Единица разности потенциалов или электродвижущей силы, вольт, находится в таком отношении к предыдущим единицам, что при разности потенциалов в 1 вольт между концами сопротивления в 1 ом, через это сопротивление проходит ток в 1 кулон в секунду—1 ампер. Для целей сравнения употребляется разность потенциалов между электродами нормального гальванического элемента. Так, элемент Кларка, часто употребляемый для этой цели, имеет разность потенциалов между электродами в 1.433 вольта при 15°, кадмиевый элемент—в 1.0183 вольта при 20°. Единица электрической энергии в ольт-кулон представляет собой произведение вольта на кулон и эквивалентна 1 джаулю, 10⁷ эргам или 10197 грамм-сантиметрам.

В связи с вопросом об единицах учащемуся настоятельно рекомендуется прочесть: Кларк Максвелл, *„Теория теплоты“*, I—IV гл.

ГЛАВА ВТОРАЯ.

АТОМНАЯ ТЕОРИЯ И АТОМНЫЕ ВЕСА.

Химики привыкли выражать свои экспериментальные результаты на языке атомной теории, предложенной Дальтоном в начале прошлого столетия. В эпоху ее возникновения факты, которые должна была объяснять эта теория, были сравнительно немногочисленны и несложны. В наши дни опытные данные бесчисленны и часто очень сложны, но тем не менее атомная теория дает легкий и удобный способ их формулировки и потому должна считаться теорией, удовлетворяющей своему назначению. Правда, понятия, связанные с термином „атом“, в течение ряда лет подвергались многим изменениям, но основная идея Дальтона не изменилась и повидимому долго будет сохранять свое значение в науке.

Результаты химического анализа показывают, что большинство веществ может быть расщеплено на более простые вещества, но что немногие из них, около восьмидесяти, не поддаются никаким усилиям разложить их и не могут быть составлены путем соединения каких-нибудь других веществ. Эти неразлагаемые вещества мы обыкновенно называем элементами и с помощью их выражаем состав всех других веществ. Из того, что мы до сих пор не в состоянии разлагать эти элементы, конечно, не следует, что когда-нибудь впоследствии не будут найдены методы их разложения. Действительно, из новейших исследований явствует, что радиоактивные элементы подвергаются непрерывному процессу самопроизвольного разложения (ср. гл. XXXIII). Как бы то ни было, в последующем изложении мы увидим, что элементы образуют группу веществ, отличающихся от других не только потому, что они неразложимы, но и потому, что им свойственны закономерности, не наблюдающиеся у веществ, известных под именем соединений.

Атомная теория в своем современном виде дает простое объяснение способу сочетания элементов при образовании соединений. Мы предполагаем, что каждый элемент способен делиться не бесконечно, а состоит из маленьких частичек — атомов, неделимых ни при каких обычных физических и химических процессах и тождественных между собою, в особенности по весу, хотя это последнее утверждение требует некоторых оговорок (ср. гл. XXXIV). Предполагают, что атомы различных элементов различаются по весу и по другим свойствам. По нашему предположению, соединения должны быть образованы из этих атомов, при чем способ предполагаемого их сочетания мы представляем себе согласно с наблюдаемыми фактами. Прежде всего следует допустить, что атомы сохраняют свой вес

неизменным, независимо от того состояния, в каком они могут находиться: все наши химические опыты показывают, что химическое изменение не сопровождается каким-либо изменением общего веса (или общей массы) реагирующих веществ. Обратно: для образования каждого данного соединения нужны атомы определенного рода и в определенных соотношениях. Предположение это необходимо для того, чтобы согласовать теорию с постоянством состава, обнаруживаемым всеми соединениями. Далее, так как число действительно существующих соединений ничтожно мало сравнительно с возможными сочетаниями различных атомов, то пришлось установить на опыте различные правила, ограничивающие природу и относительное число атомов, способных соединяться друг с другом: при таких ограничениях число возможных соединений ближе согласуется с числом существующих соединений. В этих правилах „валентности“, кроме веса атомов, принимаются во внимание и другие их свойства; в последнее время нашли нужным, в особенности по отношению к углеродному атому, сделать специальные предположения об его природе и о способе его соединения с другими атомами.

Из только что сказанного видно, что мы стремимся согласовать наше понятие об атоме с теми фактами, которые оно должно объяснить. Кроме понятия о постоянстве веса атома, в далътоновское время было принято предположение, что атомы соединяются друг с другом в отношениях, которые можно выразить при помощи простых целых чисел; это предположение было сделано для того, чтобы можно было согласовать теорию с законами постоянных и кратных отношений. Следует заметить, что в настоящее время мы едва ли можем говорить о существовании закона простых кратных отношений. Мы знаем вполне определенные соединения, состав которых можно выразить при помощи таких формул, как $C_{20}H_{23}N$, $C_{18}H_{14}O_5$, взяв эти два случайных примера из органической химии. Здесь нет даже приближения к простым кратным отношениям.

Когда теория Дальтона привела к принятию простой системы для выражения числовых отношений по весу, в которых элементы соединяются друг с другом и вообще вещества вступают в химическую реакцию, понятие об атоме практически было заменено чисто числовым понятием об эквивалентном весе или соединительном отношении (пай). В общем не ощущалось необходимости придавать понятию об атоме, кроме постоянного веса, какое-нибудь другое значение: фактов было недостаточно, чтобы вызвать необходимость какого-нибудь расширения этого понятия. Хотя продолжали употреблять термин „атом“, но это понятие практически относилось к числу. Лоран, например, в своем *Химическом методе* (1853) говорит: „Под именем „атомов“ я разумею эквиваленты Жерара или, что соответствует тому же, атомы Берцелиуса... Чтобы избежать всяких гипотез, термину „атом“ я буду придавать только тот смысл, который заключается в выражении „пропорциональное число“.

Для каждого элемента принималось число, выражавшее его соединительный вес, и состав всякого соединения выражался этими числами, как нормальными единицами. Поэтому чрезвычайно важно было установить отношение нормальных весов друг к другу, чтобы не могло быть сомнения или неопределенности при формулировке соединений. Не будь воз-

1

возможности соединения одних и тех же элементов в различных кратных отношениях, эта задача была бы легка. Следовало бы выбрать вес одного элемента в качестве основного нормального веса, к которому бы можно было отнести все другие элементы; так как в этом случае каждый элемент соединялся бы с любым другим элементом только в одном отношении, то не могло бы быть неопределенности. Но закон кратных отношений указывает на тот факт, что данный вес одного элемента может соединиться и более, чем с одним весом другого элемента, образуя иногда несколько соединений, и что при этом отношения весов второго элемента могут быть выражены с помощью простых целых чисел. Если принять соединительный вес водорода за нормальную единицу, то соединительный вес кислорода оказывается равным либо 8, либо 16, так как 1 г водорода соединяется с 8 г кислорода, образуя воду, и с 16 г, образуя перекись водорода. Так обстоит дело и с большинством других элементов. Выбор становится еще более сложным, когда рассматриваемый элемент не образует соединения непосредственно с водородом (как это часто случается), а с кислородом, который сам имеет неопределенный соединительный вес по отношению к водороду и часто дает различные соединения. Поэтому нужно было установить некоторый принцип, который позволил бы получить связанную систему соединительных весов, выбрав один соединительный вес для каждого элемента, и относя к нему все другие веса того же элемента.

Благодаря необыкновенной научной проницательности и прозорливости, Берцелиусу удалось найти систему чисел, не очень отличающихся от тех, которыми мы пользуемся в настоящее время, хотя руководящей нитью ему послужили только принципы аналогии и простота формулировки. Более правильный руководящий принцип был постепенно найден в общих закономерностях, проявляемых веществами в газообразном состоянии.

Когда атомная теория была впервые формулирована, не признавали никакой разницы между мельчайшими частичками элементов и соединений, — и те и другие одинаково называли атомами. Под атомом соединения подразумевали мельчайшую его частичку, способную существовать самостоятельно, при чем всякое дальнейшее деление должно было вызвать расщепление соединения на его элементы или на более простые соединения. Таким образом, речь шла в данном случае о мельчайшей частичке, которая могла быть разложена химически, но не механически. С другой стороны, мельчайшая частичка элемента представляла атом, который не мог быть разложен ни механически, ни химически. Таким образом, получалась некоторая разница в том значении, которое придавалось термину «атом» по отношению к тому или другому классу веществ; и пока эта разница не была сознана, изучение газов принесло мало пользы химической систематике. Гэ й - Лю с с а к впервые наблюдал, что газы вступают в химические реакции в простых объемных отношениях; при этом объемы различных газов, конечно, измерялись при одинаковых внешних условиях температуры и давления. Поэтому, согласно Д а л ь т о н у, газы (подобно всем другим веществам) также вступают в химическую реакцию в простых атомных отношениях. Таким образом, неизбежно получилась простая связь между атомами газов и занимаемыми ими объемами. Сам Д а л ь т о н, руководствуясь другими соображениями, пытался сделать предположение,

что равные объемы различных газов содержат одинаковое число атомов, т.-е. что веса равных объемов различных газов пропорциональны весам их атомов. Однако, он отверг это предположение, как несогласное с фактами. Два объема окиси азота дают при разложении один объем азота и один объем кислорода, т.-е., по предположению Дальтона, два атома окиси азота дают один атом азота и один атом кислорода. Но в двух атомах окиси азота должно содержаться по крайней мере два атома азота, если элементарные атомы действительно неделимы, что противоречит вышеуказанной гипотезе. Авогадро показал, как легко обойти это затруднение, если и для элементов расчленить понятие о неделимости, как об этом выше было сказано. Суть его рассуждения заключается в следующем.

Можно предположить, что частицы газа представляют собой мельчайшие частички, которые можно получить путем механического деления, будут ли они частицами элементов или соединений. Но из этого не следует, даже в случае элементов, что этот предел механической или физической делимости является также пределом химической делимости. Газообразные частицы соединения могут быть химически разложены на более простые частицы; так же могут быть разложены и газообразные частицы элемента, но только в последнем случае продукты разложения газообразной частицы должны быть атомами одного и того же рода, но не атомами различного рода, как в случае соединений. Поэтому он делал разницу между атомами и молекулами в том смысле, в каком эти термины употребляются в настоящее время. Молекулы представляют механически неделимые газообразные частицы, каждая из которых может состоять более, чем из одного элементарного атома, — из атомов различного рода в случае соединений и из однородных атомов в случае элементов.

Гипотеза, которую высказал Авогадро для объяснения соотношений между соединительными весами и объемами, сводилась к следующему. Равные объемы различных газов при одинаковых физических условиях содержат одинаковое число молекул, или веса равных объемов различных газов пропорциональны весам их молекул. Такое предположение устраняет затруднения при объяснении объемных отношений окиси азота и продуктов ее разложения. Согласно Авогадро, две молекулы окиси азота дают одну молекулу азота и одну молекулу кислорода. Но так как две молекулы окиси азота должны содержать по крайней мере два атома азота и два атома кислорода, то молекула азота должна содержать по крайней мере два атома азота, а молекула кислорода — два атома кислорода.

Всеобщее признание этого принципа оказалось на практике достаточным для установления соединительных весов элементов и привело к нынешней системе атомных весов. Хотя Авогадро формулировал свою гипотезу в 1811 г., но тогда время еще не созрело для нее; всеобщее признание она получила лишь после 1858 г., когда Канниццаро дал схему ее рационального приложения к органической и неорганической химии. В середине прошлого столетия в химии не было однообразия в способах числового выражения опытных данных: различные авторы употребляли различные системы соединительных весов, так что каждое соединение имело столько различных формул, сколько имелось различных таблиц эквивалентов. Пока принимались во внимание только весовые соотношения, одна система была не лучше, чем другая; но если принять во

внимание систематические наблюдения объемных отношений веществ, образующихся при химических реакциях, то только современная система атомных весов дает простое и правильное объяснение результатов.

Гипотезу Авогадро часто называют законом Авогадро, но при этом необходимо помнить, что она является чисто гипотетическим положением, и ее не следует смешивать с обобщенным выражением такого факта, как закон постоянных отношений. Последний не зависит ни от какой теории, тогда как первая является только гипотезой, что, конечно, несколько не умаляет ее значения. Можно считать, что именно принцип Авогадро дает возможность определять величину грамм-молекулярного или молярного веса (стр. 12).

На следующих страницах приводится очерк способов, применяемых для установления нашей современной системы атомных весов при помощи закона Авогадро. При этом нас интересует не абсолютный вес атомов и молекул, но нам необходимо только выразить их относительные веса по отношению друг к другу. Чтобы приступить к этому, необходимо выбрать нормальный вес, к которому должны быть отнесены все химические весовые соотношения. Выбор нормального веса является чисто произвольным, — выбирая его, мы соображаемся лишь с удобством вычисления. По практическим соображениям для этой цели были выбраны два элемента — водород и кислород. Дальтон выбрал водород, так как он имеет эквивалент наименьший из всех элементов; Берцелиус выбрал кислород, так как легко было прямо сравнивать эквиваленты других элементов с эквивалентом кислорода. Водород образует сравнительно немного вполне определенных и легко анализируемых соединений с другими элементами, так что сравнение с эквивалентом водорода обыкновенно возможно только косвенным путем, часто через посредство кислорода. Поэтому по международному соглашению в качестве нормального элемента выбран кислород, и его атомный вес принят равным в точности 16. Число, выбранное в качестве нормальной величины, является чисто произвольным. Дальтон принял 1 за атомный вес водорода, Берцелиус положил эквивалент кислорода равным 100 и к нему отнес все другие числа. Причина того, что для выражения атомного веса кислорода было выбрано число 16, когда этот элемент был принят за нормальный, заключается в следующем: если атомный вес водорода принять равным единице, как это делалось прежде, то число, выражающее в этом случае атомный вес кислорода, очень близко к 16. Таким образом, будем ли мы применять старую или новую единицу нормальных весов, мы практически получим одинаковый ряд чисел для атомных весов элементов, когда требуются только круглые числа.

На основании новейших исследований, произведенных различными лицами независимо друг от друга, отношение $H:O$ было определено точно и оказалось равным $1:15.88$, или $1.0076:16$. Поэтому при $O \approx 16$ мы получаем ряд атомных весов, которые все в 1.0076 раз больше, чем при $H=1$. Для целей точных определений следует принимать во внимание эту разницу между обеими системами, но для обычных химических целей достаточно приближенной системы круглых чисел, основанной на $O=16$, хотя мы все же часто считаем $H=1$ за теоретическое нормальное число и пользуемся им при вычислениях, не требующих очень высокой степени точности.

При установлении системы атомных весов, основанной на законе Авогадро, сравнивают веса равных объемов газов¹⁾. Веса равных объемов газов пропорциональны их относительным плотностям, и в данном случае эти плотности весьма удобно относить к плотности водорода = 2, или для точных целей, к плотности кислорода = 32, или же — к плотности чистого воздуха = 28.979. Плотность водорода принимается равной 2, вместо обычной 1, потому что, на основании вышеуказанного предположения, плотность газа выражается тем же числом, как и его молекулярный вес, но не половиной этого числа. Выбор единицы является совершенно произвольным, и мы свободно можем принять ту, которая представляется наиболее простой. Атомный вес водорода = 1, и на основании закона Авогадро мы должны заключить, что молекула водорода содержит два атома, чтобы объяснить, например, объемные отношения при образовании хлористого водорода из водорода и хлора. Два объема хлористоводородного газа образуются из одного объема водорода и одного объема хлора, отсюда, рассуждая таким же образом, как и выше в случае окиси азота, мы должны заключить, что каждая молекула водорода и хлора должна содержать по крайней мере два атома. Поэтому молекулярный вес водорода равен по крайней мере 2, если его атомный вес = 1. Таким образом, выгодно выражать молекулярные веса в тех же единицах, как и атомные веса, так как тогда молекулярный вес представляет просто сумму весов атомов, содержащихся в молекуле.

Поэтому определение относительного молекулярного веса вещества сводится к нахождению веса его пара в граммах, в том же объеме, какой занимают 2 г водорода, при одинаковых условиях температуры и давления. Этот вес называется грамм-молекулярным весом или молярным весом вещества, а занимаемый им объем называется грамм-молекулярным объемом. Практически он одинаков для всех газов, и при 0° и 76 см его можно считать равным 22.4 литра. Этим путем получают только грубые величины молекулярного веса, так как определение плотности газов и паров при обыкновенных условиях не удается производить с большой точностью; кроме того, закон Авогадро строго приложим только к идеальным газам, т. е. к тем газам, которые с абсолютной точностью подчиняются простому газовому закону. Для идеальных газов грамм-молекулярный объем равен 22.412 литра. Впрочем, легко получить истинный молекулярный вес из приближенной величины, полученной путем определения плотности пара, если принять во внимание результаты анализа, которые достигают большой точности²⁾. Ясно, что истинный молекулярный вес должен содержать количества элементов, которые являются точными кратными или дробными от соединительных отношений этих элементов, а соединительные отношения определяются непосредственно путем анализа. Поэтому за истинный молекулярный вес мы берем число, которое удовлетворяет этому условию и наиболее близко к относительному молекулярному весу. Например, молекулярный вес сернистого водорода, определенный по плотности пара, равен 34.4, т. е. 34.4 г сернистого водорода за-

¹⁾ Разумеется, объемы должны быть измерены при одинаковых условиях температуры и давления.

²⁾ Метод определения точных молекулярных весов газов из их физических свойств, независимый от анализа, мы найдем в X.гл.

нимают тот же объем, что и 2 г водорода при одинаковых внешних условиях. Но мы знаем, что на 1 г водорода в этом соединении приходится 16.0 г серы. А потому истинный молекулярный вес должен содержать кратное от 1 г водорода и такое же кратное от 16.0 г серы. Ясно, что этот вес должен быть представлен числом 34.0, так как оно равно $2(1.0 + 16.0)$. Следовательно, молекулярный вес сернистого водорода мы принимаем равным 34.0, вместо 34.4, т.-е. числа, полученного путем непосредственного определения плотности пара.

Атомный вес элемента выводится из молекулярных весов его газообразных соединений следующим образом. Пишут молекулярные веса газообразных соединений и рядом помещают число граммов данного элемента в этих весовых количествах соединений. Цифры во втором столбце представляют собой только результаты анализов, и их общий наибольший делитель равен атомному весу данного элемента. Примеры приведены в следующих таблицах. Первый столбец содержит числа грамм-молекулярные веса соединений; второй столбец содержит число граммов данного элемента в грамм-молекулярном весе; третий столбец показывает соотношение между этими числами и их общий наибольший делитель.

Водород.

Соединение	I	II	III
Хлористоводородная кислота	36.5	1	1
Бромистоводородная кислота	81	1	1
Иодистоводородная кислота	128	1	1
Вода	18	2	2×1
Сернистый водород	34	2	2×1
Водород	2	2	2×1
Аммиак	17	3	3×1
Фосфористый водород	34	3	3×1
Метан	16	4	4×1
Этан	30	6	6×1

О. н. дел. 1

Кислород.

Вода	18	16	1×16
Оксид углерода	28	16	1×16
Хлорокись фосфора	153.5	16	1×16
Оксид азота	30	16	1×16
Кислород	32	32	2×16
Двуокись углерода	44	32	2×16
Двуокись серы	64	32	2×16
Двуокись хлора	67.5	32	2×16
Трехокись серы	80	48	3×16
Метилнитрат	77	48	3×16
Четырехокись осмия	255.9	64	4×16

О. н. дел. 16

Хлор.

Соединение.	I	II	III
Хлористоводородная кислота	36.5	35.5	1×35.5
Двуокись хлора	67.5	35.5	1×35.5
Хлористый нитрозил	65.5	35.5	1×35.5
Хлористый циан	61.5	35.5	1×35.5
Хлор	71	71	2×35.5
Окись хлора	87	71	2×35.5
Хлористый тионил	119	71	2×35.5
Хлористый сульфурил	135	71	2×35.5
Треххлористый фосфор	137.5	106.5	3×35.5
Хлорокись фосфора	153.5	106.5	3×35.5
Хлороформ	119.5	106.5	3×35.5
Треххлористый бор	117.5	106.5	3×35.5
Четыреххлористый углерод	154	142	4×35.5

О. н. дел. 35.5

Азот.

Аммиак	17	14	1×14
Окись азота	30	14	1×14
Двуокись азота	46	14	1×14
Метилнитрат	77	14	1×14
Хлористый циан	61.5	14	1×14
Азот	28	28	2×14
Закись азота	44	28	2×14
Циан	52	28	2×14

О. н. дел. 14

Углерод.

Метан	16	12	1×12
Хлороформ	119.5	12	1×12
Окись углерода	28	12	1×12
Двуокись углерода	44	12	1×12
Хлористый циан	61.5	12	1×12
Этилен	28	24	2×12
Этан	30	24	2×12
Циан	52	24	2×12
Ацетилен	26	24	2×12
Пропан	44	36	3×12
Бутан	58	48	4×12
Пентан	72	60	5×12
Гексан	86	72	6×12
Бензол	78	72	6×12

О. н. дел. 12

Сера.

Сернистый водород	34	32	1×32
Двуокись серы	64	32	1×32
Трехокись серы	80	32	1×32
Хлористый сульфурил	135	32	1×32
Сера	64	64	2×32
Сернистый углерод	76	64	2×32

О. н. дел. 32

На основании вышеизложенного принципа мы теперь можем составить следующую таблицу атомных весов этих элементов:

Водород	= 1
Кислород	= 16
Хлор	= 35.5
Азот	= 14
Углерод	= 12
Сера	= 32

Эти числа являются общепринятыми величинами атомных весов рассмотренных нами элементов; и действительно, если какой-нибудь из этих элементов образует большое число летучих соединений, молекулярные веса которых могут быть определены по плотности их пара, то принятый нами принцип приводит к практически верным заключениям. Весовые количества данного элемента, заключающиеся в молекулярных весах его соединений, должны быть равны атомному весу или должны быть его кратными, так что, если мы возьмем общий наибольший делитель этих кратных, то он будет представлять либо простое кратное атомного веса, либо самый атомный вес. Из этого явствует, следовательно, что указанный метод дает только такие величины, которые не могут превышать атомных весов. Но если известно большое число летучих соединений элемента, то мало вероятности, чтобы общий наибольший делитель был все-таки еще кратным от его атомного веса, т.е. вряд ли может быть открыто новое вещество, для которого вес элемента, входящего в его молекулу не будет содержать целиком этого общего наибольшего делителя. Таким образом, установленный вышеуказанным способом атомный вес имеет большую степень вероятности. С другой стороны, если для определения плотности пара в нашем распоряжении имеется только немного летучих соединений элемента, то, понятно, этот метод не будет в состоянии дать достоверного результата. Однако, кроме метода плотности пара, в настоящее время мы обладаем и другими способами определения молекулярных весов (ср. гл. XX), так что для каждого элемента можно составить список большого числа соединений с известным молекулярным весом, даже если число летучих соединений некоторых элементов невелико. Пользуясь этими новыми методами мы с достаточной степенью достоверности можем установить атомные веса элементов при помощи молекулярных весов.

Инертные газы — аргон, гелий и др. — являются несомненно элементами, и только в последнее время удалось определить их атомный вес с абсолютной достоверностью. Они не вступают ни в какие соединения, так что нельзя сделать анализов, и единственным методом нахождения их атомных весов является определение их плотности. Их атомные веса можно считать равными их плотностям, отнесенным к плотности водорода, равной 2, т.е. принять, что их молекулы состоят из одного атома, пока не доказано противоположное. Это предположение имеет значительную степень вероятности, как мы увидим в последующем изложении (гл. IV и V).

Для установления атомных весов элементов пользуются и другими методами, но их в настоящее время следует рассматривать скорее, как способы, служащие для проверки метода определения их молекулярных весов, но не как независимо применяемые методы. Эти методы основаны на за-

конце Дюлонга и Пти (гл. IV) и на периодическом законе (гл. V); они будут изложены в тех главах, в которых рассматриваются эти законы.

На основании сказанного, установление точных величин атомных весов сводится к двум задачам: к определению ряда эквивалентов на основании точных количественных опытов и затем к выбору одного из них согласно некоторому определенному принципу, как изложено на предыдущих страницах. Способ выполнения количественных определений зависит от характера элемента, эквивалент которого должен быть найден; он обыкновенно состоит в точном сравнении весов двух веществ, содержащих одинаковое количество данного элемента. По возможности выбирают простые соединения с наименьшим возможным числом других элементов. Например, Берцелиус растворял 25,000 г свинца в азотной кислоте, выпаривал до суха азотносвинцовую соль и остаток прокаливал осторожно, при чем получал 26.925 г окиси свинца. Таким образом, 25 г свинца соединяются с 1.925 г кислорода, так что, если принять $O = 16$, то получим величину 207.8, представляющую возможный эквивалент свинца. Взяв среднее из четырех подобных опытов, мы получим величину 207.3. Однако, на все эти опыты может влиять систематическая ошибка, т.-е. ошибка, являющаяся результатом этого специального метода исследования. Поэтому эквивалент должен быть определен каким-нибудь другим дополнительным методом; Берцелиус превратил свинец прямо в сернистое соединение и получил 207.0 для соединительного веса свинца, приняв соединительный вес серы равным 32. Превратив взвешенные количества окиси свинца в сернокислую соль, он получил $Pb = 207.0$, приняв $O = 16$ и $S = 32$. Другие исследователи, пользуясь различными методами, все получили числа, близкие к 207.0; в настоящее время за наиболее достоверную принята величина 207.1, полученная Бакстером и Вильсоном из анализа хлористого свинца.

Ошибка при хорошо выполненном количественном определении при обычных лабораторных условиях равна около 0.1 процента превращенного количества. Чтобы ошибка не превышала 0.01%, нужно принять особые меры предосторожности; эта степень точности может быть достигнута только руками искусного экспериментатора. Кроме того, чтобы эта точная работа имела цену, разумеется, существенно, чтобы применяемые в работе вещества обладали известной степенью чистоты, сообразно с точностью количественных определений. „Химически чистые“ вещества обыкновенно все-таки содержат еще некоторое количество примеси, превосходящее 0.01% их веса, так что для очистки веществ, употребляемых при определении весового отношения, следует приложить особое искусство и старание. Даже после достижения экспериментальной точности в 0.01% и при работе с чистыми веществами ошибка в определении эквивалента в общем значительно больше этой величины. Так, предположим, что Берцелиус при превращении свинца в окись сделал ошибку только в 0.01%; тогда 25 г свинца должны дать 26.925 г окиси с возможной ошибкой в 0.0025 г. Но это значит, что количество кислорода с которым соединяется свинец, равно 1.925 с возможной ошибкой в 0.0025 г, т.-е. ошибкой в 0.12% количества кислорода. При установлении эквивалента свинца нужно принять во внимание это количество, так что ошибка в эквиваленте не меньше 0.12%, и потому величина 207.8, даже при

условии этой весьма большой экспериментальной точности, может быть неверна на две единицы в первом десятичном знаке.

Можно считать, что только для очень немногих элементов достигнута точность в $0.1^0\%$ при определении атомного веса. Атомные веса некоторых элементов были определены Стасом с большой экспериментальной тонкостью, и полученные им числа считаются вообще наиболее точными из старых определений¹⁾. В настоящее время Т. В. Ричардсом и его сотрудниками производится систематический пересмотр атомных весов наиболее важных элементов с целью определить их с возможной достижимой точностью. В виде примера новейшей работы мы можем привести определение отношения, в котором кислород и водород соединяются, образуя воду. При этом приходится взвешивать газы, и это обстоятельство значительно увеличивает экспериментальную трудность, так что едва ли можно ожидать большей степени точности.

Исследователи

Атомный вес
водорода при
 $O = 16$.

Дитмар и Гендерсон	1.0084
Скотт и другие	1.0082
Кук и Ричардс	1.0082
Кейзер	1.0075
Морлей	1.0076
Бертело	1.0074
Ледюк	1.0075
Нойес	1.0079
Бэрт и Эдгар	1.0077

Наибольшая разница между величинами, найденными различными исследователями, составляет $0.15^0\%$, что представляет очень хорошее совпадение. В настоящее время общепринятой величиной для атомного веса водорода является среднее число 1.0076, хотя в лаборатории обыкновенно достаточно пользоваться приближенной величиной, равной 1.0.

Таблица атомных весов на стр. 18 дает наиболее вероятные величины, достаточно точные для практического употребления, при чем каждая приведенная цифра имеет реальное значение. Так, атомный вес углерода, $C = 12.00$, указывает, что данный атомный вес вероятно лежит между 11.995 и 12.005. Возможно, что атомные веса некоторых элементов определены с большей точностью, чем та, которая здесь указана, но чаще имеет место обратное.

Местами последняя цифра напечатана мелким шрифтом. Это указывает, что эта величина представляет либо среднее из не вполне согласных определений, либо по какой-нибудь другой причине эта цифра отличается значительной неточностью.

При взгляде на эту таблицу мы видим около 40 элементов, атомные веса которых определены с такой точностью, что первой десятичной цифре можно приписать реальное значение. По теории вероятности мы могли бы ожидать, что величина первой десятичной цифры у трех десятых этих

¹⁾ Такими элементами являются: серебро, галлоиды, калий, натрий, свинец, сера и — с меньшей точностью — литий и азот.

ТАБЛИЦА.

АТОМНЫЕ ВЕСА (1923 г.).

Азот	N	14.008	Неон	Ne	20.2
Алюминий	Al	27.1	Никкель	Ni	58.6
Аргон	Ar	39.9	Ниобий	Nb	93.
Барий	Ba	137.4	Олово	Sn	118.
Бериллий	Be	9.1	Осмий	Os	190.
Бор	B	10.90	Палладий	Pd	106.
Бром	Br	79.9	Платина	Pt	195.
Ванадий	V	51.0	Празеодимий	Pr	140.
Висмут	Bi	209.0	Радий	Ra	226.
Водород	H	1.0076	Родий	Rh	102.
Вольфрам	W	184.	Рутуть	Hg	200.
Гадолиний	Gd	157.	Рубидий	Rb	85.5
Галлий	Ga	70.	Рутений	Ru	101.
Гелий	He	4.00	Самарий	Sm	150.
Германий	Ge	72.	Свинец	Pb	207.2
Железо	Fe	55.8	Селен	Se	79.2
Золото	Au	197.2	Серебро	Ag	107.8
Индий	In	114.	Скандий	Sc	45.1
Иридий	Ir	193.	Стронций	Sr	87.6
Иттербий	Yb	173.	Сурьма	Sb	120.
Иттрий	Y	88.	Сера	S	32.0
Иод	I	126.9	Таллий	Tl	204.
Кадмий	Cd	112.4	Тантал	Ta	181.
Калий	K	39.1	Теллур	Te	127.5
Кальций	Ca	40.0	Тербий	Tb	159.
Кислород	O	16.000	Титан	Ti	48.1
Кобальт	Co	58.9	Торий	Th	232.
Кремний	Si	28.3	Тулий	Tu	169.
Криптон	Kr	82.9	Углерод	C	12.00
Ксенон	Xe	130.	Уран	U	238.
Лантан	La	139.	Фосфор	P	31.0
Литий	Li	6.9	Фтор	F	19.0
Магний	Mg	24.3	Хлор	Cl	35.46
Марганец	Mn	54.9	Хром	Cr	52.0
Молибден	Mo	96.0	Цезий	Cs	132.8
Мышьяк	As	74.96	Церий	Ce	140.
Медь	Cu	63.5	Цинк	Zn	65.3
Натрий	Na	23.0	Цирконий	Zr	90.
Неодим	Nd	144.	Эрбий	Er	167.

элементов, именно у тринадцати будет лежать в пределах 0.15 целого числа. Однако, вместо трех десятых мы находим, что больше половины этого числа элементов, именно двадцать девять, имеют атомные веса, отличающиеся от целых чисел на 0.15 или меньше. Если мы рассмотрим только те элементы, атомные веса которых меньше 100, то заметим, что точность первого десятичного знака возрастает, так как в этом случае отношение этого знака к целому больше; однако, и здесь количество элементов, отличающихся от целых чисел, не более, как на 0.15, значительно больше половины. Если же рассмотреть только те элементы, атомные веса которых были определены Стасом, то мы найдем, что атомные веса двух третей из них отличаются от целых чисел менее, чем на 0.1. Трудно предположить, чтобы это приближение к целым числам являлось случайным. В начале прошлого столетия Прюут думал, что все атомные веса являются

кратными атомного веса водорода. На самом деле этого нет, ибо вполне точно исследованные элементы, как хлор и медь, имеют атомные веса, которых никак нельзя подвести под такую схему. Подробнее мы коснемся этих вопросов в XXXIV главе.

Для ознакомления с развитием понятий об атоме и молекуле и для систематизации атомных весов учащемуся рекомендуются *Atombic Club Reprints*, № 2, *Foundations of the Atomic Theory*; *Atombic Club Reprints*, № 4, *Foundations of the Molecular Theory*; *Atombic Club Reprints*, № 18, Cannizzaro, *Sketch of a Course of Chemical Philosophy*.

Интересный отчет о работах Стаса и общий обзор методов определения атомных весов можно найти в лекции, посвященной памяти Стаса J. W. Mallet'ом (*Journal of the Chemical Society*, 1893, 63, стр. 1). Некоторые работы Стаса над чистыми веществами перепечатаны в *Chemical News*, 1895, 72.

Учащемуся рекомендуются, кроме того, следующие новейшие работы по определению эквивалентов:

T. W. Richards (*Publications of the Carnegie Institutions of Washington*, 1910, 125) „Determination of atomic weights“.

E. W. Morley (*Smithsonian Contributions*, 29 и *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 1896, 20) „Combining Ratio of Oxygen and Hydrogen“.

P. A. Guye (*Journal de chimie physique*, 1916, 14) „The sources of error in determinations of atomic weights“.

R. J. Strutt (*Philosophical Magazine*, 1901 [6th series], 1, p. 311) *Tendency of the Atomic Weights to approximate to Whole Numbers*, а также

E. Feilmann (*Proc. Chem. Soc.*, 1912, 28, 283).

ГЛАВА ТРЕТЬЯ.

ПРОСТЫЕ ГАЗОВЫЕ ЗАКОНЫ.

Читатель, конечно, должен иметь понятие о том, что законы, которым подчиняется физическое состояние газов, носят чрезвычайно простой характер и имеют всеобщее применение. Давление и температура влияют на объем всех газов приблизительно в одинаковой степени, независимо от каких бы то ни было химических или физических свойств газов, так что мы можем установить для газов следующие общие законы:

1. Закон Бойля. — Объем данной массы газа изменяется обратно пропорционально производимому на него давлению, если температура газа остается постоянной.

2. Закон Гэя-Люссака. — Объем данной массы газа изменяется прямо пропорционально абсолютной температуре газа, если произведенное на него давление остается постоянным.

3. Давление данной массы газа изменяется прямо пропорционально абсолютной температуре, если объем газа остается постоянным.

Каждый из этих законов может быть выведен из двух других; в виде примера мы можем привести вывод третьего закона из законов Бойля и Гэя-Люссака. Пусть первоначально давление, объем и температура газа будут p_0 , v_0 и T_0 ; допустим, что газ нагревается при постоянном давлении p_0 до температуры T_1 . Тогда, согласно закону Гэя-Люссака,

$$\frac{v_0}{V_1} = \frac{T_0}{T_1},$$

если V_1 представляет объем при T_1 .

Теперь пусть газ будет сжат до первоначального объема v_0 при постоянной температуре T_1 . Согласно закону Бойля, произведение давления на объем газа всегда остается неизменным, если температура постоянна. Поэтому мы имеем при T_1

$$p_0 V_1 = p_1 v_0,$$

если p_1 представляет величину давления после сжатия до объема v_0 . Но из первого уравнения мы имеем

$$V_1 = \frac{T_1}{T_0} v_0.$$

Подставив эту величину во второе уравнение, мы получим

$$\frac{p_0}{p_1} = \frac{T_0}{T_1},$$

что и представляет собой выражение третьего закона — закона изменения давления с температурой при постоянном объеме.

Эти три отдельных закона можно представить в виде одного уравнения следующим образом. Допустим, что давление, объем и температура некоторой массы газа, p_0 , v_0 , T_0 изменяются и получаются конечные величины p_1 , v_1 , T_1 . Предположим, что сперва объем v_0 остается постоянным и что температура принимает свою конечную величину T_1 . Тогда газ будет иметь давление P_1 , которое определится из уравнения

$$\frac{p_0}{P_1} = \frac{T_0}{T_1}.$$

Пусть теперь газ расширится от v_0 до v_1 при постоянной температуре T_1 ; тогда новое давление p_1 получим из уравнения

$$P_1 v_0 = p_1 v_1,$$

откуда

$$P_1 = \frac{p_1 v_1}{v_0}.$$

Подставив эту величину P_1 в уравнение давления и температуры, мы, наконец, будем иметь

$$\frac{p_0 v_0}{p_1 v_1} = \frac{T_0}{T_1},$$

т.е. произведение давления на объем газа пропорционально абсолютной температуре.

Конечному результату можно придать также форму

$$\frac{p_0 v_0}{T_0} = \frac{p_1 v_1}{T_1}.$$

Это значит, что выражение $p v / T$ для данного количества газа всегда остается постоянным. Так как количество газа пропорционально взятому объему, если давление и температура постоянны, то числовая величина выражения $p v / T$ пропорциональна данному количеству газа или его объему. Далее, так как согласно закону Авогадро, грамм-молекулярные веса всех газов при одинаковых условиях давления и температуры занимают одинаковый объем, то из этого следует, что для этих количеств указанное выражение будет иметь постоянную величину, независимо от природы газа или условий, при которых измеряется объем. Поэтому для всех газов вообще имеем

$$\frac{p v}{T} = R,$$

где R представляет постоянную величину, а v — объем, занимаемый грамм-

молекулой газа. При 0° и 76 см. грамм-молекулярный объем равен 22.4 литра, или, для совершенного газа, 22.412 куб. см (ср. стр. 12). Давление p в граммах на квадратный сантиметр равно 1033 (стр. 3), а T равно 273. В виду этого для вычисления R мы имеем

$$R = \frac{1033 \times 22412}{273} = 84760.$$

Произведение pv выражается единицами энергии, — в вышеуказанном вычислении весовыми единицами или грамм-сантиметрами. В других единицах энергии, газовая константа R принимает другие значения, из которых наиболее важными являются следующие:

Единицы энергии	Величина газовой константы R
Джауль (вольт-кулон)	8.315
Грамм-калория при 15°	1.985
Вольт-фарадэй	0.8613×10^{-4}
Литр-атмосфера	0.08207

При измерении работы, совершаемой извне или самим газом, когда он меняет объем под внешним давлением, часто употребляется термическое уравнение в приближенном виде $pv = 2T$, где за единицу энергии принята грамм-калория. Например, если грамм-молекула газа образуется при химической реакции, например, при взаимодействии цинка и какой-нибудь кислоты, то поглощается некоторое количество теплоты для совершения внешней работы расширения; количество это равно $2T$ калориям, т.-е. 546 калориям, если реакция происходит при 0° С. Другие примеры применения этого уравнения можно найти в главах, в которых рассматриваются удельные теплоты, применение газовых законов к растворам и более специально — в главе, посвященной термодинамике.

Следует помнить, что эти простые газовые законы и получающиеся из них выводы строго приложимы только к идеальным или „совершенным“ газам, а реальные газы не подчиняются им точно. Однако, для целей обычных вычислений их можно большей частью применять и к реальным газам без особенно серьезных погрешностей, но требуются осторожность и оговорки при применении их к парам, близким к температуре их сгущения или к газам при очень больших давлениях (ср. гл. VIII и IX).

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ.

УДЕЛЬНЫЕ ТЕПЛОТЫ.

В 1819 г. Дюлонг и Пти заметили, что произведение атомных весов элементов на их удельные теплоты приблизительно постоянно. Разумеется, в то время атомные веса элементов были определены с очень малой точностью, но при тогдашней точности атомных весов наблюдавшаяся правильность являлась несомненной. В тех случаях, когда возникало сомнение, какому эквиваленту элемента следует отдать предпочтение, закон Дюлонга и Пти оказывался полезным. Пойнятно, рациональнее было выбирать тот эквивалент, который согласовался с правильностью, проявляемой другими элементами, а не тот, при котором исследуемый элемент представлял бы исключение. Этот способ, давший возможность выбирать один из возможных эквивалентов элемента для установления его атомного веса, оказался очень полезным в течение того периода, когда закон Авогадро не считался надежным руководящим принципом при установлении молекулярных и атомных весов; и даже после признания этого закона, закон Дюлонга и Пти оказывал большую услугу именно в тех случаях, когда применение закона Авогадро не удавалось по той или иной причине.

Надо иметь в виду, что закон Дюлонга и Пти основан на таком же принципе, как и закон Авогадро. Согласно закону Авогадро, за молекулярные веса мы принимаем те количества газов, которые занимают определенный объем при данных условиях, и из этих молекулярных весов мы выводим, путем соответствующего вычисления, атомные веса элементов. Согласно закону Дюлонга и Пти, за атомные веса твердых элементов мы принимаем те количества, которые обладают определенной теплоемкостью. Обыкновенно атомные веса, выведенные одним методом, совпадают с атомными весами, выведенными другим методом. И именно в виду того, что эти два закона не противоречат друг другу, а ведут к одному и тому же результату, можно питать большое доверие к системе атомных весов, полученных при их помощи; кроме того, периодические правильности, излагаемые в V гл., также оправдывают это доверие.

Закон Дюлонга и Пти можно выразить так: теплоемкость атомов приблизительно одинакова для всех твердых элементов. Атомная теплоемкость, как называют эту величину, получается путем умножения удельной теплоты элемента на его атомный вес; произведение приблизительно равно 6.4, если удельные теплоты и атомные веса определять в обычных единицах. Следующая таблица дает атомные веса и удельные теплоты твердых элементов, а также соответствующие произведения — атомную теплоемкость:

ТАБЛИЦА I.

Элемент	A Атомный вес	S Удельная теплота	A×S Атомная теплоемкость	A×S при 50° абсол. темп.
Литий	7	0.94	6.6	1.35
Бериллий	9	0.41	3.7	0.12
Бор (аморфный)	11	0.25	2.8	0.24
Углерод (алмаз)	12	0.14	1.7	0.03
Натрий	23	0.29	6.7	3.5
Магний	24	0.245	5.9	1.7
Алюминий	27	0.20	5.4	1.1
Кремний (кристаллический)	28	0.16	4.5	0.77
Фосфор (желтый)	31	0.19	5.9	2.4
Сера (ромбическая)	32	0.18	5.7	1.7
Калий	39	0.166	6.5	5.0
Кальций	40	0.170	6.8	2.8
Скандий	44	0.153	6.7	—
Хром	52	0.121	6.3	0.7
Марганец	55	0.122	6.7	1.3
Железо	56	0.112	6.3	1.0
Кобальт	59	0.107	6.3	1.2
Никкель	59	0.108	6.4	1.2
Медь	63	0.093	5.9	1.6
Цинк	65	0.093	6.1	2.5
Галлий	70	0.079	5.5	—
Мышьяк (кристаллический)	75	0.082	6.2	1.9
Селен (кристаллический)	79	0.080	6.3	2.9
Бром (твердый)	80	0.084	6.7	3.6
Стронций	87	0.074	6.5	4.8
Цирконий	91	0.066	6.0	2.4
Молибден	96	0.072	6.9	1.4
Рутений	102	0.061	6.2	1.1
Родий	103	0.058	6.0	1.4
Палладий	106	0.059	6.3	2.0
Серебро	108	0.056	6.0	2.6
Кадмий	112	0.054	6.0	3.5
Индий	114	0.057	6.5	—
Олово	119	0.054	6.5	3.4
Сурьма	120	0.052	6.2	2.9
Теллур	127	0.047	6.0	3.7
Йод	127	0.054	6.8	4.6
Лантан	139	0.045	6.2	4.6
Церий	140	0.045	6.3	4.6
Вольфрам	184	0.033	6.1	1.7
Осмий	191	0.031	6.2	1.5
Иридий	193	0.0324	6.3	1.9
Платина	195	0.032	6.3	2.6
Золото	197	0.032	6.3	3.2
Ртуть (твердая)	200	0.032	6.4	4.6
Таллий	204	0.0335	6.8	4.8
Свинец	207	0.031	6.4	5.0
Висмут	209	0.030	6.3	4.5
Торий	232	0.0276	6.4	4.6
Уран	239	0.0276	6.6	3.3

Мы замечаем, что хотя величины атомных теплоемкостей колеблются в известных пределах, но они в общем не очень разнятся от средней величины 6.4. Рисунок 1-ый показывает правильность соотношений между атомными весами и удельными теплотами в графической форме.

Атомные веса нанесены на оси абсцисс, удельные теплоты — на оси ординат. Если бы произведение было точно равно 6.4, то кривая имела бы правильную траекторию равносторонней гиперболы, как она нарисована на чертеже. Действительные значения обозначены крестиками и, как это ясно видно, лежат большей частью близко к кривой. Только элементы с малым атомным весом обнаруживают исключительно низкие значения для удельных теплот.

Все значения удельных теплот, указанные в таблице и на чертеже, получены при температурах выше нормальной температуры воздуха. Однако, для некоторых элементов удельная теплота сильно изменяется с температурой, и потому возникает вопрос: при какой температуре надо сравнивать удельные теплоты? Так, для угля мы имеем значения, приведенные в таблице II;

ТАБЛИЦА II.

Углерод.

Алмаз			Графит		
Температура	Удельная теплота	Атомная теплоемкость	Температура	Удельная теплота	Атомная теплоемкость
— 50	0.0635	0.76	— 50	0.1138	1.37
+ 10	0.1128	1.35	+ 10	0.1604	1.93
85	0.1765	2.12	61	0.1990	2.39
206	0.2733	3.28	202	0.2966	3.56
607	0.4408	5.30	642	0.4454	5.35
806	0.4489	5.40	822	0.4539	5.45
985	0.4589	5.50	978	0.4670	5.50

Из таблицы мы видим, что при низких температурах удельные теплоты алмаза и графита весьма различны; но при высоких температурах они становятся тождественными, достигая одинаковой предельной величины. Удельная теплота древесного угля значительно меньше удельной теплоты кристаллических модификаций углерода.

Надо отметить, что вообще чем плотнее модификация какого-нибудь элемента, тем меньше ее удельная теплота. При низких температурах мы не наблюдаем приближенного значения 6.4 для атомной теплоемкости, хотя при высоких температурах оно приблизительно остается постоянным для большинства элементов.

На основании измерений при температуре 50° абсолютной шкалы, т.-е. при —223° С. Дьюар показал, что при этой низкой температуре атомная теплоемкость не остается постоянной, но повышается и понижается периодически с возрастанием атомного веса и обыкновенно много ниже значения 6.4, свойственного обыкновенной температуре. Числа, полученные Дьюаром, приведены в последнем столбце таблицы 1-й.

Теоретические соображения приводят к выводу, что при абсолютном нуле удельная, а следовательно и атомная теплоемкость элементов равна нулю. Повидимому, опыт это подтверждает. Так, атомная теплоемкость

меди, равная 1.6 при 50° абсол. темп. падает до 0.05 при 15° абс. темп., а атомная теплоемкость алмаза практически равна нулю при всех температурах ниже 40° абсолютной шкалы.

В 1831 г. Нейман установил приближенный закон для соединений, имеющий такой же характер, как закон Дюлонга и Пти для элементов. Сравнивая соединения сходного химического характера, он нашел, что произведения их удельных теплот на молекулярные веса постоянны. Это можно выразить в следующей форме: сходные по своему составу соединения в твердом состоянии имеют равные молекулярные теплоем-

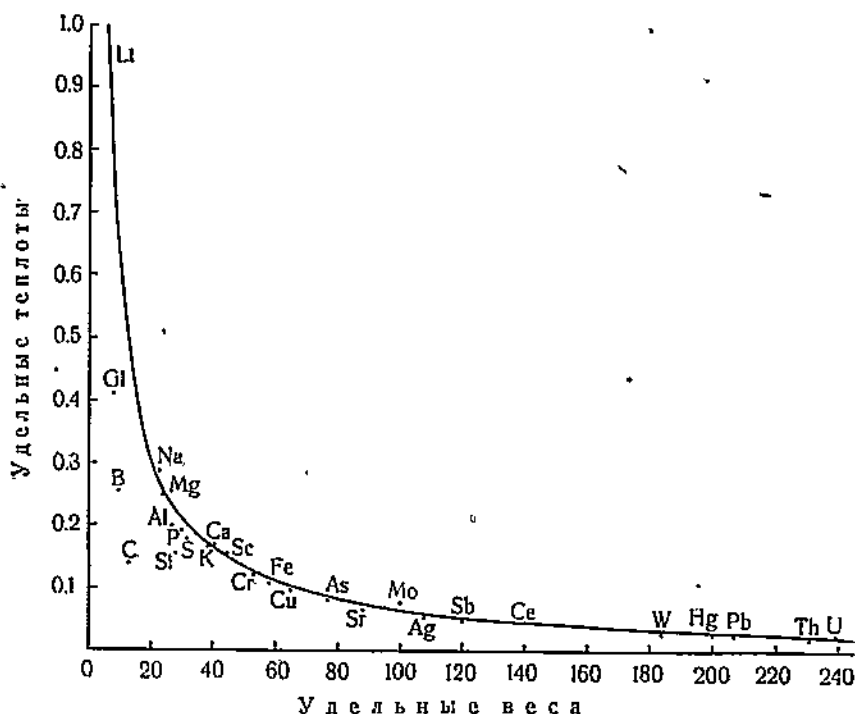


Рис. 1.

кости. Этот закон представляет специальный случай более широкой закономерности. Копп показал, что очень часто молекулярная теплоемкость твердого соединения равна сумме атомных теплоемкостей составляющих его атомов. Таким образом, соединяясь в молекулы, атомы сохраняют свою теплоемкость практически неизменной. При помощи этого общего правила были вычислены удельные теплоты элементов в твердом виде даже в том случае, когда сами элементы не были известны в таком состоянии. Например, удельная теплота твердого кислорода не могла быть определена непосредственно, но, находя молекулярные теплоемкости большого числа твердых кислородных соединений и вычитая из них теплоемкости атомов других содержащихся в молекуле элементов, наблюдали, что

остаток (который принимали за теплоемкость кислородных атомов в данном соединении) всегда дает для кислорода атомную теплоемкость, равную круглым числом 4. Поэтому эта величина была принята за атомную теплоемкость кислорода в твердом состоянии; разделив ее на 16, мы получаем величину 0.25, выражающую удельную теплоту твердого кислорода.

Вышеизложенные законы применимы только к твердым веществам. Удельная теплота жидкостей обыкновенно очень сильно изменяется с температурой, но для некоторых классов соединений открыты определенные соотношения. Так, Шифф нашел, что все исследованные им сложные эфиры жирных кислот имеют одинаковую удельную теплоту, независимо от их молекулярного веса, если только все удельные теплоты измерять при одинаковой температуре. Для других групп жидких веществ существуют менее простые соотношения, но обыкновенно наблюдается приближение их к некоторого рода правильностям.

Удельная теплота газов представляет некоторую особенность, отличающую ее от удельных теплот твердых и жидких веществ. Сжимая газ, мы нагреваем его, хотя и не сообщаем ему теплоты; если дать газу расширяться под атмосферным (или другим) давлением, то он охлаждается, хотя теплота не отнимается от него. Удельную теплоту можно определить, как число единиц теплоты, которые нужно сообщить 1 грамму вещества, чтобы поднять его температуру на 1° C. при обыкновенной температуре. Но мы можем поднять температуру 1 грамма газа на 1° C., совершенно не сообщая ему теплоты, одним лишь сжатием. Поэтому мы могли бы сказать, что его удельная теплота при этих условиях равна нулю, так как его температура поднялась без всякого сообщения теплоты. С другой стороны, если дать газу достаточно расшириться под давлением и при этом сообщить ему теплоту, то его температура может оставаться абсолютно постоянной, так как сообщаемая теплота просто уравнивает охлаждение, вызываемое расширением. Удельная теплота газа в этом случае бесконечно велика, ибо при сообщении ему определенного количества теплоты происходит только бесконечно малое поднятие температуры. Поэтому удельная теплота газа зависит от его объемных отношений. Газ может иметь всякую положительную удельную теплоту между нулем и бесконечностью, или даже всякую отрицательную удельную теплоту сообразно с тем, каким образом его объем меняется во время нагревания. Следовательно, мы должны всегда точно указывать, при каких условиях мы измеряем удельную теплоту газа. Существуют два условия, которые обыкновенно рассматриваются, как нормальные. В одном случае объему газа не дают изменяться при изменении температуры. Тогда получается удельная теплота при постоянном объеме. В другом случае объему дают изменяться во время изменения температуры, и газ может расширяться или сжиматься при постоянном давлении. Тогда мы имеем удельную теплоту при постоянном давлении, которая наиболее удобна для практических измерений, так как газ можно заставить изменять свой объем при атмосферном давлении.

Легко определить соотношение между этими двумя удельными теплотами. Предположим, что мы повышаем температуру 1 г газа от 0° до 1° , оставляя объем постоянным; необходимое для этого количество теплоты представляет удельную теплоту газа при постоянном объеме. Пусть температура того же самого газа поднимается теперь от 0° до 1° , при чем газ

может расширяться под атмосферным давлением по закону Гэи-Люссака; необходимое для этого количество теплоты представляет удельную теплоту при постоянном давлении. Необходимое во втором случае количество теплоты больше, чем в первом, в силу того, что газ, расширяясь под давлением, совершает работу и охлаждается. Чтобы возместить это охлаждение, нужно сообщить теплоту, и, чтобы найти количество этой теплоты, мы определим величину работы, совершаемой газом при расширении под атмосферным давлением. Как мы уже видели в IV главе, совершаемая работа есть произведение давления на изменение объема, и, если рассматривать грамм-молекулу газа, то эта работа, в грамм-калориях, приблизительно равна $2 \text{ cal.} \times T$ для всего объема, занимаемого газом. При 0° , $T = 273^\circ$, и газ, нагревшись от 0° до 1° , расширяется на $\frac{1}{273}$ своего объема. Поэтому работа, совершаемая при расширении, равна

(в грамм-калориях) $\frac{1}{273} \times 2 \times 273 = 2 \text{ cal.}$ Для нагревания грамм-молекулы газа от 0° до 1° требуется при постоянном давлении на 2 калории больше, чем при постоянном объеме, при чем изменение объема не оказывает прямого влияния на удельную теплоту газа (ср. стр. 30). Количество теплоты, необходимое для поднятия температуры грамм-молекулы на один градус, обыкновенно называют молекулярной теплоемкостью, величина которой равна произведению молекулярного веса на удельную теплоту. Таким образом, молекулярная теплоемкость газа при постоянном давлении больше молекулярной теплоемкости при постоянном объеме на 2 калории.

Определение удельной теплоты газа, при постоянном объеме представляет очень трудную задачу, так как на нагревание газа идет сравнительно небольшое количество сообщаемой теплоты, а большая часть поглощается сосудом, содержащим газ. Гораздо легче определение удельной теплоты при постоянном давлении, так как в этом случае мы можем пропустить большие количества газа через спираль, находящуюся в калориметре, и определить количества теплоты, которую он выделяет или поглощает. Молекулярные теплоемкости при постоянном объеме получаются просто путем вычитания 2 cal. (величины работы при расширении грамм-молекулы) из молекулярной теплоемкости при постоянном давлении.

Отношение удельных теплот при постоянном давлении и постоянном объеме можно получить с большой точностью на основании определения скорости звука в рассматриваемом газе — метод Кундта.

Из кинетической теории газов следует, что если молекулы газов одноатомны, и потому вся получаемая ими извне теплота идет только на увеличение их прямолинейной скорости, но не производит никакого внутреннего изменения в молекуле, то молекулярная теплоемкость при постоянном давлении равна 5, а при постоянном объеме 3, т.-е. отношение $\frac{C_p}{C_v}$ равно 1.67.

Если молекула состоит не из одного атома, а из большого числа, то мы можем ожидать, что при таком же повышении температуры будет поглощено большее количество теплоты, так как часть теплоты пойдет на изменение в молекуле отношений между составляющими ее ато-

мами. Поэтому молекулярная теплоемкость при постоянном объеме будет больше 3, скажем, $3 + m$. Но молекулярная теплоемкость при постоянном давлении получается путем прибавления 2 к молекулярной теплоемкости при постоянном объеме, в виду этого она равна $5 + m$, и, следовательно, отношение $\frac{5+m}{3+m}$ меньше теоретического отношения $\frac{5}{3}$.

Соответственно с этим, когда молекула газа состоит из одного атома, мы можем ожидать, что отношение удельных теплот равно 1.67, так как в таком случае не расходуется теплота на изменение расположения атомов в молекуле. С другой стороны, когда молекула газа состоит из нескольких атомов, мы полагаем, что часть теплоты расходуется на установление новых соотношений между составляющими молекулу атомами; она не идет целиком на увеличение прямолинейной скорости молекулы в целом, и поэтому отношение удельных теплот будет меньше 1.67. До сравнительно недавнего времени был известен только один элементарный газ, определения плотности которого приводили к заключению, что в его молекуле имеется только один атом. Этот газ представлял пары ртути, и его плотность соответствовала молекулярному весу 200, который тождественен с атомным весом. Кундт и Варбург, на основании определения скорости звука в парах ртути, нашли, что отношение их удельных теплот равно 1.67, т.-е. числу, которое находится в согласии с теоретической величиной, выведенной для одноатомных газов.

В этом отношении со ртутью сходны благородные газы — аргон, гелий и др. Отношение их удельных теплот равно 1.67, и мы поэтому должны заключить, что они суть элементарные вещества, имеющие в молекуле только один атом. Если бы они представляли собой сложные вещества, то они неизбежно содержали бы больше, чем один атом, в молекуле, и можно было бы ожидать, что отношение удельных теплот будет иметь меньшую величину.

Газы с двумя атомами в молекуле на основании теоретических соображений должны обнаруживать отношение удельных теплот не превышающее 1.4; газы с тремя атомами в молекуле — не превышающее 1.33. Числа таблицы подтверждают это заключение:

ОТНОШЕНИЕ УДЕЛЬНЫХ ТЕПЛОТ $\frac{C_p}{C_v}$.

Одноатомные газы		Двуатомные газы		Многoатомные газы	
Гелий	He 1.65	Водород	H ₂ 1.41	Закись азота	N ₂ O 1.32
Аргон	Ar 1.65	Азот	N ₂ 1.40	Двуокись углерода CO ₂	1.31
Неон	Ne 1.64	Кислород	O ₂ 1.40	Двуокись серы	SO ₂ 1.28
Криптон	Kr 1.69	Хлор	Cl ₂ 1.35	Сероводород	N ₂ S 1.34
Ксенон	Xe 1.67	Окись азота	NO 1.40	Аммиак	NH ₃ 1.32
Ртуть	Hg 1.67	Окись углерода CO	1.40	Метан	CH ₄ 1.31

При низких температурах отношение удельных теплот для постоянных газов приобретает большую величину, чем при обыкновенной температуре. Так при — 180° отношение для азота равно 1.47 и для водорода — 1.60, вместо значений 1.40 и 1.41, приведенных в таблице.

Читатель должен обратить внимание на то, что удельная теплота „совершенного“ газа при постоянном объеме не зависит от объема, занимаемого газом. Ни один известный газ не является в этом смысле „совершенным“, — на деле отступление существующих газов от совершенства находит себе важные практические применения, например, в машинах для производства жидкого воздуха (гл. IX), — но и понятие о совершенном газе имеет значение для упрощения многих термодинамических вычислений.

J. Dewar. *Proc. Roy. Soc.*, 1914, A, 89, 158: Atomic heats at 50° abs.

ГЛАВА ПЯТАЯ.

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН.

Мы знаем, что существует около восьмидесяти различных химических веществ, которые, несмотря на все наши попытки, не удалось разложить на более простые вещества. Теперь возникает вопрос являются ли наши элементы действительно неразложимыми или просто такими соединениями, которых мы не в состоянии разложить? В настоящее время еще невозможно добиваться какого-нибудь окончательного ответа на этот вопрос, и он может оставаться открытым, совершенно не влияя на наши взгляды на практические задачи химии. Однако, мы можем быть до известной степени уверены, что если хорошо известные нам элементы действительно являются соединениями, то все они представляют соединения одного и того же типа, при чем тип этот отличается от типа сложных соединений элементов между собою. Оснований для этого положения не приходится искать далеко. Мы видели, что произведение атомного веса на удельную теплоту для твердых элементов приблизительно постоянно и равно 6,4, если пользоваться обычными единицами для атомного веса и удельной теплоты.

Следовательно, мы имеем для элементов правильные соотношения, которых не проявляют сложные соединения (ср. закон Менделеева, стр. 26). Таким образом, ясно уже из этого одного, что, какова бы ни была конечная природа наших элементов, они образуют класс веществ, отличающихся от всех других.

К такому же заключению можно прийти, если, кроме удельной теплоты, рассмотреть другие свойства элементов. Возьмем, например, удельный вес элементов и, как в случае удельных теплот, отложим его величины на вертикальной оси, а на горизонтальной оси — атомные веса. Полученные таким образом точки не лежат, как в случае удельной теплоты, приблизительно на непрерывной кривой, а образуют, как показывают линии на рис. 2, ряд особого вида кривых, которые в общем близко сходны друг с другом. Если весь данный ряд рассматривать, как одну только кривую, то эта кривая будет представлять то, что называется периодической кривой, т.е. кривой, которая повторяется через известный промежуток. Каждое повторение называется периодом; периоды отмечены на рисунке римскими цифрами. Одни только элементы сами собой — естественно — попадают на свои места на этой кривой; сложные же соединения, если вместо атомного веса взять молекулярный вес, отвечающий их формуле, лежат далеко от нее; таким образом, мы опять-таки вправе предполагать, что если наши элементы и представляют собой сложные вещества, то все-таки они не являются соединениями в обычном смысле.

Периодический характер кривой удельных весов указывает на существование многих соотношений, которых мы не замечаем на кривой удельных теплот. На рисунке мы видим двоякого рода периоды, из которых первые два гораздо меньше других. Первые называются малыми периодами, а вторые большими периодами. Мы сразу видим на кривой, что элементы, занимающие сходные положения в отдельных периодах, сходны по своему химическому характеру. Так, первый элемент в каждом полном периоде, в большом или малом, есть щелочной металл, второй элемент — щелочноземельный металл, и последний элемент — галлоид.

Кроме того, мы видим, что сходные элементы на этой диаграмме очень часто лежат на прямых линиях, или близко к ним. Так, если соединить точки лития и цезия, первого и последнего щелочного металла,

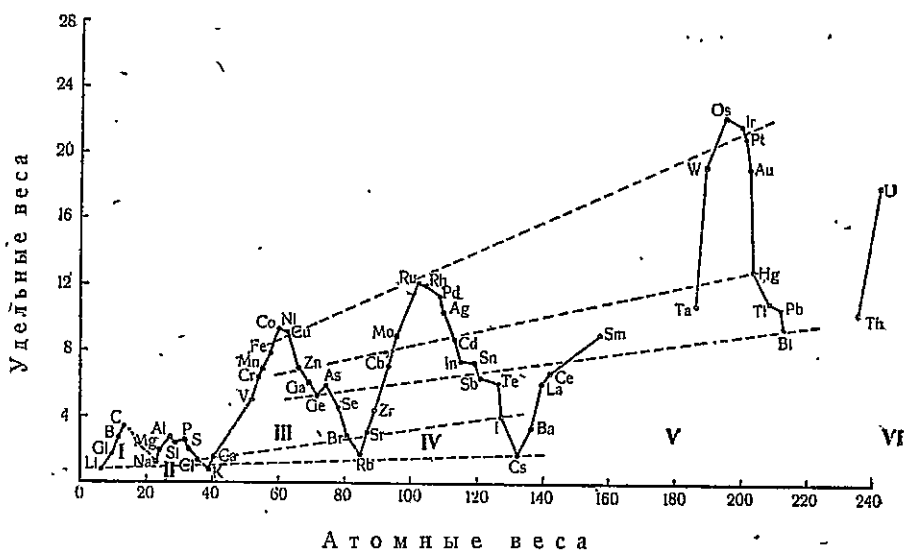


Рис. 2.

мы найдем, что прямая линия проходит близ точек натрия, калия и рубидия, трех промежуточных щелочных металлов. Подобным же образом, точки, соответствующие щелочноземельным металлам, вместе с точками близко родственных им металлов бериллия и магния, лежат очень близко к одной прямой линии. Также могут быть соединены прямой линией галлоиды — хлор, бром и иод; далее, мышьяк, сурьма и висмут; цинк, кадмий и ртуть; сера, селен и теллур. Платиновые металлы (осмий, иридий, платина; рутений, родий, палладий) лежат в верхних точках последних полных больших периодов, родственные же металлы — железо, никель и кобальт — занимают соответствующее положение в первом большом периоде. Эти соотношения отмечены на диаграмме пунктирными линиями.

Как в случае удельной теплоты, так и здесь несколько затруднительно выбрать величины удельного веса, которыми можно пользоваться для целей сравнения. Удельный вес изменяется с температурой, а также с химическим и физическим состоянием рассматриваемых веществ. Очевидно,

совершенно невозможно сравнивать удельный вес газа с удельным весом твердого или жидкого вещества, так что в случае элементов, которые при обыкновенной температуре газообразны, мы встречаем серьезное затруднение. Правда, все известные нам элементарные газы удалось сгустить в жидкости, но удельный вес этих жидкостей сильно изменяется с температурой. Так, удельный вес кислорода при -130° равен 0.76 при -140° он равен 0.88, а при точке кипения под атмосферным давлением, именно при -181° , его величина равна 1.12. Решение этого вопроса в случае азота также очень затруднительно, как показывают следующие числа, полученные Вроблефским:

Температура	Давление в атмосферах	Удельный вес
— 146.0	38.5	0.455
— 153.7	30.7	0.584
— 193.0	1.0	0.830
— 202.0	0.1	0.866

На промежутке в 60° удельный вес удваивается.

Когда мы имеем дело с твердыми элементами, выбор между различными модификациями не менее затруднителен. Так, например, углерод в виде алмаза имеет удельный вес 3.3, тогда как в виде графита всего 2.15. Подобная же разница найдена и для различных модификаций серы и фосфора. Кроме того, металлы, сообразно способу их приготовления и физической обработке, часто имеют очень неодинаковые удельные веса; так, например, удельный вес кобальта колеблется между 8.2 и 9.5. На диаграмме для таких случаев взяты высшие величины, как, вероятно, наиболее подходящие для сравнения.

Для того, чтобы показать периодический характер свойств элементов, очень часто рассматривают функцию удельного веса — атомный объем. Атомный объем есть произведение атомного веса на удельный объем, или, что то же, частное от деления атомного веса на удельный вес. Кривая, впервые составленная Лотаром Мейером, приведена нами на рис. 3. Периодический характер кривой опять хорошо выражен, только форма периодов у нее иная, так как максимумы соответствуют минимумам кривой удельного веса и обратно. Разница между малыми и большими периодами вполне очевидна, и сходные элементы опять-таки занимают соответствующие положения на кривой. Вообще мы можем сказать, что элементы на крутых частях кривой имеют сильно выраженный химический характер: идя слева направо, мы замечаем, что элементы, находящиеся на нисходящих частях кривой, образуют основания, а элементы, лежащие на восходящих частях кривой, образуют кислоты. Относительно элементов, находящихся на минимумах или близко к ним, нельзя сказать определенно, имеют ли они основной или кислотный характер; в различных стадиях окисления они могут обладать тем или другим характером.

Большинство хорошо установленных свойств элементов имеет периодический характер, например, точки плавления и магнитные свойства. Если числовые величины сопоставить с атомными весами, то полученные кривые распадаются на периоды, причем общий вид кривых меняется со-

образно с рассматриваемым свойством. Правильная непериодическая кривая, получаемая для удельной теплоты, является совершенно исключительной. Периодическими являются не только свойства самих элементов, но часто свойства их соответствующих соединений. Так, если сопоставить теплоту образования хлористых соединений элементов с атомными весами элементов, соединяющихся с хлором, то получится периодическая кривая. Такая же периодичность наблюдается и для молекулярных объемов окислов, а также для точек плавления и кипения различных серий соответствующих соединений.

Мы можем сопоставить также элементы, без отношения к какому-нибудь определенному их свойству (как, например, к удельному весу), но

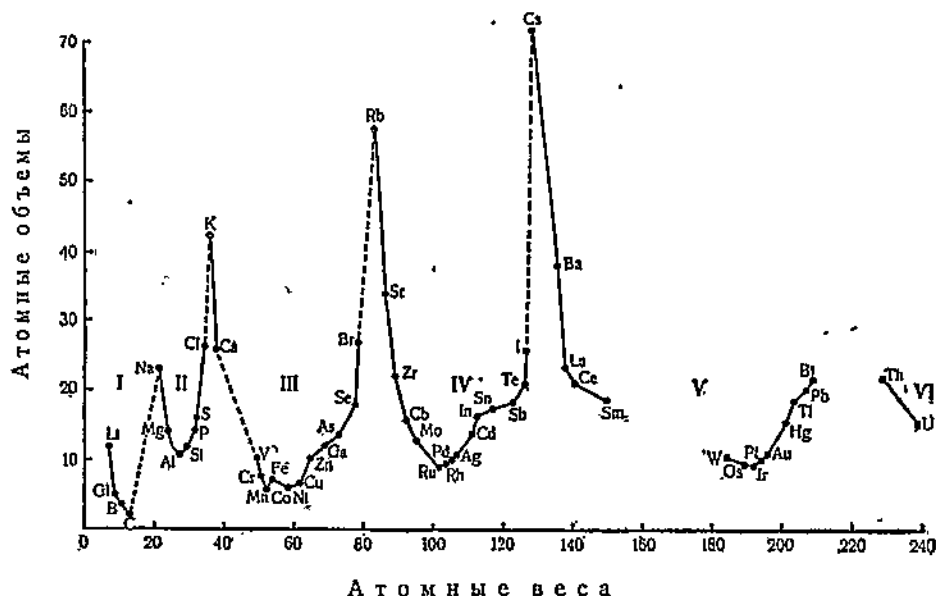


Рис. 3.

так, чтобы выразить общий периодический характер свойств элементов по отношению к атомным весам. Ньюландс наблюдал в 1864 г., что если расположить элементы в порядке их атомных весов, то сходные элементы располагаются в данном ряду приблизительно через равные промежутки. Он установил эту правильность в виде „закона октав“; согласно этому закону, каждый восьмой элемент в данном ряду принадлежал естественной группе, все члены которой имели больше сходства друг с другом, чем с другими элементами. Так, щелочные элементы входили в одну из этих групп, щелочно-земельные металлы в другую и т. д. Но этот закон не очень точен и должен был быть оставлен, когда накопились более точные данные для атомных весов. Установлением периодической системы элементов в ее современном виде мы обязаны Дм. Ив. Менделееву и Лотару Мейеру.

В нижеследующей таблице элементы расположены по их атомным весам, начиная с вершины левого столбца, идя вниз до его конца, затем переходя к вершине ближайшего правого столбца, и т. д. (ср. стр. 40).

ТАБЛИЦА I.

	I	I	II	III	IV	V	VI	
1	(H)	Li	Na	K	Rb	Cs	...	Четные ряды.
2				Ca	Sr	Ba	Ra	
3				Sc	K	Редк. зем.	...	
4				Ti	Zr	металлы	Th	
5				V	Nb	Ta	...	
6				Cr	Mo	W	U	
7				Mn	...	...	...	
8				Fe	Ru	Os		Переходные элементы.
				Co	Rh	Ir		
				Ni	Pd	Pt		
				Cu	Ag	Au		Нечетные ряды.
2		Be	Mg	Zn	Cd	Hg		
3		B	Al	Ga	In	Tl		
4		C	Si	Ge	Sn	Pb		
5		N	P	As	Sb	Bi		
6		O	S	Se	Te	Po		
7		F	Cl	Br	I	...		
	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Nt		
	I	I	II	III	IV	V		

Вертикальные столбцы представляют периоды, которые обозначены теми же римскими цифрами, как и на рис. 2 и 3. Подный малый период содержит восемь элементов, полный большой период — восемнадцать; большой период состоит из двух рядов, связанных переходной группой трех элементов. Переходя по порядку от одного элемента к другому, соседнему, мы не замечаем резкого изменения общих химических свойств. Идя вниз по любому ряду, мы переходим от элементов основного характера, через элементы, окислы которых не являются ни сильно кислотными, ни сильно основными, к элементам кислотного характера. Малые периоды, которые состоят только из одного ряда, начинаются элементами, образующими сильные основания, и кончаются элементами, образующими сильные кислоты. В больших периодах верхние или четные ряды начинаются элементами с сильно основным характером и кончаются элементами, которые образуют как кислотные, так и основные окислы. С другой стороны, нижние или нечетные ¹⁾ ряды начинаются элементами лишь с слабо выраженными основными свойствами, за которыми следуют элементы

¹⁾ Термины „нечетный“ и „четный“ относятся к номерам рядов в первоначальной системе Менделеева.

с очень сильно выраженным кислотным характером, и оканчиваются инертными элементами группы аргона. Элементы, соединяющие нечетные и четные ряды в больших периодах, по своим свойствам занимают промежуточное положение между элементами, которые они связывают; те из них, которые стоят первыми (железо, рутений, осмий), образуют как кислоты, так и основания, а другие — только основания.

Переходя от одного периода к другому, соседнему, мы наблюдаем резкое изменение в свойствах следующих друг за другом элементов. Предпоследний элемент I периода, $F=19$, представляет по своей химической природе полный контраст с первым элементом II периода, $Na=23$. Между этими элементами, один из которых является очень сильно отрицательным (или кислотным), а другой сильно положительным (или основным), мы имеем абсолютно нейтральный или инертный элемент неон, $Ne=20$. Подобные же резкие переходы наблюдаются и между периодами II и III, а также III и IV. Этим внезапным изменениям химических свойств соответствуют резкие изменения направления кривых на рис. 2 и 3.

Если рассмотреть элементы какого-нибудь горизонтального ряда, обозначенного арабской цифрой, то мы найдем, что они в целом расположены так, как естественно было бы ожидать по классификации элементов, согласно их общему химическому характеру. Так, в первом ряду мы имеем щелочные металлы: литий, натрий, калий, рубидий и цезий; во втором ряду — щелочно-земельные металлы: кальций, стронций и барий, и т. д. Мы видим, что нумерация рядов в этой таблице повторяется: цифры идут по порядку от 1 до 8 и затем вновь начинаются с 1. Таким образом, имеются по два ряда, один в четной и один в нечетной части, которые обозначены одним и тем же номером. Между членами этих двух рядов наблюдается общее сходство свойств, хотя оно не так велико, как между членами одного и того же ряда. Так, соединения ванадия, ниобия и др., в четных рядах, имеют значительное сходство с соединениями фосфора, мышьяка, висмута и друг., в нечетных рядах. Наиболее замечательным свойством, подтверждающим это, служит способность к соединению, или валентность элементов. Все элементы двух рядов, отмеченных одинаковым числом, в общем образуют соединения, выражающиеся сходными формулами. Возьмем, например, „высшие“ окислы (т. е. окислы, содержащие наибольшее количество кислорода) рядов, отмеченных цифрой 5 и составляющих два подразделения одного естественного семейства. Мы находим следующие их формулы:



Следовательно, два атома всех элементов 5 группы соединяются в высшем окисле с пятью атомами кислорода. То же самое вполне применимо и к другим группам, каждая из которых имеет характерную для нее валентность; последняя правильно возрастает от 1-ой группы до 8-ой, как можно видеть в таблице II, где вместо элементов помещены окислы этих элементов. В том случае, когда дело касается элементов, образующих больше одного окисла, обыкновенно берут высший основной или кислотный окисел. Окислы, заключенные в скобках, неизвестны, но они представляют ангидриды вполне определенных рядов солей.

ТАБЛИЦА II.

Группа	I	II	III	IV	V	VI
1	Li_2O	Na_2O	K_2O	Rb_2O	Cs_2O	...
2			Ca_2O_2	Sr_2O_2	Ba_2O_2	Ra_2O_2
3			Sc_2O_3	Y_2O_3	$[\text{M}_2\text{O}_3]^*$	...
4			Ti_2O_3	Zr_2O_3	$[\text{M}_2\text{O}_3]$	Th_2O_3
5			V_2O_5	Nb_2O_5	Ta_2O_5	...
6			Cr_2O_3	Mo_2O_3	W_2O_3	U_2O_3
7			Mn_2O_3	...	...	...
8			$\{(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	Ru_2O_3	Os_2O_3	
			Co_2O_3	Rh_2O_3	Ir_2O_3	
			Ni_2O_3	Pd_2O_3	Pt_2O_3	
1			Cu_2O	Ag_2O	Au_2O	
2	Be_2O_3	Mg_2O_3	Zn_2O_3	Ch_2O_3	Hg_2O_3	
3	B_2O_3	Al_2O_3	Ga_2O_3	In_2O_3	Tl_2O_3	
4	C_2O_3	Si_2O_3	Ge_2O_3	Sn_2O_3	Pb_2O_3	
5	N_2O_5	P_2O_5	As_2O_5	Sb_2O_5	Bi_2O_5	
6	...	S_2O_5	(Se_2O_5)	Te_2O_5	...	
7	...	Cl_2O_7	...	J_2O_7	...	
	I	II	III	IV	V	VI

* Буквой М обозначен атом редкоземельного элемента.

Чтобы можно было быстро сравнивать количества кислорода в различных окислах, формулы везде написаны так, что в них содержится два атома соответствующего элемента в соединении с кислородом; поэтому мы не во всех случаях имеем обычные формулы. За немногими исключениями, номер группы соответствует числу кислородных атомов, соединенных с двумя атомами элементов соответствующей группы. Нужно, однако, признать, что для достижения этой правильности приведенные в таблице окислы выбраны несколько произвольно. Так, для меди мы выбрали низший окисел Cu_2O вместо еще более характерного высшего окисла CuO . Таким образом, хотя и существует несомненная периодическая правильность в формулах окислов элементов, но правильность не так точна, как это кажется с первого взгляда при изучении такой таблицы, как выше-приведенная.

Такая же самая правильность наблюдается, если вместо окислов составить таблицу высших хлористых, бромистых соединений и др.; только в этих случаях наблюдается еще больше исключений. В виде примеров в следующей таблице помещены высшие хлористые соединения элементов четных рядов.

ТАБЛИЦА III.

Группа	I	II	III	IV	V	VI
1	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl	...
2			CaCl_2	SrCl_2	BaCl_2	RaCl_2
3			ScCl_3	YCl_3	$[\text{MCl}_3]$	...
4			TiCl_4	ZrCl_4	$[\text{MCl}_4]$	ThCl_4
5			VCl_5	NbCl_5	TaCl_5	...
6			CrCl_3	MoCl_3	WCl_6	UCl_4
7			$\text{MnCl}_4?$	...	...	...

Мы видим общее соответствие между номером группы и числом атомов хлора, с которым может соединиться один атом элемента; но вместе

с тем замечается тенденция элементов высших групп соединяться с меньшим числом атомов, чем это указывает номер группы¹⁾.

Изучая соединения элементов с водородом или алкогольными радикалами, мы находим, что валентность различных групп несколько иная, чем в окислах. Прежде всего, главным образом, только элементы нечетных рядов соединяются с водородом или алкогольными радикалами, образуя определенные соединения. Идя вниз по периодам, мы находим, что валентность не возрастает непрерывно, но достигает максимума в группе 4, и затем правильно уменьшается.

Так, в первом периоде мы имеем:

Группа	Метилловые соединения	Водородные соединения
1	$\text{Li}(\text{CH}_3)$	LiH
2	$\text{Be}(\text{CH}_3)_2$	
3	$\text{B}(\text{CH}_3)_3$	BH_3
4	$\text{C}(\text{CH}_3)_4$	CH_4
5	$\text{N}(\text{CH}_3)_3$	NH_3
6	$\text{O}(\text{CH}_3)_2$	OH_2
7	$\text{F}(\text{CH}_3)$	FH

Способность соединяться с гидроксильными группами повидимому определяется числом водородных атомов, с которыми данный элемент может соединяться. Это можно видеть из следующей таблицы, где для элементов второго периода указаны соединения, содержащие наибольшее число гидроксильных групп.

Группа	Соединения	Формула
1	Гидрат окиси натрия	$\text{Na}(\text{OH})$
2	Гидрат окиси магния	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
3	Гидрат окиси алюминия	$\text{Al}(\text{OH})_3$
4	Кремневая кислота	$\text{Si}(\text{OH})_4$
5	Ортофосфорная кислота	$\text{PO}(\text{OH})_3$
6	Серная кислота	$\text{SO}_2(\text{OH})_2$
7	Хлорная кислота	$\text{ClO}_2(\text{OH})$

Соответственно окислу P_2O_5 должен был бы существовать гидрат $\text{P}(\text{OH})_5$, который получится, если вместо всего количества кислорода ввести эквивалентное количество гидроксильных. Но это соединение не существует; в данном случае соединением с наибольшим числом гидроксильных групп в молекуле является ортофосфорная кислота $\text{PO}(\text{OH})_3$, очевидно, в связи с тем фактом, что существует водородное соединение PH_3 , но не PH_5 .

Было уже указано, что не только элементы одного и того же горизонтального ряда сходны между собою, но что нет резкого изменения в свойствах следующих друг за другом элементов в вертикальных рядах таблицы I. Поэтому мы могли бы рассчитывать найти общее сходство между элементами, находящимися вместе в одной части таблицы, и это сходство действительно оказывается налицо. В таблице I верхний прямоугольник, образованный пунктирными линиями, содержит металлы редких

¹⁾ Можно отметить, что фтористые соединения тяжелых многовалентных элементов имеют состав MoF_6 , WF_6 , UF_6 . Н. Ш.

земель, встречающиеся группами в немногих минералах, находимых только в определенных местностях; благодаря сходству их химических свойств, их чрезвычайно трудно отделить друг от друга. Нижний прямоугольник содержит все „металлургические“ элементы, т.-е. тяжелые металлы, которые добываются в огромном количестве из их руд, хотя не все заключающиеся в этом прямоугольнике элементы имеют техническое значение. С прямоугольником граничат: легкий металл алюминий и полуметаллы мышьяк, сурьма и висмут, которые все имеют важное техническое значение.

Если рассмотрим на кривой удельных весов положение элементов, составляющих эти группы, то мы найдем, что металлы редких земель занимают середину восходящих частей кривой в больших периодах, а „металлургические“ элементы лежат на максимумах или близко от них. На кривой атомных объемов металлы редких земель находятся на середине нисходящих частей кривой, а металлургические металлы на минимумах или непосредственно после них.

Разница между металлами и металлоидами (неметаллами) не очень резка, так как свойства одного класса постепенно переходят в свойства другого. Однако, существуют различия, которые имеют значение на практике и находятся в согласии с периодической системой. Элементы, находящиеся в пунктирном треугольнике в нижнем левом углу I таблицы, представляют собой металлоиды в обычном смысле. За исключением водорода, все другие элементы, находящиеся в таблице, суть металлы.

Что касается пустых мест в таблице I, то мы с полным правом можем ожидать, что по крайней мере некоторые из них будут заполнены неоткрытыми пока элементами и что новые элементы будут аналогичны тем, которые уже известны нам. Когда эта таблица была в первый раз составлена, число пустых мест в ней было больше, чем теперь, и Менделеев смело решился предсказать существование элементов, которые должны были заполнить эти места. Его предсказания сбылись. Три вполне определенных элемента — галлий, германий и скандий были открыты после того, как Менделеев формулировал периодический закон, и сами собой стали на свои места в третьем периоде. Менделеев предсказал не только существование этих элементов, но и главные их химические и физические свойства на основании свойств ближайших к ним соседних элементов в таблице. Если внимательно рассмотреть кривую удельных весов (стр. 32), легко видеть, например, что элемент с атомным весом 70 вероятно должен иметь удельный вес, промежуточный между удельными весами цинка и мышьяка, ближайших хорошо известных элементов с обеих сторон. Поэтому величина этого удельного веса должна лежать между 5.7 и 7.2, т.-е. должна быть равна, скажем, 6.4. Действительный удельный вес галлия, имеющего атомный вес 70, равен 5.93. Подобным же образом могли быть предсказаны приблизительно точка плавления и общие химические свойства. Нужно сказать, что исследования новооткрытых элементов всецело подтвердили их свойства, предсказанные Менделеевым.

Безвалентные элементы группы аргона и гелия естественно попадают на свои места между одновалентными отрицательными элементами, с одной стороны, и одновалентными положительными элементами, с другой. Единственное исключение представляет аргон, имеющий атомный вес выше

ТАБЛИЦА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ,
Атомные веса указаны в круглых числах.

Группы	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
$\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{He} \\ \text{Li} \\ \text{Be} \\ \text{B} \\ \text{C} \\ \text{N} \\ \text{O} \\ \text{F} \\ \text{Ne} \end{smallmatrix}$	R	R_2O	RO	R_2O_3	RH_4 RO_2	RH_3 R_2O_5	RH_2 RO_3	RH R_2O_7	Высш. газобор. водор. соед. Высш. солеобраз. окислы
1		$\text{H} = 1.008$							
2	$\text{He} = 4$	$\text{Li} = 7$	$\text{Be} = 9$	$\text{B} = 11$	$\text{C} = 12$	$\text{N} = 14$	$\text{O} = 16$	$\text{F} = 19$	
3	$\text{Ne} = 20$	$\text{Na} = 23$	$\text{Mg} = 24$	$\text{Al} = 27$	$\text{Si} = 28.3$	$\text{P} = 31$	$\text{S} = 32$	$\text{Cl} = 35.5$	
4	$\text{Ar} = 39.9$	$\text{K} = 39$	$\text{Ca} = 40$	$\text{Sc} = 44$	$\text{Ti} = 48$	$\text{V} = 51$	$\text{Cr} = 52$	$\text{Mn} = 55$	$\text{Fe} = 56$; $\text{Co} = 59$; $\text{Ni} = 58.7$
5		$\text{Cu} = 63.6$	$\text{Zn} = 65.4$	$\text{Ga} = 70$	$\text{Ge} = 72.5$	$\text{As} = 75$	$\text{Se} = 79$	$\text{Br} = 80$	
6	$\text{Kr} = 82.9$	$\text{Rb} = 85.4$	$\text{Sr} = 87.6$	$\text{Y} = 89$	$\text{Zr} = 90.6$	$\text{Nb} = 94$	$\text{Mo} = 96$	$\text{Ru} = 101.7$; $\text{Rh} = 103$; $\text{Pd} = 106.7$	
7		$\text{Ag} = 108$	$\text{Cd} = 112$	$\text{In} = 115$	$\text{Sn} = 119$	$\text{Sb} = 120$	$\text{Te} = 127.5$	$\text{J} = 127$	
8	$\text{Xe} = 130$	$\text{Cs} = 133$	$\text{Ba} = 137.4$	$\text{La} = 139$	$\text{Ce} = 140.1$ ¹⁾ $\text{Pr} = 140.9$ $\text{Nd} = 144.3$	$\text{Ta} = 181$	$\text{W} = 184$	$\text{Os} = 191$; $\text{Ir} = 193$; $\text{Pt} = 195$	
9		$\text{Au} = 197$	$\text{Hg} = 200$	$\text{Tl} = 204$	$\text{Pb} = 207$	$\text{Bi} = 208$	$\text{Po} = 210$		
10	$\text{Nt} = 222$		$\text{Ra} = 226$	$\text{Ac} = 226$	$\text{Th} = 232.1$	$\text{Pa} = 233$	$\text{U} = 238.2$		

¹⁾ Сюда относятся редкие элементы: церий (Ce) = 140.3, празеодим (Pr) = 140.9, неолит (Nd) = 144.3, самарий (Sm) = 150.4, европий (Eu) = 152, гадолиний (Gd) = 157.3, тербий (Tb) = 159.2, диспрозий (Dy) = 162.5, гольмий (Ho) = 163.5, эрбий (Er) = 167.7, тулий (Tm) = 169.4, иттербий (Yb) = 173.5, лутеций (Lu) = 174.

атомного веса калия, которому он предшествует в системе. Тут мы имеем аномалию, подобную только что отмеченной для теллура и иода.

Следует указать, что водород не находит себе удовлетворительного места в периодической системе. Если считать решающим признаком его валентность, то он должен быть помещен либо во главе одновалентных положительных элементов (щелочных металлов), либо во главе одновалентных отрицательных элементов (галогенов). По химическим свойствам он отличается от обеих групп, хотя из кислот он легко вытесняется металлами, а из органических соединений галогенидами. По физическим свойствам он больше сходен с фтором и хлором, чем с литием или натрием. Так как он сам является электроположительным элементом, то его обыкновенно помещают с положительными одновалентными металлами, но свойства его во многих отношениях таковы, что он вообще не имеет близкого аналога между элементами. Этим и объясняется трудность найти ему место в общей системе.

В последние годы много внимания было уделено изучению радиоактивных веществ. Хорошо изучены четыре радиоактивных элемента — радий, нитон, торий и уран; из них первые два несравненно активнее других. Как мы увидим, все эти элементы имеют высокий атомный вес и находятся в последних вертикальных столбцах таблицы, приведенной на стр. 40. Их положение между обыкновенными элементами установлено уже с достаточной степенью точности (см. XXXIV гл.).

В немногих случаях естественная группировка элементов не стоит в строгом согласии с их атомным весом. Так, например, иод с атомным весом 126.92 должен был бы стоять впереди теллура, имеющего атомный вес 127.5; то же самое можно сказать об аргоне (ат. вес 39.9) и калие (ат. в. 39.1). Эти исключения, а также новые данные, полученные при исследовании радиоактивных веществ и X-лучей, проливших новый свет на периодический закон, будут рассмотрены ниже (см. главы XXXII—XXXV).

Д. И. Менделеев. *Основы химии* (гл. 15 и дополнение к ней).

Л. А. Чугаев. *Периодическая система химических элементов* (1913).

ГЛАВА ШЕСТАЯ.

РАСТВОРИМОСТЬ.

Неорганическая химия чаще всего имеет дело с такими растворами, в которых растворителем является вода. Растворенные вещества могут быть газообразными (например, аммиак, хлористый водород) или жидкими (например, бром), но в громадном большинстве случаев они являются твердыми.

Если привести в соприкосновение с водой при данной температуре избыток твердого вещества, например, поваренной соли, то это вещество растворяется, пока раствор не достигнет определенной концентрации; после этого раствор может неограниченное время оставаться в соприкосновении с твердым веществом, и ни одно из указанных веществ не подвергнется никакому изменению, если только температура остается постоянной и устранено испарение. Такой раствор называют **насыщенным** по отношению к соли при данной температуре, и растворимость соли в воде при этих условиях определяет собой концентрацию насыщенного раствора. Концентрация может быть выражена различно: например, говорят, что 100 частей воды растворяют при данной температуре столько-то частей соли, или насыщенный раствор содержит столько-то процентов твердого вещества, или столько-то граммов соли содержится в 100 *куб. см* или в литре раствора. Все эти способы выражения концентрации растворов имеют всеобщее применение, причем последний способ применяется специально в объемных исследованиях; выбор того или другого способа выражения в каждом частном случае обуславливается практическим удобством. Когда раствор способен растворить при данной температуре больше соли, чем он уже содержит, он называется **ненасыщенным**; когда при помощи некоторых приемов удастся увеличить в нем содержание соли против того количества, которое он может растворить в условиях насыщения, его называют **пересыщенным**. Единственный способ определения насыщенности, ненасыщенности или перенасыщенности раствора по отношению к данному твердому веществу состоит в том, что приводят его в соприкосновение с этим твердым веществом. Если раствор насыщен, то он при этом останется неизменным; если он ненасыщен, то он растворит больше твердого вещества; если же он пересыщен, то из него выпадет избыток растворенного вещества, так что концентрация его понизится до концентрации насыщенного раствора.

Растворимость всех веществ меняется с температурой. Для большинства твердых веществ она возрастает по мере повышения температуры.

Так, сто граммов воды могут растворить 35.6 г хлористого натрия при 0° и 40 г — при 100°; 50 г серноватистонатриевой соли ¹⁾ при 0° и 102 г — при 40°; 13 г азотнокальевой соли при 0°, и 247 г — при 100°. В некоторых случаях с повышением температуры растворимость уменьшается. Например, лимоннокальцевая соль более растворима в холодной воде, чем в кипящей, и многие другие кальциевые соли органических кислот обнаруживают подобное же свойство. В случае уксуснокальевой соли (рис. 4) сначала происходит слабое уменьшение растворимости с повышением температуры, а затем слабое увеличение.

На рис. 4, где на оси ординат дано число граммов безводной соли, растворенной в 100 г воды, кривые показывают, что изменение раство-

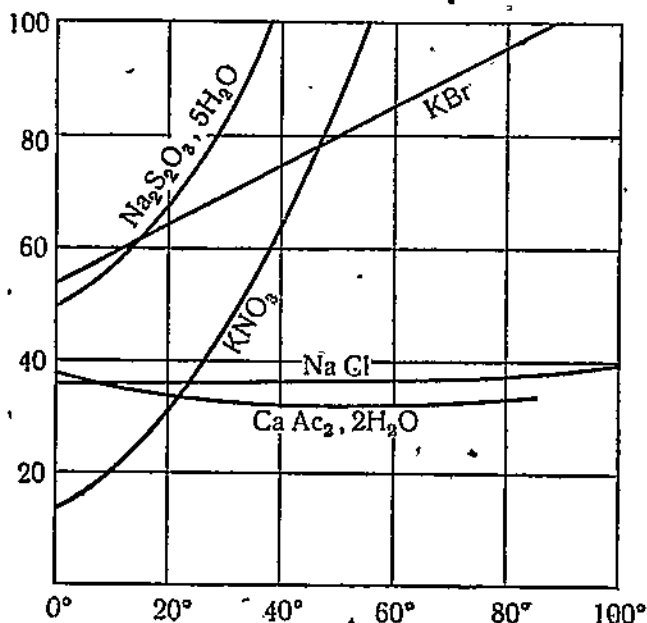


Рис. 4.

рости различных солей в воде с температурой весьма различно. Растворимость хлористого натрия или уксуснокальцевой соли меняется очень мало с температурой, между тем как растворимость азотнокальевой или серноватистонатриевой соли быстро возрастает.

Степень кривизны меняется также сильно. Кривые хлористого натрия и бромистого калия представляют почти прямые линии. Кривые других веществ на этой диаграмме заметно изогнуты.

Подобно кривым давления пара, кривые растворимости почти неизменно обращены своей выпуклостью к оси температур.

Кривые растворимости сернокислого натрия представлены на рис. 5. Здесь, вместо одной кривой, мы имеем три: одну для безводной соли,

¹⁾ Считая безводную соль.

одну для нестойкой семиводной и одну для десятиводной соли, представляющей обыкновенную кристаллическую разновидность. Ниже 33° этот кристаллогидрат устойчив в присутствии воды, и его растворимость может быть определена обычным путем. Выше этой температуры он распадается на безводную соль и воду, так что растворимость, наблюдаемая выше 33° ,

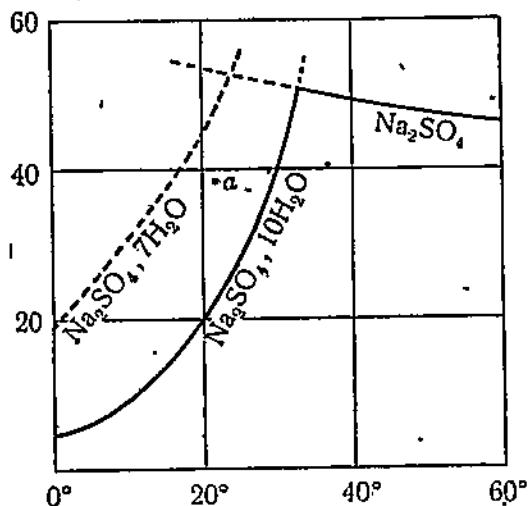


Рис. 5.

есть растворимость безводной соли; последняя представляет собою именно то твердое вещество, с которым в действительности раствор находится в равновесии при температуре выше 33° . Из диаграммы видно, что обе кривые протекают независимо и пересекаются при температуре 33° . Пунктирное продолжение кривой безводной формы может быть осуществлено на счет медленности произвольного (в отсутствии „затравки“, т.е. готовых кристаллов десятиводной соли) соединения безводной соли и воды непосредственно ниже 33° , оно задерживается настолько, что позволяет определить раство-

римость безводной соли до превращения ее в декагидрат. Если мы возьмем на диаграмме некоторую точку, лежащую между пунктирной линией и нижней кривой, например, точку *a*, то мы найдем, что она представляет концентрацию раствора, ненасыщенного по отношению к безводной соли и пересыщенного по отношению к гидрату $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Что это действительно так, мы можем доказать следующим образом; если привести раствор в соприкосновение с безводной солью, то он растворит некоторое количество этой соли; если же мы приведем его в соприкосновение с гидратной солью, то из него выделится некоторое количество гидрата. Поэтому непременно нужно точно указывать твердое вещество, по отношению к которому раствор насыщен или ненасыщен, т.е. то вещество, с которым он стоит в равновесии. Говорить о растворе, как о насыщенном растворе сернонатриевой соли, неопределенно: раствор может быть насыщен по отношению к одной форме твердой соли, по отношению же к другой он может быть ненасыщенным или пересыщенным.

Если насыщенный раствор водного сернокислого натрия, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, приготовить в теплой воде так, чтобы совершенно не осталось твердого вещества, а затем охладить до обыкновенной температуры с соблюдением предосторожности, чтобы не выделилась твердая соль, то раствор можно держать без изменения в пересыщенном состоянии очень долго. Часто случается, что раствор при стоянии выделяет кристаллы другого гидрата, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, который при низкой температуре более растворим и менее устойчив, чем десятиводная соль. В этом случае раствор становится на-

сыщенным по отношению к этой семиводной соли, но он все еще пересыщен по отношению к десятиводной соли; это видно из того, что если опустить в него кристалл последней соли, тотчас начинается дальнейшая кристаллизация. Кривая этой неустойчивой семиводной соли представлена на рисунке пунктирной линией, которая при всех температурах лежит выше кривой растворимости десятиводной соли.

По большей части мы можем легко готовить пересыщенные растворы тех солей, которые кристаллизуются с кристаллизационной водой. Те соли, которые выделяются только в безводной форме, редко образуют пересыщенные растворы, так как избыток обыкновенно произвольно выделяется при охлаждении. Но хлорноватонатриевая соль представляет хороший пример безводной соли, которая легко образует пересыщенные растворы.

Вопрос о превращении различных гидратов друг в друга будет рассмотрен в XII гл.

В последнее время опыты показали, что степень дробления твердого вещества имеет значительное влияние на его растворимость в тех случаях, когда порошок настолько мелок, что от растворения малого количества твердого вещества происходит сравнительно большое уменьшение его поверхности. Так, насыщенный раствор $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при 25° составляет 0.0153 нормального при наличии обычных твердых частиц; в случае же частиц, диаметр которых в среднем равен $0.3 \mu^1$, растворимость возрастает до 0.0182 нормального раствора. При уменьшении величины частичек сернокислого бария с 1.8μ до 0.1μ растворимость почти удваивается.

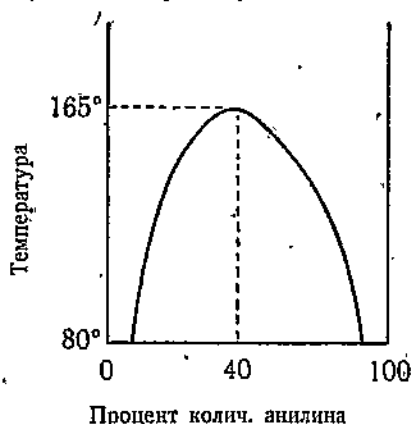
Жидкости иногда смешиваются друг с другом во всех отношениях, например, вода и спирт, а иногда совершенно не смешиваются, например, вода и ртуть. В некоторых случаях происходит частичное растворение. При взбалтывании приблизительно в равных объемах воды и эфира вода растворяет немного эфира, а эфир немного воды, причем оба насыщенных раствора отделяются друг от друга. Нижний слой представляет насыщенный водный раствор эфира, а верхний слой — насыщенный эфирный раствор воды. Предположим, что взаимная растворимость двух частично смешивающихся жидкостей *A* и *B* (например, анилина и воды) возрастает с повышением температуры. При повышении температуры мы наблюдаем, что оба насыщенных слоя или фазы, как их называют, стремятся приблизиться к одному и тому же составу. Мы можем изобразить это при помощи диаграммы (рис. 6). Температуры отложены на вертикальной оси, а точки горизонтальной оси представляют процентный состав жидких фаз.

При повышении температуры растворимость *B* в *A* и *A* в *B* увеличивается, так что соответствующие точки на обеих кривых приближаются друг к другу. При известной температуре обе кривые встречаются. Это значит, что при этой определенной температуре раствор *A* в *B* и раствор *B* в *A* имеют один и тот же состав, т. е. они тождественны. При этой температуре данные жидкости могут смешиваться во всех отношениях. Поэтому нет принципиального различия между вполне смешивающимися

¹⁾ Значение символа μ см. на стр. 2.

и частично смешивающимися жидкостями. Действительно: жидкости, которые при одной температуре смешиваются только отчасти, при другой температуре могут смешиваться во всякой пропорции. Здесь мы имеем пример произвольного употребления терминов „растворитель“ и „растворенное вещество“. При рассмотрении одной части кривой мы говорим о растворимости *A* в растворителе *B*, а при рассмотрении другой части кривой — о растворимости *B* в *A*. Понятно, при той температуре, при

которой насыщенные растворы становятся тождественными, не возможно делать какого-либо различия между растворителем и растворенным веществом; и вообще следует сказать, что хотя ради удобства мы часто различаем обе составные части раствора, но в самом растворе нет реального различия подобного рода. Сообразно с той или иной целью мы можем называть растворенным веществом то, что обыкновенно называют растворителем, или наоборот, не опасаясь сделать какую-нибудь теоретическую ошибку¹⁾.



Процент колич. анилина

Рис. 6.

Взаимная растворимость некоторых пар смешивающихся жидкостей, например, анилина и воды, увеличивается с повышением температуры (рис. 6), а взаимная растворимость других пар, например, диметиламина и воды, при этом уменьшается. Уменьшение растворимости с повышением температуры очень легко наблюдать в случае воды и паральдегида. Если взболтать вместе эти жидкости в пробирке при обыкновенной температуре, то при стоянии они разделятся на два прозрачных слоя; если после этого погрузить пробирку в теплую воду, то водный слой тотчас делается мутным вследствие выделения избытка паральдегида.

Многие лактоны дают особое явление с водой. Водный раствор, приготовленный путем взбалтывания обоих веществ при обыкновенной тем-

¹⁾ Следующая таблица содержит величины взаимной растворимости, воды и некоторых обычных органических растворителей при 22°.

	Объемы вещества в 100 объем. воды	Объемы воды в 100 объем. вещества
Хлороформ	0.42	0.15
Лигроин	0.34	0.33
Сернистый углерод	0.17	0.96
Эфир	8.11	2.93
Бензол	0.08	0.22
Амилловый спирт	3.28	2.21
Анилин	3.48	5.22

Замечено, по крайней мере для случая воды и органических жидкостей, что частичная растворимость связана с участием „ассоциированной“ жидкости (ср. XX гл.); „неассоциированные“ жидкости способны смешиваться вполне.

пературе, становится мутным около 40° , благодаря уменьшению взаимной растворимости, но при 80° вновь делается прозрачным. В данном случае мы имеем сначала уменьшение растворимости лактона в воде с повышением температуры до некоторой минимальной величины, а затем — увеличение растворимости с дальнейшим повышением температуры.

Особенности всех этих случаев частичного растворения лучше всего можно усвоить себе из рис. 7, который показывает взаимную растворимость двух жидкостей — никотина и воды. При температурах ниже 61° и выше 210° эти жидкости смешиваются вполне, а при промежуточных температурах — только отчасти. Поэтому кривая растворимости является замкнутой, причем верхняя часть соответствует случаю анилина и воды, а нижняя — диметиламину и воде. По мере повышения температуры выше

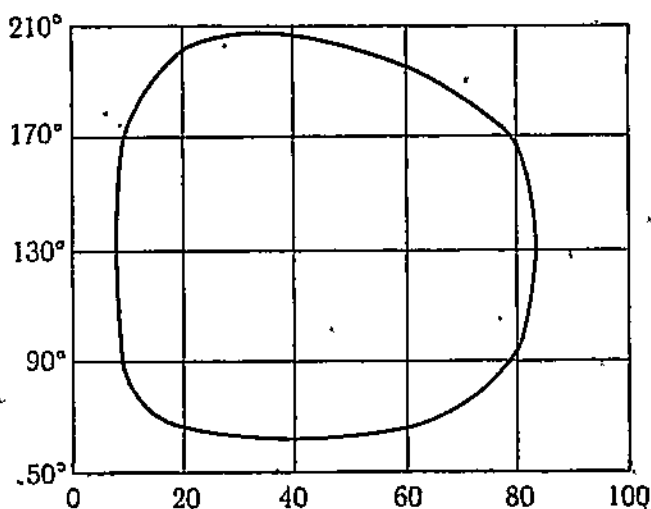


Рис. 7.

60° растворимость каждой из двух жидкостей в другой уменьшается, пока не достигнет в обоих случаях минимума при температуре около 130° , после чего дальнейшее нагревание увеличивает растворимость.

Газы резко различаются по своей растворимости в жидкостях. Например, один объем воды при 0° и 760 мм растворяет:

1050	объем.	аммиака.
505	"	хлористоводородного газа.
80	"	диоксида серы.
4.4	"	сернистого водорода.
1.8	"	диоксида углерода.
0.25	"	этилена.
0.06	"	аргона.
0.04	"	кислорода.
0.02	"	азота.
0.02	"	водорода.

С другой стороны, один объем спирта при тех же условиях растворяет

17.9	объем. сернистого водорода.
4.3	" двуокиси углерода.
3.6	" этилена.
0.28	" кислорода.
0.13	" азота.
-0.07	" водорода.

При обыкновенных условиях количество растворяемого в какой-либо жидкости газа почти неизменно уменьшается с повышением температуры. Но гелий представляет исключение, так как его коэффициент поглощения ¹⁾ водой уменьшается от 0° до 25°, а затем увеличивается с повышением температуры.

Следующая таблица коэффициентов поглощения аргона и гелия показывает влияние температуры на растворимость этих газов в воде:

Температура	Аргон	Гелий
0°	0.0578	0.0150
10	0.0453	0.0144
20	0.0379	0.0139
25	0.0347	0.0137
30	0.0326	0.0138
40	0.0286	0.0139
50	0.0257	0.0140

Когда газы только умеренно растворимы во взятом растворителе, они по отношению к давлению подчиняются простому закону, известному под именем закона Генри. Этот закон можно выразить так: данное количество жидкого растворителя растворяет всегда одинаковый объем данного газа, независимо от давления, пока температура остается постоянной. Другая равнозначная форма этого закона следующая: данное количество жидкости растворяет при постоянной температуре (весовые) количества газа, пропорциональные давлению газа. Например, если некоторое количество воды растворяет 1 г кислорода при атмосферном давлении, то при давлении 2 атмосфер оно растворит 2 г кислорода. Равнозначность обеих форм закона Генри будет ясна, если принять во внимание, что увеличение давления газа вдвое уменьшает его объем наполовину, так что 2 г кислорода при давлении 2 атмосфер занимают такой же объем, как 1 г кислорода при давлении 1 атмосферы.

Когда мы имеем смесь двух или нескольких газов, то каждый из них растворяется в жидкости так, как если бы других совершенно не было. Это правило можно также выразить в такой форме: когда смесь газов растворяется в жидкости, каждый компонент растворяется сообразно со своим собственным парциальным давлением. В такой форме это правило называется законом Дальтона. Эти два закона оправдываются в точности только тогда, когда газы сравнительно слабо растворимы в воде и когда давление не превышает нескольких атмосфер. При сильно растворимых газах и при больших давлениях мы имеем резкие отступления, по-

¹⁾ Коэффициент поглощения газа в жидкости представляет не действительную растворимость, т.е. объем газа, растворяемого в 1 объеме жидкости при температуре опыта, но этот объем, приведенный к 0°.

крайней мере от закона Генри. Это во многих случаях обуславливается, вероятно, химическими, или физико-химическими изменениями, происходящими при растворении газа в воде. Все те газы, которые легко растворяются в воде, имеют более или менее ясно выраженную кислотную или основную природу. Так, между наиболее сильно растворимыми газами мы имеем аммиак и галогеноводородные соединения. Нейтральные газы, которые не образуют путем соединения с водой кислотных или основных веществ; лишь мало растворимы в воде, например, главные газы атмосферы, газообразные углеводороды и др. Кроме того, существует, вообще говоря, связь между легкой сжимаемостью в жидкость при обычных температурах и легкой растворимостью в воде. Так называемые „постоянные газы“ — азот, кислород, аргон, гелий, окись углерода, окись азота, метан — все очень слабо растворимы; простые же газы, которые легко сжимаются в жидкости, гораздо более растворимы.

Вообще можно констатировать тот факт, что когда вещество проявляет химическое сродство к жидкости, оно более или менее растворимо в этой жидкости. Органические соединения, содержащие гидроксил, очень часто растворимы в воде, и чем больше относительное содержание в их молекуле гидроксильных групп, тем они более растворимы. Так, высшие одноатомные спирты ряда $C_nH_{2n+1}OH$, например, $C_6H_{13}OH$, мало растворимы, тогда как многоатомные спирты, как маннит, $C_6H_8(OH)_6$, легко растворимы. Углеводороды обыкновенно очень трудно растворимы в простых соединениях, содержащих гидроксил, например, в воде, спирте; вещества же, содержащие относительно много гидроксильных групп, очень слабо растворимы в углеводородах. Но твердые углеводороды легко растворяются в жидких углеводородах и тем больше, чем больше растворитель и растворяемые вещества приближаются друг к другу по характеру. Сера и металлы нерастворимы в воде; однако, сера свободно растворяется в жидких сернистых соединениях, например, в сернистом углеводе и хлористой сере, а металлы часто растворяются в жидком металле ртути или в других металлах, находящихся в расплавленном состоянии, благодаря чему образуются сплавы и амальгамы.

Очень часто для очистки вещества применяется способ перекристаллизации. Он состоит в том, что нечистое вещество растворяют и дают части его выделиться из раствора либо путем изменения температуры так, чтобы понизилась растворимость, либо путем выпаривания растворителя. Допустим, что вещество содержит 90% чистого материала и 10% какой-нибудь примеси, имеющей такую же растворимость. Смесь обрабатывается таким количеством растворителя, чтобы растворить все. Если условно предположить, что данные вещества не влияют на взаимную растворимость, то раствор в данном случае насыщен по отношению к чистому материалу, но находится далеко ниже точки насыщения примесью. Путем удаления части растворителя, например, путем выпаривания, мы можем сделать раствор пересыщенным по отношению к чистому материалу, так что часть последнего выделится. Но раствор все же остается ненасыщенным по отношению к примеси, так что этот компонент не выпадает вовсе. Поэтому мы можем продолжать удалять растворитель, и таким образом получать кристаллы чистого вещества, пока не достигнем точки насыщения примесью; тогда эту операцию следует остановить, ибо

далее чистое вещество и примесь стали бы осаждаться в равных отношениях. Этим путем можно получить в чистом состоянии $\frac{8}{9}$ первоначального вещества с потерей одной девятой части, которая в большей степени будет загрязнена первоначальной примесью.

Очистка путем кристаллизации всегда сопровождается потерей вещества, но если процесс перекристаллизации ведется систематически, то эта потеря в большинстве случаев может быть лишь незначительна. Ни в одном случае указанный процесс не является однако таким простым, как в вышеприведенной схеме, и почти всегда необходимо повторить кристаллизацию несколько раз, так как даже и в этом случае отделение далеко не совершенно. В органической химии успех очистки путем кристаллизации в значительной степени зависит от выбора растворителя: подходящий выбор ведет к быстрому и совершенному отделению с хорошим выходом чистого вещества, а неудачный подбор может дать небольшой выход все еще нечистого материала. Когда ведется сложная перекристаллизация водных растворов, как в случае стассфуртских солей, то тщательно выбираются температуры кристаллизации и природа растворителя для каждой отдельной соли. Этим путем и при помощи последовательных операций сделалось возможным получение чистого хлористого калия из весьма сложных соляных залежей.

Извлечение из водного раствора при помощи эфира представляет способ, часто практикующийся в органической химии. Принцип этого процесса состоит в следующем. Если вещество растворимо в двух несмешивающихся жидкостях, то оно при взбалтывании с обоими растворителями в одном и том же сосуде распределяется между ними соответственно с растворимостью его в каждом из растворителей в отдельности. Простейший случай представляет тот, когда растворители совершенно не смешиваются и растворенное вещество имеет в обоих один и тот же молекулярный вес. В этом случае справедливо следующее правило: вещество при взбалтывании распределяется между обоими растворителями в такой пропорции, что отношение концентраций обоих растворов равно отношению растворимостей в отдельных растворителях.

Положим, например, что мы имеем несмешивающиеся вещества — воду и бензол; пусть молекулярный вес данного вещества в этих двух жидкостях один и тот же и пусть это вещество в два раза больше растворимо в бензоле, чем в равном объеме воды. При взбалтывании вещества с бензолом и водой в количестве, недостаточном для насыщения обоих этих растворителей, мы найдем, что вещество распределяется так, что концентрация бензольного раствора в два раза больше концентрации водного раствора. Как мы видим, здесь ничего не говорится об абсолютном или относительном объеме растворителей — речь идет только о конечных концентрациях.

Пользуясь вышеуказанным правилом, мы можем рассмотреть практический вопрос: что экономнее в рассмотренном выше случае — сделать ли извлечение из водного раствора при помощи бензола в один прием, или применить то же самое количество бензола по порциям, взбалтывая и отделяя каждый раз? Если количество вещества в одном объеме водного раствора равно A , то после взбалтывания с одним объемом бензола останется в водном растворе одна треть A , а в бензол перейдет две трети A .

Таким образом, если совершить извлечение в один прием, то мы извлечем одним объемом бензола 0.67 A. Предположим теперь, что извлечение производится в две стадии с применением того же самого общего количества бензола, как прежде. К одному объему водного раствора добавим пол объема бензола. Пусть x будет количество, извлеченное бензолом; тогда $A - x$ будет количество, оставшееся в одном объеме воды; x есть количество в полуобъеме бензола. Тогда концентрации будут относиться, как $A - x$ к $\frac{x}{0.5} = 2x$. Но по вышеуказанному условию концентрация в бензоле в два раза больше, чем в воде, так что мы имеем

$$\begin{aligned} 2x &= 2(A - x) \\ x &= 0.5 A. \end{aligned}$$

Итак, при помощи полуобъема бензола мы извлекли 0.5 A, оставив в воде 0.5 A. Производя извлечение из этого водного раствора вновь половинным объемом бензола, мы удалим половину его содержимого, т.е. 0.25 A, так что, производя извлечение при помощи двух последовательных манипуляций, мы получим $0.5 A + 0.25 A = 0.75 A$ вместо 0.67 A, — результата, полученного при применении того же общего количества бензола в один прием. Поэтому, если мы желаем извлечь максимальное количество при помощи данного количества извлекающего растворителя и при этом время не принимается во внимание, то лучше применять извлекающую жидкость в малых последовательных порциях, чем использовать ее всю в один прием.

На практике, при извлечении эфиром чаще принимается во внимание экономия времени, чем эфира, и обыкновенно применяются большие количества в немногих приемах. Это может быть сделано тем быстрее, что его легкая летучесть дает возможность подвергнуть отгонке одну порцию и приготовить ее для третьей манипуляции, в то время как происходит вторичное извлечение. Случай эфира и воды не есть идеальный случай, к которому точно применим закон распределения. Эфир и вода отчасти смешиваются, и в силу этого коэффициент распределения вещества между ними не представляет отношения растворимостей вещества отдельно в чистом эфире и чистой воде. Кроме того, очень часто случается, что молекулярный вес вещества в воде не таков, как молекулярный вес вещества, растворенного в эфире. В виду этого вообще не существует постоянного „коэффициента распределения“, и отношение концентраций обоих растворов зависит от относительного количества распределяемого вещества и имеющихся растворителей. Влияние разницы в молекулярном весе данных двух растворителей будет рассмотрено в главе о комплексных молекулах (гл. XX).

Сходство между вышеприведенным примером и случаем взбалтывания газа и жидкости в закрытом сосуде очевидно. Если рассматривать „пустоту“, как растворитель, то мы можем выразить закон Генри в таком виде: между пустотой и жидким растворителем всегда имеется определенный „коэффициент распределения“, причем этот коэффициент распределения представляет растворимость газа в жидкости, как формулировано на стр. 48. Положим, что мы взбалтываем равные объемы воды и азота

в закрытом сосуде. Пусть растворимость азота равна n , т.е. один объем воды растворяет n объемов азота. Таким образом, конечная концентрация данного газа в воде в n раз больше конечной концентрации этого газа в пустоте, или коэффициент распределения между водой и пустотой равен $n:1=n$. Первоначальное количество азота скажем равно N . Пусть xN будет растворенное количество. Оставшееся количество будет равно $N-xN$, и, так как объемы пустоты и воды одинаковые, то конечные концентрации будут соответственно равняться $N-xN$ и xN ; но эти величины находятся между собой в таком отношении, как 1 к n , так что мы имеем

$$\frac{N-xN}{xN} = \frac{1-x}{x} = \frac{1}{n},$$

откуда

$$x = \frac{n}{1+n}.$$

Так как по закону Дальтона присутствие одного газа не влияет на растворимость другого, мы легко можем решать задачи, относящиеся к растворимости смесей газов в одном и том же растворителе. Читателю полезно вычислить при помощи вышеприведенных таблиц растворимостей давления и состав оставшейся газовой смеси кислорода, азота и аргона, полученной после взбалтывания 1 объема чистого воздуха с 1 объемом воды при 0° и 760 мм в закрытом сосуде.

Если газ в данном растворителе не имеет того же молекулярного веса, как в газообразном состоянии, то не существует определенного „коэффициента распределения“, и закон Генри не оправдывается (ср. XX гл.).

ГЛАВА СЕДЬМАЯ.

ПЛАВЛЕНИЕ И ОТВЕРДЕВАНИЕ.

Твердое вещество, как, например, стекло, при нагревании постепенно теряет свою твердость и по мере повышения температуры переходит в жидкость, проходя через стадии тягучего, неупругого твердого состояния и вязкой, тестообразной жидкой массы. Поэтому нельзя сказать, что оно имеет определенную точку плавления. С другой стороны, кристаллическое вещество, как, например, сера, при нагревании остается твердым до известной температуры, после чего дальнейшее сообщение теплоты превращает его в жидкость, причем температура остается постоянной во все время плавления. Эта постоянная температура представляет точку плавления твердого вещества и является характерным свойством каждого отдельного кристаллического вещества. Точка плавления служит обыкновенно средством установления индивидуальности вещества; кроме того, степень резкости ее, т. е. постоянство температуры во время плавления, часто применяется, как доказательство чистоты кристаллических веществ, в особенности в органической химии. Если вещество кристаллизуется в нескольких формах, то каждая кристаллическая разновидность имеет свою собственную точку плавления. Например, точка плавления ромбической серы 114.5° , а моноклинической 119.2° .

Когда расплавленное чистое вещество охлаждается ниже той точки, при которой плавится твердое вещество, то, смотря по обстоятельствам, оно может отвердеть или нет. Но раз отверждение началось, температура сама собой делается равной точке плавления твердого вещества, так как только при этой температуре могут продолжительное время существовать в соприкосновении твердое и жидкое вещества. Конечно, мы можем положить кусок льда в воду при 15° , и оба они могут сосуществовать некоторое время, хотя температура льда равна 0° . Но тут нет неизменного сосуществования, т. е. равновесия, так как лед постепенно тает, и температура воды понижается. Если мы желаем точно установить температуру, при которой сосуществуют твердое и жидкое вещество, то мы должны тщательно поддерживать их тесное соприкосновение, — иначе твердое вещество может быть при одной температуре, а жидкость при другой.

Когда мы нагреваем кристаллическое твердое вещество, то совершенно невозможно поднять его температуру выше точки его плавления, не переводя его в жидкое состояние. Но в случае большинства жидкостей легко понизить их температуру ниже точки плавления твердого вещества так, чтобы в действительности не произошло отверждения. Поэтому точка за-

твердевания вещества, если определить ее, как температуру, при которой жидкость начинает затвердевать, не представляет собой определенной температуры, и на практике определяют только точки плавления чистых веществ. Хотя лед при нагревании тает при 0° , но вода может быть охлаждена до -4° и ниже так, что совершенно не выделяется лед. Тогда говорят, что жидкость переохлаждена. Введение кристалла твердого вещества в переохлажденную жидкость тотчас вызывает кристаллизацию, так что переохлажденная жидкость в этом отношении сходна с пересыщенным раствором (стр. 42).

Плавление всегда сопровождается поглощением, а отвердевание — выделением теплоты. Поэтому, когда переохлажденная жидкость начинает затвердевать, развивается теплота, и температура жидкости повышается. Это повышение температуры, сопровождающее выделение твердого вещества, продолжается до тех пор, пока не будет достигнута точка плавления твердого вещества, после этого уже не происходит дальнейшего изменения температуры, ибо при этой температуре твердое и жидкое вещества находятся в равновесии, т.-е. могут существовать совместно во всяком отношении, не влияя друг на друга. Если нет обмена теплоты с внешней средой, то твердое и жидкое вещества при своей точке плавления остаются в соприкосновении друг с другом без изменения. Если от внешнего источника доставляется теплота, то часть твердого вещества превращается в жидкость с поглощением доставленной теплоты. Если от смеси отнять теплоту, то часть жидкости отвердеет, и при этом разовьется достаточное количество теплоты, способное поддерживать температуру постоянной при точке плавления.

Выше было сказано, что во всех случаях достаточно ввести в переохлажденную жидкость кристалл вещества, чтобы вызвать ее кристаллизацию. Это, повидимому, наблюдается даже тогда, когда частичка кристалла так незначительна, что обычными способами невозможно ее обнаружить: опыты показали, что такое ничтожное количество, как одна стотысячная часть миллиграмма, способно вызвать кристаллизацию. Ставились также опыты для исследования способности переохлажденной жидкости самопроизвольно кристаллизоваться, причем исключалась возможность введения извне всякой кристаллической частички. В большинстве переохлажденных жидкостей скоро появлялись зародыши кристаллов в различных частях жидкости и затем они начинали расти, пока вся жидкость не затвердела, или пока, благодаря выделившейся при отвердении теплоте, температура всей массы не поднималась до точки плавления. Понятно, шансы появления такого зародыша возрастают с количеством взятой жидкости, и потому можно дольше сохранить без кристаллизации малое количество переохлажденной жидкости, чем большее ее количество. Это находится в согласии с фактами, и сравнительно легко сосчитать число зародышей, образующихся в данное время, если переохлажденная жидкость заключена в капиллярную трубку, и определить на опыте скорость роста этих зародышей. Установлено, что скорость роста приблизительно пропорциональна степени переохлаждения, если эта степень не очень велика, и что число образующихся в данном объеме, в данное время, зародышей всегда растет по мере переохлаждения, а затем достигает максимума и начинает уменьшаться, когда жидкость становится сильно переохлажденной.

Поэтому путем внезапного охлаждения расплавленного вещества значительно ниже свойственной ему точки затвердевания можно так сильно уменьшить способность к образованию зародышей, что вещество можно сохранять в течение дней, недель и даже месяцев без кристаллизации. Такое сильно переохлажденное вещество представляет уже не жидкость, а твердое тело такого же характера, как стекло. Оно не имеет определенной точки плавления, но, если предотвратить кристаллизацию, оно может, подобно стеклу, постепенно размягчиться и сделаться менее вязким, после чего можно будет сказать, что оно приняло обычную жидкую форму; при этом во все время процесса совершенно не бывает внезапного перехода из твердого состояния в жидкое. Если подобное стекловидное твердое вещество привести в соприкосновение с соответствующим кристаллическим веществом, то оно будет кристаллизоваться, но скорость кристаллизации чрезвычайно мала, — она измеряется миллиметрами в час.

Таким образом, мы не имеем резкой демаркационной линии между аморфными твердыми веществами и жидкостями, а существует постепенный переход из одного состояния в другое. Демаркационная линия существует скорее между кристаллическими и некристаллическими веществами, т.е. между веществами, частички которых расположены некоторым правильным образом, и веществами, в которых расположение это лишено правильности. В течение долгого времени предполагалось, что в жидкостях, частички которых обладают известной свободой движения, несвойственной твердым веществам, не может быть правильного расположения частиц, но теперь известны кристаллические жидкости, обладающие свойствами, присущими обыкновенно только твердым кристаллам. Так, параазоксианизол при нагревании плавится при 114° , но получающаяся при этом жидкость имеет несколько мутный вид и обнаруживает сильное двойное преломление. Это двойное преломление указывает на правильное расположение частиц в веществе, которое тем не менее несомненно представляет жидкость постольку, поскольку дело касается его механических свойств. Эта жидкость является легко текучей и поднимается в капиллярной трубке; по поднятию в капиллярной трубке можно вычислить ее молекулярный вес по методу Рамзая и Шилдса (гл. XIX). При 134.1° она вдруг теряет свой мутный вид, и двойное преломление и во всех отношениях становится подобной обыкновенной жидкости. Переход из состояния „кристаллической“ жидкости в обыкновенную сопровождается уменьшением плотности, но не изменением молекулярного веса. При охлаждении происходят обратные изменения: обыкновенная жидкость переходит в кристаллическую жидкость при 134.1° , а последняя — в кристаллическое твердое вещество при 114° . Опалесценция кристаллической жидкости может указывать, что она не абсолютно однородна, а оптическое исследование ее при помощи ультрамикроскопа указывает, что она представляет коллоидный раствор суспензионного типа (см. XXI гл.).

Явления образования зародышей, их роста и сильного переохлаждения очень легко показать на гипсуровой кислоте, — веществе, плавящемся при 188° . Небольшое количество этого вещества плавят при температуре, не превышающей 195° , во избежание разложения, и часть этой жидкости засасывают в тонкостенную капиллярную трубку (в трубку для определения точки плавления), имеющую около 10 см в длину и 1 мм или меньше

в диаметре; нижний конец этой трубки вытянут в тонкий, но незапаянный кончик. Вещество держат над пламенем до тех пор, пока жидкость не дойдет до середины трубки, и тогда осторожно запаивают узкий конец капилляра. Трубку держат горизонтально за открытый конец и передвигают над пламенем до тех пор, пока не исчезнет малейшая кристаллическая частица, после чего ее быстро охлаждают, погрузив в сосуд с холодной водой. Тогда содержимое принимает вид прозрачного стекла. Если разбить трубку, то мы найдем, что гиппуровая кислота представляет несомненно твердое вещество в обычном смысле, хотя и не кристаллическое. Если предоставить ее самой себе, то она может оставаться без изменения в течение целых дней, но если погрузить ее в воду при 100° , то появятся зародыши и распространятся вдоль трубки с умеренной скоростью. Их рост можно прекратить во всякое время путем охлаждения трубки в холодной воде. Если быстро провести слабым пламенем поперек трубки, то увидим, что образуются зародыши в нагретых частях, но не в другом месте.

Когда в жидкости растворяют постороннее вещество, то точка замораживания раствора оказывается ниже точки замораживания чистого растворителя. Строго говоря, необходимо указать, какое вещество выделяется в твердом виде, но если это определено не указывается, то мы всегда будем предполагать, что выделяется отвердевший растворитель. Раствор вещества в воде должен быть охлажден ниже точки замораживания воды, прежде чем выделится лед, и для малых концентраций понижение точки замораживания пропорционально количеству вещества в растворе (закон Благдена). Точку замораживания раствора лучше всего определить, как температуру при которой раствор находится в равновесии с твердым растворителем. При этой температуре он может быть смешан с твердым растворителем во всякой пропорции, не претерпевая изменения; он не расплавляет твердого вещества и не выделяет растворителя в твердой форме. Практически понижение точки замораживания растворов мы наблюдаем в повседневной жизни при таянии снега или льда от прибавления соли, а также пользуемся этим явлением в том случае, когда в водяной газометр вливаем спирт или глицерин, чтобы предотвратить замораживание в холодную погоду. В последнем случае прибавленный к воде спирт или глицерин сильно понижает ее точку замораживания; например, смесь, содержащая 25% спирта, замораживается при -13° , так что внешняя температура должна опуститься значительно ниже точки замораживания, прежде чем газометр перестанет действовать. Для этой цели глицерин имеет известное преимущество перед спиртом, так как он нелетуч. Если пользоваться спиртом, то он медленно испаряется, и, благодаря этому, раствор уменьшается в объеме и становится слабее. Глицерин не только сам не испаряется, но и сильно понижает давление пара воды (гл. VIII), так что он затрудняет замораживание и предотвращает быстрое испарение.

Действие соли при плавлении снега или льда можно объяснить следующим образом. Раствор, содержащий немного соли, находится в равновесии со льдом при температуре немного ниже 0° . Если охладить раствор ниже этой определенной температуры, то выделится лед, и, благодаря этому, оставшийся раствор делается более концентрированным. Следовательно, его точка замораживания будет ниже точки замораживания перво-

начального раствора. Если мы продолжим процесс охлаждения, то будет выпадать все больше и больше льда, и раствор делается еще более концентрированным и будет иметь еще более низкую точку замерзания. Можно представить себе, что этот процесс продолжался бы без предела, если бы соль была неограниченно растворима в воде. Но мы знаем, что растворимость соли в воде имеет предел, т.е. при данной температуре определенное количество воды может растворить только определенное количество соли, но не больше. Эта ограниченная растворимость соли в воде кладет предел понижению точки замерзания. Это легче всего можно уяснить себе, если воспользоваться комбинированной диаграммой растворимости и замерзания (рис. 8). Горизонтальная ось дает концентрацию,

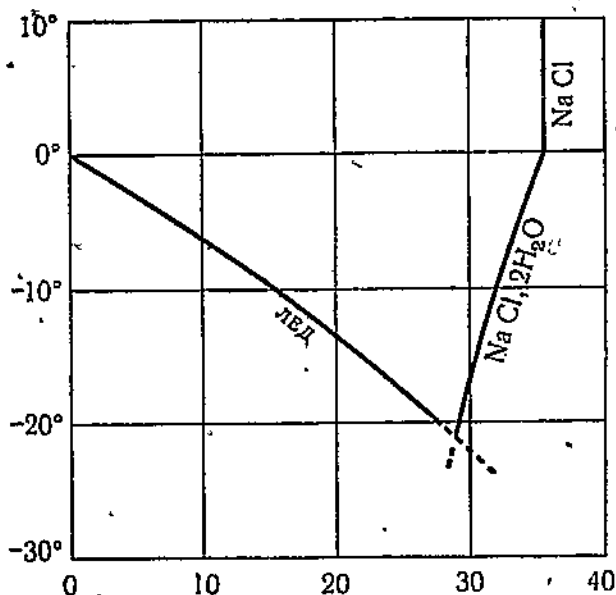


Рис. 8.

т.е. количество соли в 100 частях воды. Температуры отложены по вертикальной оси. Если понижать температуру раствора, содержащего немного соли, то начнет выделяться лед, и по мере увеличения концентрации остающегося раствора будет понижаться точка замерзания. Соотношение между концентрацией раствора и температурой его замерзания (т.е. температурой, при которой он находится в равновесии со льдом) представлено кривой с левой стороны, которую мы будем называть кривой точек замерзания. С другой стороны, если мы будем исходить из насыщенного при температуре выше 0° раствора соли и охладим его, то выделится соль, и раствор делается менее концентрированным, ибо растворимость соли уменьшается с понижением температуры. Связь между концентрацией и температурой, при которой раствор находится в равновесии с твердой солью, представлена кривой с правой стороны, которая поэтому является обыкновенной кривой растворимости. Эта кривая растворимости представляет

кривую не безводного хлористого натрия, а двуводной соли, $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, образующейся при температурах ниже 0.15°C . Обе кривые с падением температуры очевидно стремятся приблизиться друг к другу, так как концентрация раствора, находящегося в равновесии со льдом, увеличивается, а концентрация раствора, находящегося в равновесии с солью, уменьшается; при определенной температуре эти кривые пересекаются.

Посмотрим теперь, что мы будем наблюдать, если проследим раствор соли вдоль по каждой кривой до точки C , где кривые пересекаются (около -21° и 23.5% концентрации). Исходя из слабого раствора, мы находим, что по мере понижения температуры выделяется лед, и раствор становится более концентрированным. Это продолжается до тех пор, пока кривая точки замерзания не пересечет кривую растворимости в той точке, при которой остающийся раствор становится насыщенным. Если попытаемся понизить температуру еще дальше, то выделится лед; но теперь остающийся раствор является пересыщенным, и потому выделяется соль, пока вновь не будет достигнута точка насыщения. Но раствор, подвергнутый охлаждению, был насыщен, так что лед и соль должны были выделиться в той пропорции, в какой они находились в этом насыщенном растворе, т.е. раствор отвердевает нацело в вещество постоянного состава подобно индивидуальному чистому веществу.

Тот же результат получится, если проследить кривую охлаждения крепкого раствора соли, а не слабого. При охлаждении раствора, наконец, достигается точка, при которой раствор является насыщенным. Результатом дальнейшего охлаждения будет выделение некоторого количества соли, так как теперь раствор становится пересыщенным для более низкой температуры. Поэтому по мере охлаждения и выделения соли раствор делается менее и менее концентрированным, причем концентрации падают по кривой растворимости или насыщения с правой стороны диаграммы. В конце концов достигается точка, где кривая насыщения пересекает кривую точки замерзания. Если бы мы могли проследить кривую растворимости ниже этой точки, то нашли бы, что дальнейшее охлаждение вызывает выделение нового количества соли; но образующийся более слабый раствор оказался бы теперь ниже своей точки замерзания, и, следовательно, начал бы выделять лед; это продолжалось бы до тех пор, пока концентрация раствора не достигла бы первоначальной величины, которую она имела, когда обе кривые пересекались. Если мы первоначально возьмем раствор той именно концентрации, которая отвечает точке пересечения кривой замерзания и кривой насыщения, то мы можем охлаждать его без выделения как соли, так и льда, пока не дойдем до температуры, соответствующей точке пересечения. Если будем продолжать отнимать теплоту, то раствор целиком затвердеет, причем лед и соль оба выделятся в той пропорции, в какой они находятся в растворе; при этом не произойдет никакого дальнейшего изменения температуры, пока все не перейдет в твердое состояние. В этом случае раствор проявляет свойства чистой жидкости и имеет определенную точку замерзания. На этом основании предполагали, что выделяющееся вещество представляет определенное соединение соли и воды и оно было названо криогидратом. Однако, теперь известно, что соль и лед выделяются независимо друг от друга и не в виде определенного соединения. Криогидратные растворы

в действительности совершенно аналогичны смесям с постоянной точкой кипения, которые будут рассмотрены в VIII главе. Они представляют смеси с постоянной точкой замерзания.

Рассматривая диаграмму, мы легко можем видеть, что ниже температуры криогидрата не может существовать раствор соли в воде в устойчивом состоянии, и что эта температура является наиболее низкой, какая может получиться при смешении льда и соли или снега и соли. Если мы рассмотрим горизонтальную линию, которая пересекает диаграмму при температуре 0° , то мы увидим, что существует только ряд концентраций, именно от 0% до 36% , возможных для растворов соли; выше последней концентрации мы имели бы пересыщенные растворы, и выделялась бы соль. Аналогичная линия при -10° пересекает обе кривые, и между этими двумя кривыми находится ряд концентраций, именно от 15% до 32% , которые представляются возможными для растворов соли при данной температуре. Если бы мы имели более крепкий раствор, чем 32% , то он был бы пересыщен при этой температуре, и выделилась бы соль; если бы при этой температуре мы имели более слабый раствор, чем 15% , то он находился бы ниже точки его замерзания, и выделился бы лед. Если взять горизонтальные линии при еще более низких температурах, то части, заключающиеся между обеими кривыми, т.-е. интервалы возможных концентраций сделаются все меньшими и меньшими, пока при температуре криогидрата они не сузятся до одной точки. Поэтому при этой температуре возможен только один раствор соли, а ниже этой температуры совсем невозможно существование раствора, если, конечно, это не будет нестойкий пересыщенный или переохлажденный раствор, и последний, приходя в соприкосновение с соответствующим твердым веществом, немедленно примет температуру и концентрацию криогидратного раствора.

При температуре криогидрата и ниже лед и соль могут существовать вместе, не влияя друг на друга; при температуре же криогидрата они могут существовать также совместно с криогидратным раствором. Выше криогидратной точки лед может существовать только в соприкосновении с раствором определенной концентрации, и соль — с раствором другой определенной концентрации. Поэтому, если смешать лед, соль и воду при температуре выше криогидратной точки и держать их в хорошо смешанном виде, то не может быть действительного равновесия. Вода будет стремиться растворять соль, пока не достигнет насыщения, но этот насыщенный раствор, будучи сильно концентрированным, не будет в равновесии со льдом (ср. диаграмму, например, при -10°). Благодаря этому, лед будет таять, раствор опять делается более разбавленным и растворит новое количество соли, вследствие чего растает еще некоторое количество льда. Но на плавление льда должно быть затрачено определенное количество теплоты. Если эта теплота не доставляется из внешнего источника, то она должна получиться из самой смеси. Поэтому температура смеси должна понизиться, и если продолжать перемешивание; то те же самые причины вызовут дальнейшее понижение температуры, пока не будет достигнута криогидратная точка; при этой точке один и тот же раствор может быть в равновесии и со льдом и с солью. Раствор сохраняет постоянной эту концентрацию, и лед и соль теперь тают (если теплота поступает извне) в отношениях криогидратного раствора;

температура будет оставаться постоянной при криогидратной точке, пока не исчезнет весь лед или вся соль. Конечно, может случиться, что первоначальные отношения льда, соли и воды будут таковы, что до достижения криогидратной точки одно из твердых веществ исчезнет. После этого исчезновения не может быть дальнейшего произвольного охлаждения, и эта смесь не будет вполне совершенной охлаждающей смесью. Чтобы охлаждающая смесь действовала хорошо и достигла криогидратной точки, необходимо, кроме определенных соотношений, также основательное перемешивание составных частей, так как от этого зависит достижение конечного равновесия. В виду этого снег и соль образуют лучшую охлаждающую смесь, чем толченый лед и соль, так как в последнем случае смешение не может быть столь совершенным.

Когда лед и соль приводятся в соприкосновение при постоянной температуре ниже точки замерзания воды, но выше криогидратной точки, они образуют жидкий раствор в тех точках, где они приходят в соприкосновение; этот раствор стремится притти в равновесие с обоими твердыми веществами, вследствие чего одно из последних исчезает совершенно. Если раствор принимает общую температуру почвы, как это бывает при посыпке солью улиц, покрытых снегом или льдом, то при прибавлении достаточного количества соли исчезают оба твердых вещества. Количество соли, необходимое для того, чтобы растаяло данное количество льда, зависит от температуры последнего, которая практически равна температуре почвы непосредственно под ним. Это количество легко вычислить при помощи вышеприведенной диаграммы. Пусть температура льда равна -2°C . Диаграмма показывает, что раствор, замерзающий при этой температуре, содержит около 3% соли. Если прибавить меньше соли, чем то количество, которое соответствует 3 весовым процентам льда, подлежащего удалению, то не весь лед расплавится, а только то количество, которое требуется для образования раствора вышеуказанной крепости; тогда этот раствор будет в равновесии с оставшимся льдом. Если же мы прибавим количество соли, соответствующее 3 весовым процентам всего льда, то последний расплавится целиком. При прибавлении больше 3% соли, расплавится весь лед, и раствор растворит избыток соли, если только этот избыток не так велик, чтобы раствор сделался насыщенным раньше его полного растворения. Если температура почвы (и льда) ниже криогидратной точки, то, как бы велико ни было количество соли, она не расплавит льда. Следует заметить, что в данном случае мы имеем несколько иные условия, чем при обычном образовании охлаждающей смеси. В последнем случае по возможности устраняется теплопроводность, так как цель заключается в том, чтобы поддерживать низкую температуру. С другой стороны, если посыпать снег на улице избытком соли, то, хотя температура на короткое время может опуститься ниже температуры улицы, но, благодаря теплопроводности снизу, она скоро вернется к своей первоначальной величине.

Из вышеизложенного мы можем видеть, что практически нет разницы между свойствами растворов по отношению ко льду и к соли. Раствор, который может оставаться без изменения в соприкосновении со льдом, можно считать насыщенным по отношению ко льду, подобно тому, как раствор, который может оставаться без изменения в соприкосновении с

солью, называется насыщенным по отношению к этой соли. Это служит иллюстрацией условного характера разницы понятий о растворителе и растворенном веществе. Как только мы достигнем температуры, при которой оба вещества становятся твердыми, раствор для всех практических случаев обнаруживает одинаковое отношение к обоим компонентам.

То, что было сказано по отношению к соли и воде, одинаково применимо и к другим веществам, для которых мы имеем две пересекающиеся кривые концентраций. Гидраты многих неорганических солей дают прекрасные примеры такого рода. В качестве примера мы можем взять гидраты хлорного железа. На диаграмме (рис. 9) температуры отложены, как и прежде, на вертикальной оси, а концентрации на горизонтальной. Но концентрации в этом случае выражены не количеством соли, растворенной в 100 частях воды, а числом молекул хлорного железа (Fe_2Cl_6) в 100 молекулах воды. Хлорное железо встречается обыкновенно в виде желтого гидрата $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ или в виде черных чешуек безводной соли с металлическим блеском. Но оно существует также в виде гидратов, имеющих следующие формулы: $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Диаграмма показывает растворимость всех этих гидратов. Каждый гидрат имеет собственную кривую растворимости, и эти кривые пересекают друг друга в различных точках. В левой части диаграммы дана кривая точек замерзания разбавленных водных растворов хлорного железа. Кривая, пересекающая ее, представляет кривую растворимости гидрата $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. С левой стороны этой кривой мы имеем такую же общую картину, как указанная ниже (см. дальше), с той только разницей, что теперь твердая соль не есть безводный хлористый натрий, но гидрат хлорного железа. Точка пересечения этих кривых есть криогидратная точка и дает самую низкую температуру, какая может быть получена при смешении льда и $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Справа от криогидратной точки мы видим, что кривая двенадцативодной соли достигает высшей точки при А и затем, по мере увеличения концентрации, опускается от этого максимума. Если провести горизонтальную линию при температуре немного ниже 40° , то она пересечет кривую двенадцативодной соли в двух местах, т. е. при одной и той же температуре этот гидрат имеет, по видимому, две растворимости, или может

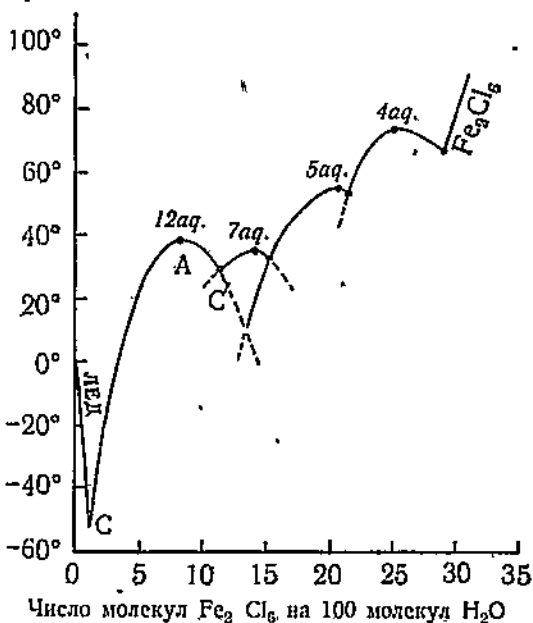


Рис. 9.

находиться в равновесии с двумя растворами хлорного железа различных концентраций. Это не есть исключительный случай для гидратов, в нем легче всего можно дать себе отчет, рассмотрев точку максимума кривой. Концентрация раствора здесь та же, что и состав твердого гидрата, т.-е. 1 молекула Fe_2Cl_6 приходится на 12 молекул воды. В виду этого данный раствор можно рассматривать, как расплавленный гидрат, а максимальную температуру, как точку плавления гидрата. Мы видели, что лед при соприкосновении с водою, в присутствии постороннего вещества, находится с нею в равновесии при более низкой температуре, чем при соприкосновении только с одной водой (т.-е. с расплавленным льдом). Поэтому точка плавления льда бывает наивысшая тогда, когда он соприкасается с жидкостью, имеющей его состав; он плавится при более низкой температуре, когда соприкасающаяся с ним жидкость содержит постороннее вещество. Это — общее явление: чистое вещество всегда плавится при высшей температуре, когда соприкасается с жидкостью, образовавшейся при полном его плавлении. В вышеуказанном случае максимальная точка плавления гидрата $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ имеет место тогда, когда концентрация раствора соответствует той же формуле. Если раствор содержит хлорное железо или воду свыше этого соотношения, то двенадцативодная соль будет плавиться при более низкой температуре. Поэтому кривая опускается как справа, так и слева от точки концентрации, соответствующей отношению Fe_2Cl_6 к воде в двенадцативодной соли; в результате мы имеем два различных раствора, с которыми гидрат (в различных сосудах) может находиться в равновесии при одной и той же температуре. Один из этих растворов содержит больше воды, чем твердое вещество, с которым он находится в равновесии, а другой раствор содержит больше хлорного железа. Ветвь кривой слева от максимума, очевидно, можно рассматривать, либо как кривую растворимости двенадцативодной соли в воде, либо как кривую точек плавления двенадцативодной соли в соприкосновении с растворами различной концентрации. Правую ветвь мы обыкновенно рассматриваем, как кривую точек плавления, но ее можно также рассматривать, как кривую растворимости.

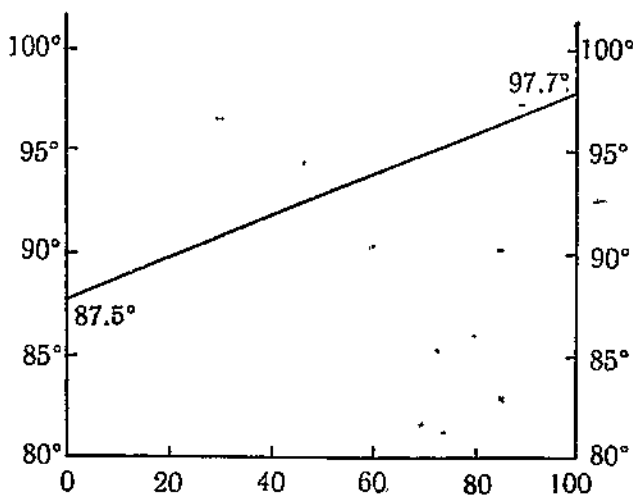
Если проследить теперь правую нисходящую ветвь кривой двенадцативодной соли, то мы дойдем до точки, где она пересекает кривую другого гидрата, именно семиводной соли $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Из диаграммы видно, что точка пересечения очевидно имеет такой же характер, как криогидратная точка, где кривая точек плавления льда пересекает кривую точек плавления двенадцативодной соли. В истинной криогидратной точке лед и твердая двенадцативодная соль могут существовать вместе друг с другом и с раствором известной концентрации; при точке пересечения кривых двенадцативодной и семиводной соли обе они могут существовать вместе и в соприкосновении с раствором определенной концентрации. При охлаждении раствор этой особой концентрации затвердевает целиком, и точка затвердевания остается постоянной. Однако, как и прежде, выделяющееся твердое вещество представляет не однородное вещество, а смесь твердых веществ — обоих гидратов. Идя дальше вправо, мы вновь доходим до максимума и вновь спускаемся до „криогидратной точки“ — до той точки, где пересекаются кривые семиводной и пятиводной соли. В еще более концентрированных растворах повторяются такие же самые явления, по-

ка, наконец, мы не дойдем до криогидратной точки, где кривая четырехводной соли пересекает кривую растворимости безводной соли; после этого мы имеем кривую растворимости обыкновенного типа. Каждый максимум соответствует по составу определенному гидрату и по температуре—точке плавления этого гидрата, так как при данных условиях твердое вещество плавится при определенной и постоянной температуре. При каждом пересечении мы имеем состав, соответствующий постоянной точке плавления и затвердевания; при этом, однако, нет определенного твердого вещества, которое бы одно плавилось или выделялось, но в каждом случае имеется смесь двух твердых веществ.

Следует еще раз отметить, что всякий раз, когда мы имеем постоянную точку затвердевания, состав жидкости и твердого вещества одинаков. Если состав выделяющегося твердого вещества не тот же, что и состав жидкости, из которой оно выделяется, то при затвердевании температура будет падать.

Часто бывает возможно проследить кривые растворимости гидратов ниже точек их пересечения, как показывают пунктирные линии на рисунке. Здесь мы имеем явления такого же характера, как и те, о которых была уже речь на стр. 57. Раствор, насыщенный по отношению к гидрату, отмеченному пунктиром, неустойчив, или, скорее, он является „метастабильным“ (ср. X гл.) и может внезапно выделить другой гидрат.

Иногда случается, что жидкость, получающаяся при плавлении двух веществ, при охлаждении выделяет не одно только вещество, но сразу оба. Мы видели, что подобное явление происходит в растворах соли, имеющих криогидратный состав, но выделение обоих твердых веществ происходит только тогда, когда жидкость имеет эту особую концентрацию. Однако, в случае других веществ оба твердые вещества могут выделяться одновременно, независимо от состава жидкости. Это происходит вообще тогда, когда два твердых вещества кристаллизуются в одинаковой форме и способны образовать изоморфные смеси. Такие однородные твердые смеси часто называются „твердыми растворами“, так как они обладают многими свойствами, аналогичными со свойствами жидких растворов. Если твердые вещества выделяются всегда в той пропорции, в какой они находятся в жидкости, то жидкость будет иметь постоянную точку затвердевания. Подходящий пример представляет случай двух близко родственных в химическом отношении веществ — шестихлорного производного циклопентанона и соответствующего пяти-



Процент. колич. шестихлор. соединения

Рис. 10.

хлорного монобромпроизводного. Диаграмма (рис. 10) дает температуры (точки плавления), отложенные на вертикальной оси, и состав (процентное количество молекул), отложенный на горизонтальной оси. Кривая представляет собой почти прямую линию, которая соединяет точки плавления обоих веществ. Каков бы ни был состав жидкости, она затвердевает, как одно целое, и твердое вещество имеет практически постоянную точку плавления.

Если выделяющаяся твердая смесь имеет не тот же состав, что и жидкость, а другой, изменяющийся с изменением состава остающейся жидкости, то по мере отвердевания температура будет падать. По достижении точки, для которой состав выделяющегося твердого вещества будет тот же, что и у остающейся жидкости, последняя станет затвердевать, как одно целое.

Пример такого рода представляют бромная ртуть и иодная ртуть, которые способны образовать изоморфные смеси во всех отношениях. Эти вещества плавятся при 236.5° и 255.4° соответственно, но, как можно видеть на диаграмме (рис. 11), точки плавления изоморфных смесей не лежат на прямой линии, соединяющей точки плавления чистых веществ. Нижняя кривая представляет кривую „точек плавления“ твердых растворов различного состава; верхняя кривая есть кривая „точек затвердевания“ жидких растворов различного состава. Состав твердого вещества и жидкости, находящихся в равновесии при данной температуре, определяется на смежных кривых точками, находящимися на одном и том же горизонтальном уровне; так, точки *l* и *s* указывают состав жидкости и твердого вещества, находящихся в равновесии друг с другом при 235° . Если мы рассмотрим, что происходит, когда жидкость состава *l* начинает отверде-

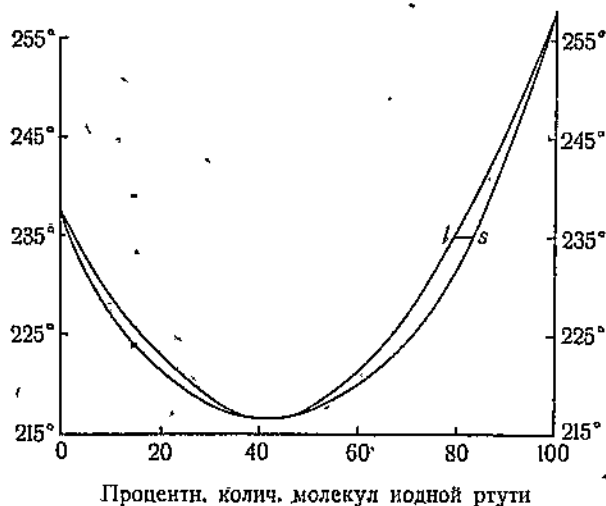


Рис. 11.

ва, то мы найдем следующее; так как выделяющееся твердое вещество содержит большее количество иодистого соединения, то концентрация жидкости по отношению к нему падает вдоль по верхней линии, и, как показывает кривая, одновременно должна падать также и точка затвердевания. Таким образом, в данном случае не может быть постоянной точки затвердевания, а, как и в случае раствора соли, имеется постепенное понижение температуры равновесия по мере отвердевания. Обратно, если мы разберем, что происходит при медленном плавлении твердого вещества, то найдем, что в данном случае нет постоянной точки плавления, а наблюдается постепенное повышение температуры по мере плавления твердого вещества.

Следует заметить, что для каждого состава жидкости существует только одно твердое вещество, способное находиться в равновесии с этой жидкостью, и если состав жидкости меняется по мере затвердевания, то и состав твердого вещества претерпевает изменение. Изменение состава во всей массе твердого раствора является сравнительно медленным процессом, так что, если необходимо поддерживать состояние равновесия, то охлаждение должно быть не быстрым, но очень постепенным.

На рис. 11 мы видим, что при 216° обе кривые, переходят друг в друга. Здесь твердое вещество и жидкость, стоящие в равновесии, имеют одинаковый состав, именно 60 молекул бромистого соединения на 40 иодистого. Поэтому, если жидкость этого состава начинает отвердевать, то она не претерпевает изменения состава, и, следовательно, отвердевание совершается при постоянной температуре. Таким образом, мы здесь имеем постоянный минимум точки затвердевания или плавления, что соответствует рассмотренным выше криогидратным точкам. Однако, следует указать, что в этом случае две кривые не пересекаются, а переходят друг в друга, и что выделяется один только однородный твердый раствор, а не тесная смесь двух различных твердых веществ, как в случае криогидратов (ср. XI гл.).

При обычном способе определения точки плавления, практикуемом химиками-органиками, мы наблюдаем, что чистые вещества дают резко выраженные точки плавления, между тем как нечистые вещества начинают делаться мягкими и плавятся на несколько градусов ниже той температуры, при которой они становятся вполне жидкими. Это соответствует общему правилу, что присутствие постороннего вещества понижает точку затвердевания, причем подобным же образом понижается и точка плавления. Во многих случаях, когда твердые вещества приходят в соприкосновение друг с другом, точка плавления одного из них понижается. Так, мы можем перевести в жидкое состояние смесь опилок кадмия, цинка, свинца и висмута, приведя их просто в соприкосновение друг с другом при 100° , хотя точки плавления всех их лежат гораздо выше 100° . Поэтому, если твердое вещество находится в смеси с другим твердым веществом, загрязняющим его, то, обыкновенно, точка его плавления понижается, в особенности, если примесь представляет, как это часто случается, химически сходное с ним вещество. В этом случае оба они в жидком состоянии обыкновенно взаимно растворяются, а взаимная растворимость является необходимым условием для понижения точки плавления. Если данные вещества взаимно нерастворимы, как, например, песок и сера, то точка их плавления не испытывает при их смешении никакого изменения.

Иногда в практике органической химии на основании точки плавления неизвестного вещества заключают о его тождестве с каким-нибудь известным веществом, имеющим ту же точку плавления. Для проверки смешивают оба вещества и определяют точку плавления смеси. Если оба вещества тождественны, то точка плавления не меняется; если же они различны, то она понижается, так как все органические вещества взаимно растворимы друг в друге обоюдно понижают точки плавления.

X

ГЛАВА ВОСЬМАЯ.

ИСПАРЕНИЕ И СЖИЖЕНИЕ.

Когда газ подвергается большому давлению, он занимает меньший объем сравнительно с объемом, занимаемым им при обыкновенном давлении, хотя, обыкновенно, этот объем и больше того, который он занимал бы, если бы он сжимался в точности согласно с законом Бойля (ср. IX гл.). Всякий газ выше известной, характерной для него температуры проявляет это свойство, но если газ находится ниже определенной температуры, то непрерывно возрастающее давление превратит его, наконец, в жидкость. Та температура, ниже которой вещество может быть сжато в жидкость, и выше которой оно испытывает сжатие, не переходя в жидкое состояние, называется критической температурой этого вещества, а то давление, которого как раз достаточно для сжатия газа в жидкую форму при критической температуре, называется критическим давлением. При этих условиях вещество имеет определенную критическую плотность, обратную величину которой представляет критический объем. В следующей таблице указаны критические температуры и критические давления различных веществ, причем температуры выражены в градусах Цельсия, а давления в атмосферах:

	Критическая температура	Критическое давление
Гелий	— 268	2.3
Водород	— 241	11
Азот	— 146	35
Аргон	+ 122	48
Кислород	— 118.8	50.8
Метан	— 81.8	54.9
Двуокись углерода	+ 31.1	73.0
Закись азота	36.5	71.9
Двуокись серы	157.0	78.3
Этиловый эфир	193.8	35.6
Этиловый спирт	243.0	63
Вода	374.0	217.0

Легко видеть, что критическое давление, т.-е. давление, необходимое для сжижения газа при самой высокой температуре, при которой вообще возможно сжижение газа давлением, в вышеприведенной таблице ни в одном случае не превышает 100 атмосфер и, в общем, значительно меньше этой величины. При температурах ниже критической сжижение вызывается давлением, меньшим критического. Мы можем выразить это в виде общего

правила, а именно: если газ при каких-либо данных условиях не превращается в жидкость давлением в 100 атмосфер, то он при этих условиях не перейдет в жидкое состояние ни под каким давлением, как бы последнее ни было велико. Когда делались первые безуспешные попытки превратить в жидкость так называемые „постоянные“ газы (кислород, азот и т. п.), безрезультатно применялись высокие давления, нередко доходившие до 500 атмосфер.

Для сжижения газа необходимым условием является достаточно низкая температура, а не большое давление. Если газ не охлажден до его критической точки, то никаким давлением нельзя его превратить в жидкость, между тем как при температурах, лежащих лишь немного ниже этой точки, данный газ нередко может быть сжижен при атмосферном давлении. Все известные газы могут быть превращены в настоящее время в жидкое состояние, и во всех случаях сжижение может быть вызвано только охлаждением.

Один из способов, при помощи которых кислород, азот и другие постоянные газы были впервые сжижены, состоял в охлаждении газа до возможно низкой температуры; при этом он подвергался большому давлению, которое затем быстро прекращалось. Газ расширялся и при этом совершал работу. В силу этого должно было быть затрачено некоторое количество теплоты, эквивалентное этой работе. Эта теплота отчасти отнималась от самого газа, вследствие чего понижалась его температура, и часть его переходила в жидкость. В настоящее время для производства жидкого воздуха в большом количестве Клод построил прибор для непрерывной работы по этому способу.

С блестящим успехом применяемый с недавнего времени способ сжижения очень трудно сжимаемых газов также основан на расширении газов путем уменьшения давления, но применяемый при этом принцип совершенно отличен от только что указанного. Когда какой-нибудь газ заставляют проходить, при подходящей температуре, через пористую перегородку или клапан от области высокого давления к области низкого давления, его температура понижается; если этот процесс повторяется, то газ делается все холоднее и холоднее, пока, наконец, не будет достигнута точка его сжижения. Хотя это оказывается верным для реальных газов, но к идеально совершенному газу это неприменимо. Для такого газа не было бы изменения температуры (явление Джауля-Томсона при переходе от высокого давления к низкому), и сжижение этим путем было бы невозможно. Наблюдаемое здесь охлаждение обуславливается отступлениями от простых газовых законов, и его не следует смешивать с тем охлаждением, которое вызывается расширением газа при быстром прекращении давления; это последнее охлаждение зависит, главным образом, от произведенной внешней работы и имеет место как у совершенных, так и у несовершенных газов. Рисунок 12 дает представление о принципе прибора, применяемого на практике для сжижения газов. Газ до поступления в прибор с левой стороны сжимается насосом от атмосферного давления P до давления P' в 100 атмосфер или выше; тогда, идя по направлению стрелок, он проходит вниз по центральной трубке двустенной теплообменной спирали до регулирующего клапана T , где давление падает до первоначальной величины P . Пройдя через этот клапан, газ становится более холодным

и, циркулируя назад по кольцеобразному пространству между трубками спирали, он охлаждает соседнюю часть газа, идущую вниз по центральной трубке к клапану. Эта часть газа, пройдя через клапан, охлаждается до более низкой температуры, чем первая часть, и, в свою очередь, служит для охлаждения новой порции газа, притекающего к T . Таким образом,

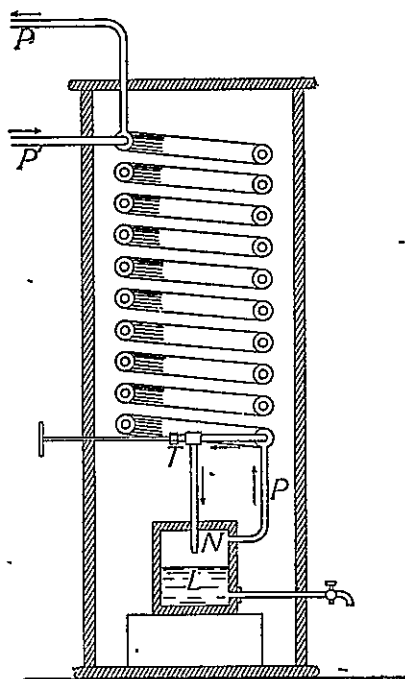


Рис. 12.

в соседней с клапаном части непрерывно понижается температура, и, наконец, достигается точка сжижения газа. Жидкость появляется в конце трубки N и собирается в L , а место сжиженного газа занимают новые количества, поступающие в насос.

Если при обыкновенной температуре через подобный прибор проходит водород, то, расширяясь при выходе через клапан, он становится не более холодным, а более теплым. Однако, его с успехом можно сгустить в жидкость, если до поступления в прибор охладить его, при помощи жидкого воздуха, ниже температуры инверсии джауль-томсоновского эффекта (около -90°C при 100 атм.), когда при его расширении уже не наблюдается нагревания. Чтобы превратить в жидкость гелий, его предварительно необходимо охладить при помощи жидкого водорода, кипящего под уменьшенным давлением, так как его температура инверсии очень низка.

При атмосферном давлении точка кипения гелия лежит при 4.3° абс. темп.; при уменьшенном давлении эта точка может быть понижена до 1.5° абс. температуры.

Все жидкости стремятся перейти в газообразное состояние, и мерой этого стремления служит то, что мы называем упругостью пара жидкости. Различные жидкости в весьма неодинаковой степени обнаруживают это свойство. Если оставить воду в открытом сосуде, то она медленно испаряется; спирт при тех же условиях испаряется гораздо быстрее, а эфир еще быстрее. С другой стороны, ртуть вообще почти не испаряется при обыкновенной температуре. Однако, можно доказать, что и она испаряется, хотя и медленно: если повесить кусочек золотого листа на небольшом расстоянии над поверхностью ртути, то через некоторое время он окажется амальгамированным; это указывает, что ртуть в виде паров попала на золото и, соединившись с ним, дала амальгаму.

Для данной жидкости каждой температуре соответствует определенное давление ее пара, при котором они могут оставаться в соприкосновении без изменения. При этом давлении и при этой температуре жидкость не будет переходить в пар, а пар не будет сгущаться в жидкость. Газовое давление пара уравнивает упругость пара жидкости; это газовое давле-

ние называется давлением пара жидкости при этой температуре, а сам пар называют насыщенным. Для всех жидкостей давление пара возрастает с увеличением температуры, и, следовательно, с повышением температуры все жидкости испаряются легче. Когда упругость пара жидкости как раз превышает внешнее давление (обыкновенно атмосферное давление) на поверхность жидкости, то жидкость свободно переходит в пар, или, как говорят, кипит. Если нагревать жидкость в закрытом пространстве подходящих размеров, то давление в этом пространстве будет возрастать, благодаря увеличению давления пара жидкости; при этом свойства жидкости и ее насыщенного пара постепенно приближаются друг к другу, пока, наконец, когда будет достигнута критическая температура, жидкость и пар не сделаются тождественными, и не исчезнет всякое различие между ними ¹⁾. Отмеченное в этот момент давление представляет критическое давление вещества.

После того, как мы рассмотрели влияние повышения температуры вещества при постоянном объеме, мы можем перейти к рассмотрению влияния изменения давления при постоянной температуре. Вообразим пар жидкости заключенным в цилиндр с подвижным поршнем, и пусть давление на поршень меньше давления пара жидкости при рассматриваемой постоянной температуре. Если давление на поршень постепенно возрастает, то газ будет сжиматься в меньший объем быстрее, чем следует по закону Бойля, до того момента, когда будет достигнуто давление насыщенного пара, при котором начнет появляться жидкость. Если продолжать двигать поршень вниз, то газ будет переходить в жидкое состояние, причем давление не будет увеличиваться. Таким образом, давление, необходимое для сжижения газа при любой данной температуре, должно быть лишь незначительно больше давления насыщенного пара жидкости при этой температуре, которое всегда должно быть меньше критического давления, так как последнее представляет верхнюю границу для существования жидкости (ср. гл. X).

Если на двух осях, составляющих друг с другом прямой угол, отложим соответствующие давления и объемы некоторого количества газа, подчиняющегося закону Бойля, то мы получим гиперболу, которая представляет собой изотермическую кривую, или кривую постоянной температуры. Но все газы более или менее отступают от этого закона, и получающиеся изотермические кривые лишь приближаются к гиперболам в тех случаях, когда газ не находится вблизи критического состояния. Поучительно рассмотреть диаграмму pV (рис. 13) Эндриуса для двуокиси углерода. Критическая температура двуокиси углерода лежит около 31.1° . При 48° кривая pV идет без изгиба, и хотя она не представляет гиперболы, но объем уменьшается правильно с увеличением давления. При температурах, лежащих ближе к критической,

¹⁾ Читатель может сравнить это явление с тем, что происходит при совместном нагревании анилина и воды в закрытом пространстве (стр. 45). Сначала имеются два слоя, но по мере повышения температуры эти слои приближаются друг к другу по составу (рис. 6), плотности и т. д., пока при 165° они не сделаются тождественными, и вся масса не будет однородной. Низшая температура, при которой становится возможно полное смешение, была названа „критической температурой смешения“ двух жидкостей.

кривые показывают меньше правильности, давая при известном давлении (около 80 атмосфер) изгиб, хотя при более низких и более высоких давлениях они являются совершенно правильными. При критической температуре кривая идет на очень коротком расстоянии параллельно оси v , когда давление равно 73 атмосферам. При еще более низкой температуре, когда давление медленно увеличивается, объем уменьшается несколько быстрее, пока при известном давлении кривая не прервется внезапно и не пойдет горизонтально, так что уменьшение объема не вызывает увеличения давления. Это происходит тогда, когда жидкость и газ сосуществуют; тогда давление представляет давление насыщенного пара жидкости. Когда наступает это состояние, появляется жидкость, и коли-

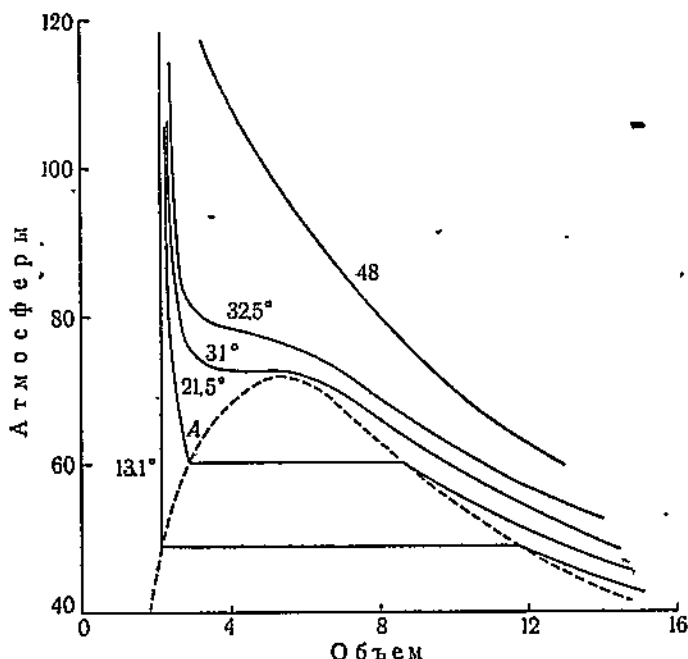


Рис. 13.

чество ее, благодаря сжижению газа, продолжает увеличиваться без дальнейшего увеличения давления, пока газ не исчезнет совершенно; тогда кривая внезапно изгибается вверх от горизонтального направления: в жидкости происходит весьма небольшое изменение объема даже при значительном увеличении давления.

При еще более низкой температуре можно наблюдать те же самые явления: образование жидкости происходит при более низких давлениях, ибо, как мы уже видели, с понижением температуры давление насыщенных паров всех жидкостей уменьшается. Каждая кривая имеет два перелома: первый — когда кривая становится горизонтальной, и второй — когда она меняет горизонтальное направление. Величина давления для горизонтальной части представляет давление насыщенного пара при данной температуре,

для которой построена кривая. Если соединить все точки, где находятся переломы, то мы получим „пограничную кривую“, отмеченную на рисунке пунктирной линией. Область внутри этой пограничной кривой указывает давление и объемы, при которых газ и жидкость могут сосуществовать. С правой стороны пограничной кривой и выше нее вещество представляет газ, а слева жидкость. Если изменять температуру, давление и объем таким образом, чтобы соответствующие точки на диаграмме остались совершенно вне пограничной кривой, то жидкость и газ совсем не будут существовать вместе, и не будет резкого перехода от жидкого состояния к газообразному, или обратно. Возьмем, например, жидкую двуокись углерода при температуре 21.5° и при давлении и объеме указанных точкой А. Будем увеличивать давление этой жидкости при постоянной температуре, пока оно не превзойдет критического давления, и, затем, поддерживая давление постоянным, будем повышать температуру, пока она не превысит критическую температуру, скажем, до 48° . Во время увеличения температуры жидкость ни в какой точке не изменит своего состояния внезапно; она будет переходить в газообразное состояние с полной непрерывностью. Подвергая газ изотермическому расширению при температуре в 48° и затем охлаждая его при постоянном объеме, мы, наконец, придем к той же температурной кривой, из которой мы исходили, т.-е. к 21.5° , и таким образом превращаем жидкость в газ при той же самой температуре без внезапного изменения состояния.

Этот постепенный переход из газообразного состояния в жидкое и обратно показывает нам, что эти состояния не так резко разграничены друг от друга, как мы вообще склонны представлять себе, но скорее связаны непрерывным рядом промежуточных состояний. Резкое разграничение, которое мы привыкли усматривать в данном случае, является, скорее, следствием обычных условий температуры и давления, при которых мы работаем, чем каких-нибудь присущих исследуемому веществу свойств. В IX главе будет изложена теория Ван-дер-Ваальса, систематически рассматривающая непрерывность жидкого и газообразного состояний.

Если заставить жидкость быстро испариться, то, благодаря испарению, может поглощаться достаточное количество теплоты, чтобы охладить остальную часть жидкости ниже точки ее затвердевания. Так, в холодильной машине Карре лед готовится благодаря быстрому испарению воды под уменьшенным давлением. Равным образом, когда жидкая двуокись углерода вырывается в воздух из цилиндра, в котором она находится в сжатом состоянии, внезапное уменьшение давления вызывает такое быстрое испарение, что образуется твердая двуокись углерода. Дьюар превратил в твердое тело даже водород путем быстрого испарения жидкого водорода под уменьшенным давлением.

Подобно жидкостям, твердые вещества часто имеют измеримое давление пара. В ветреный день мы можем наблюдать исчезновение снега и льда вследствие испарения, хотя температура может быть значительно ниже точки замерзания. В данном случае твердое вещество прямо превращается в пар, не переходя сперва в жидкое состояние, а пар, по мере образования, удаляется ветром. Кусок камфоры на открытом воздухе постепенно уменьшается в объеме и, наконец, исчезает, благодаря испарению без плавления. Так как ниже точки плавления давление пара твердого

вещества всегда меньше давления пара жидкости, то испарение в первом случае происходит медленнее. Подобно тому как малые твердые частицы обладают большою растворимостью, чем большие частицы (стр. 45), так и малые кристаллы, как показывает наблюдение, имеют большее давление пара, чем большие кристаллы. Так, частицы ментола, имеющие в диаметре от 1—2 μ , в течение некоторого времени в замкнутом пространстве при постоянной температуре переходят в меньшее число более крупных кристаллов. Этот переход обуславливается большим давлением пара малых частиц, исчезающих при испарении, и сгущением пара на более крупных кристаллах, вследствие чего увеличиваются их размеры.

Когда твердые вещества при нагревании прямо переходят в пар, а последний при охлаждении — прямо в твердое вещество, но не в жидкость, то твердые вещества, как говорят, сублимируются (возгоняются). Сублимация (возгонка) при обыкновенных условиях происходит легко, когда давление пара твердого вещества при точке его плавления не сильно отличается от внешнего давления, или, что практически сводится к тому же, когда точка плавления и точка кипения данного вещества лежат сравнительно близко друг к другу. Если мышьяковистый ангидрид осторожно нагревать при обыкновенном давлении, то он прямо превращается в пар, не переходя в жидкое состояние; его можно заставить расплавиться только в том случае, если нагреть под увеличенным внешним давлением. При охлаждении пары сразу переходят в твердое состояние. Уменьшив в достаточной степени внешнее давление, точку кипения всякого вещества всегда можно понизить и сделать близкой к его точке плавления, и тогда может происходить сублимация. Например, лед при температуре ниже точки замерзания можно легко, хотя и медленно, сублимировать из одной части эвакуированного сосуда в другую, причем лед прямо переходит в пар, а пар в лед. При образовании снега водяные пары прямо переходят в кристаллическое состояние. Сублимацию можно вызвать в любом случае, если вещество держать при температуре чуть-чуть ниже точки плавления твердой формы и быстро охлаждать получающиеся из него пары.

Наблюдение показывает, что вещества легче улетучиваются в газе, чем в совершенно пустом пространстве. Недостаточно точные исследования приводят как будто к выводу, что газы не оказывают влияния друг на друга, так как сумма величин для какого-нибудь физического свойства двух отдельных газов остается одинаковой при смешении этих газов. Но это не может быть в точности верно, так как необходимо признать, что молекулы даже одного и того же газа действуют друг на друга (см. гл. IX). Взаимное влияние газовых молекул, очевидно, будет наибольшее, когда молекулы тесно скучены вместе, т.-е. при больших давлениях, но оно может быть заметно даже и при обыкновенных давлениях, если применять достаточно точные способы измерения¹⁾. Вещество, подобное

¹⁾ Согласно дальтоновскому закону парциальных давлений, полное давление смеси газов равно сумме давлений, которые обнаруживали бы различные газы, если бы каждый из них занимал все пространство, предоставленное смеси. Даже для умеренных давлений этот закон не абсолютно точен. Лучшее приближение к экспериментальным данным представляет следующее правило: если измерить объемы отдельных газов и смеси при одном и том же давлении, то сумма объемов этих газов равна объему смеси.

воде, при температурах несколько ниже критической производит растворяющее действие на многие другие вещества, пока оно остается жидким; насыщенный водяной пар при такой температуре незначительно отличается по своим свойствам от жидкой воды, так как свойства насыщенного пара и жидкости становятся тождественными в критической точке; если принять во внимание только что указанные факты, то не будет ничего удивительного в том, что пары воды при этих условиях производят растворяющее действие даже на твердые вещества. Вполне установленным является факт, что газы под большим давлением оказывают растворяющее действие на твердые вещества, и растворяющее действие газов при обыкновенном давлении должно отличаться от него лишь по степени. Затем, в полном согласии с нашими теоретическими сведениями находится установленный Дьюаром факт, что такое вещество, как иод, оказывается более летучим в воздухе, чем в совершенно пустом пространстве. Здесь воздух действует, как „растворитель“, и мы, действительно, всегда можем рассматривать смесь двух газов, как раствор одного из них в другом, хотя в данном случае влияние „растворителя“ не так заметно, как в большинстве жидких растворов.

Когда какое-нибудь вещество растворяют в жидкости, то давление пара последней понижается при всех температурах, и понижение при малых концентрациях приблизительно пропорционально количеству вещества, растворенного в данном объеме растворителя (закон Вюльнера). Например, если мы возьмем довольно разбавленный водный раствор сильно растворимого вещества, как сахар или хлористый кальций (которые сами нелетучи), и будем выпаривать его на водяной бане при 100° , то испарение сперва будет совершаться быстро, так как давление пара разбавленного раствора лишь немного меньше давления пара чистой воды и вначале равняется приблизительно одной атмосфере. Однако, по мере испарения, раствор делается более концентрированным, и давление пара при 100° становится все меньше и меньше.

Поэтому испарение совершается медленнее, и под конец давление пара воды в растворе становится так низко, что практически пар совершенно не выделяется, и раствор нельзя концентрировать далее. С другой стороны, если твердое вещество не сильно растворимо и при выпаривании начинает выделяться, то раствор скоро достигает своей максимальной концентрации, и давление пара не уменьшается дальше, так что испарение совершается однообразно, пока не будет удалена вся вода.

Чтобы получить данное давление пара растворителя, входящего в состав раствора, раствор следует нагреть выше той температуры, которая требуется для чистого растворителя, так как при данной температуре давление пара раствора ниже давления пара растворителя. Поэтому вследствие уменьшения давления пара жидкости при растворении в ней какого-нибудь постороннего вещества, точка кипения раствора лежит выше точки кипения чистого растворителя. Таким образом, путем растворения какого-нибудь легко растворимого нелетучего вещества в воде мы можем получить водный раствор с точкой кипения выше 100° . Применяя поваренную соль, мы приготовляем соляную баню, которая иногда употребляется, вместо водяной бани, для нагревания веществ до температур немного выше 100° . Нужно заметить, что в этом случае нагреваемый сосуд следует погрузить в рассол, так как пар кипящего раствора имеет температуру до



100°, хотя температура раствора соли может быть равна 110°. Так как точка кипения насыщенного раствора хлористого кальция равна 180°, то можно применить это вещество, когда нужна еще более высокая температура.

Дистилляция смесей. В предыдущем параграфе мы предполагали, что растворенное вещество нелетуче. Когда и растворенное вещество и растворитель летучи, каждое вещество понижает давление пара другого вещества, и точка кипения смеси может быть выше или ниже точки кипения каждого из них, в зависимости от суммы величин давлений паров обоих веществ. Например, если мы возьмем смесь метилового спирта и воды, то выделяющиеся пары состоят из смеси паров этих жидкостей, и смесь кипит при той температуре, когда сумма парциальных давлений обоих паров равна атмосферному давлению. Вообще, состав остающейся смеси не будет одинаков с составом выделяющегося пара; поэтому, по мере перегонки или дистилляции, температура кипения меняется, так как для каждой смеси характерна особая температура, при которой сумма давлений паров достигает постоянного атмосферного давления. Понятно, что при обычном процессе дистилляции точка кипения смеси должна постепенно повышаться, так как сперва испаряются более летучие части. Если первоначальная смесь содержит много воды и мало спирта, то точка кипения будет постепенно повышаться по мере того, как будет отгоняться более летучий спирт (точка кипения 66°), и, наконец, останется чистая вода, когда точка кипения достигнет 100°. Поэтому мы всегда можем освободить водный раствор от спирта путем нагревания на водяной бане. С другой стороны, если раствор содержит много метилового спирта и мало воды, то практически невозможно избавиться от всей воды путем дистилляции. Правда, при точке кипения спирта чистая вода имеет незначительное давление пара, но, когда смесь состоит почти целиком из спирта, то давление пара очень сильно понижается, и, по мере уменьшения относительного количества воды в данной жидкости, полное разделение обеих составных частей становится все более и более затруднительным.

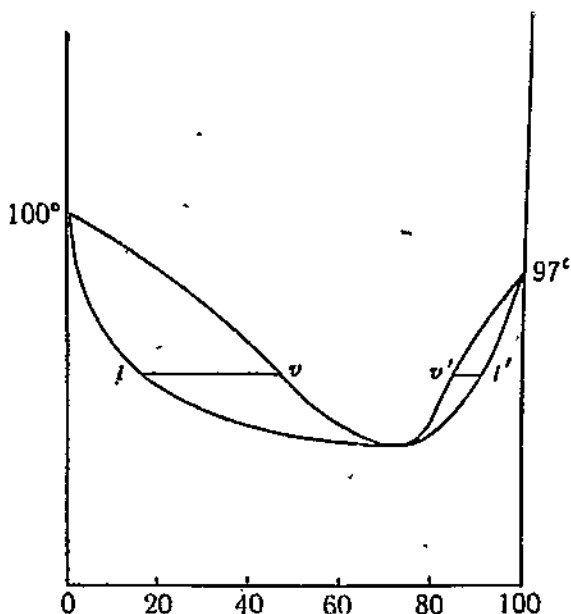
Смеси некоторых жидкостей отличаются от вышеуказанного примера тем, что они способны разделяться при дистилляции не на два компонента, а на один из компонентов и на смесь обоих с постоянной точкой кипения; эта смесь может перегоняться без изменения, так как состав дистиллата таков же, как и состав остающейся смеси. Смесью с постоянной температурой кипения является та, которая имеет либо большее, либо меньшее давление пара, чем всякая другая смесь. Так, смесь муравьиной кислоты и воды, содержащая около 75% первого вещества, при обыкновенных условиях имеет низшее давление пара, чем какая-нибудь другая смесь обоих этих веществ. Поэтому она представляет смесь, имеющую наиболее высокую точку кипения, и, если мы будем перегонять какую-нибудь смесь обоих этих веществ, то остаток в перегонном сосуде всегда будет более приближаться по составу к этой смеси, чем отгон. С другой стороны, смесь 75% пропилового спирта с водой при обычных условиях имеет более высокое давление пара, чем любая другая смесь этих двух веществ. Она будет поэтому кипеть при относительном давлении выше всякой другой смеси, и дистиллат будет более приближаться к указанному выше составу, чем остаток в колбе. Рисунок 14 представляет диаграмму соотношения между концентрацией

и температурой для смесей пропилового спирта и воды при атмосферном давлении. Сходство с кривыми, представленными на рис. 11, очевидно. Здесь верхняя кривая соответствует составу пара, а нижняя — составу жидкости. Обе кривые переходят друг в друга при содержании около 75% пропилового спирта, т. е. при этой концентрации жидкость и пар имеют один и тот же состав, и жидкость кипит без изменения. При более низких концентрациях, например, при v , мы наблюдаем, что пар содержит больше пропилового спирта, чем соответствующая жидкость, а при более высоких концентрациях, при v' , он содержит больше воды. Так, если перегонять жидкость, содержащую 80% спирта, то концентрация спирта в отгоне будет меньше, чем в остатке.

Равным образом, смесь этилового спирта и воды, содержащая 96% спирта, имеет наименьшую точку кипения при атмосферном давлении, так что невозможно одной только перегонкой концентрировать спирт выше этой крепости.

Рис. 14.

Некоторые смеси с постоянной точкой кипения (смеси с максимальной точкой кипения) долгое время рассматривались, как истинные химические соединения, так как на их состав не влияет перегонка. Например, азотная кислота (точка кипения 86°) образует с водой смесь с постоянной точкой кипения, содержащую 68% кислоты и кипящую при 126° . Если перегоняется более слабая кислота, чем эта, то вода уходит в избытке, и остаток, в конце-концов, достигает вышеуказанного состава и точки кипения; если же перегоняется более крепкая кислота, чем эта, то дистиллат содержит избыток азотной кислоты, а остаток становится слабее, и точка кипения повышается, пока не будут достигнуты состав и точка кипения, характерные для смеси с постоянной точкой кипения. Разбавление остатка в случае концентрированной азотной кислоты сопровождается частичным разложением этой кислоты на кислород, двуокись азота и воду, причем вода по большей части остается в перегонном приборе. Хлористоводородная кислота образует с водой подобную же смесь с постоянной точкой кипения. Эта смесь содержит 20.2% кислоты и перегоняется без изменения при 110° при атмосферном давлении. Такие жидкости с постоянной точкой кипения представляют однако смеси, а не химические соединения, это доказывается тем, что состав жидкости, перегоняющейся без изменения при каком-либо давлении, меняется



с переменной давления, при котором ведется перегонка. Так, смесь, перегоняющаяся без изменения при 2 атмосферах, содержит 19% соляной кислоты, отличаясь таким образом по составу от смеси с постоянной точкой кипения при обыкновенном давлении. Часто делали подобного же рода ошибку, считая за определенные химические соединения смеси, которые не изменяются при каком-нибудь физическом процессе. Такого рода примеры были уже приведены выше (см. стр. 58).

Когда перегоняются вместе лишь частично смешивающиеся жидкости, то получается дистиллат определенного состава, пока имеются два отдельных слоя; легко показать, что каждый из обоих слоев выделяет одинакового состава пар, и что результатом перегонки является лишь изменение относительных количеств обоих слоев; при этом точка кипения остается постоянной, пока не исчезнет один из слоев, после чего перегонка совершается, как в случае двух вполне смешивающихся жидкостей.

Когда подвергаются перегонке из одного и того же сосуда две совершенно несмешивающиеся жидкости, ни одна из них не влияет на давление пара другой; когда сумма давлений их паров равна внешнему давлению, то перегонка совершается без изменения состава дистиллата, пока не исчезнет одна из жидкостей. Нитробензол и вода могут служить примером двух почти несмешивающихся жидкостей. Смесь кипит при 99° под давлением в 760 мм. Вода при этой температуре имеет давление пара в 733 мм; поэтому остальные 27 мм относятся к давлению пара нитробензола. Хотя, таким образом, давление, производимое нитробензолом, сравнительно мало, но количество нитробензола, отгоняющегося с водой, значительно; этому обстоятельству, помимо подходящей точки кипения, обязана своим практическим удобством перегонка с водяным паром, столь часто применяющаяся в органической химии. Весовые количества перегоняющихся жидкостей можно вычислить из давления пара при помощи закона Авогадро. Молекулярный вес воды 18, а нитробензола 123. Если мы примем во внимание вес грамм-молекулярного объема при 99°, т. е.

$$\frac{22,4(273 + 99)}{273} \text{ литров, то мы найдем, что смесь}$$

паров состоит из $\frac{18 \times 733}{760}$ г водяного пара и $\frac{123 \times 27}{760}$ г паров нитро-

бензола. Отношение веса воды к весу нитробензола в парах равно отношению $18 \times 733 : 123 \times 27$ или приблизительно 4:1; таково и отношение весовых количеств в дистиллате. Таким образом, хотя нитробензол имеет только $\frac{1}{27}$ давления пара воды при точке кипения смеси, но одна пятая собранной жидкости есть нитробензол. Разумеется, это обуславливается тем, что молекулярный вес нитробензола так сильно превышает молекулярный вес воды. Если на органическое вещество не действует вода, и оно при 100° имеет давление пара даже не более 10 мм, то перегонка его с водяным паром для целей очистки в общем будет иметь смысл. Действительно, хотя давление его пара составляет лишь незначительную часть давления пара воды, но больший молекулярный вес возмещает это, и значительные количества вещества отгоняются и конденсируются с водяным паром. Таким образом, благодаря своему малому молекулярному весу, вода является особенно удобной для перегонки с паром.

ГЛАВА ДЕВЯТАЯ.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ И УРАВНЕНИЕ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА.

В предыдущих главах мы видели, что рассмотрение состава и свойств веществ и изменений, которые они претерпевают, привело к понятию об атомах и молекулах; но мы до сих пор не касались вопроса о механическом строении этих веществ, — другими словами, мы не рассматривали, каким образом из молекул строится целое, находятся ли они в покое или в движении, и существует ли для различных состояний материи разница в состоянии молекул.

Ясно, что наиболее подходящей для изучения с этой точки зрения является материя в газообразном состоянии; в этой форме вещества подчиняются законам, которые по простоте и широкому применению не имеют равных себе ни для одного другого агрегатного состояния веществ. Мы имеем простые законы Бойля, Гэи-Люссака и Авогадро, которые совершенно определенным образом связывают давление, температуру, объем и число молекул во всех газообразных веществах, независимо от их химической природы или их физических свойств. Эти законы указывают на большую простоту в механической структуре газов и на одинаковость этой структуры для всех газов. В разное время предлагались различные гипотезы для объяснения свойств газов, но лишь одна оказалась вообще удовлетворительной и до известной степени применимой к другим состояниям материи.

Эта гипотеза называется кинетической теорией газов и, в ее настоящем виде, создана трудами Клаузиуса и Максвелла. Согласно этой теории, частицы газа, которые тождественны с химическими молекулами, практически не зависят друг от друга и быстро движутся во всех направлениях по прямым линиям. Часто случается, что частицы сталкиваются друг с другом, а также со стенками сосуда, в котором они помещаются; но так как они, а равно и стенки, по нашему предположению, обладают свойством совершенно упругих тел, то при этих столкновениях не происходит потери энергии их движения — меняются лишь их направления и относительные скорости.

Давление, производимое газом на стенки содержащего его сосуда, обуславливается ударами молекул газа об эти стенки и измеряется изменением количества движения частичек при ударах о стенки. Предположим, что частичка, имеющая массу m , движется со скоростью c и ударяется о стенку под прямым углом. Частичка отскочит по прежнему направлению со скоростью, равной ее первоначальной скорости, но, конечно, с про-

тивоположным знаком. Первоначальное количество движения было mc , после столкновения оно составляет $-mc$, так что изменение количества движения равно $2mc$. Если мы вычислим изменение количества движения, испытываемое всеми частичками некоторого количества газа в данный промежуток времени при столкновении со стенками, то мы можем получить полное действие, производимое на стенки, а следовательно, и давление. Ради простоты, представим себе, что сосуд имеет форму куба, причем длина стороны последнего равна s , и допустим, что молекулы имеют одинаковую массу m и одинаковую скорость c . Пусть общее число молекул газа равно n . Согласно прежнему предположению, молекулы движутся по всем направлениям, но скорость каждой можно разложить на три составляющие, параллельные ребрам куба; при этом между составляющими и действительной скоростью существует соотношение, выражаемое уравнением $x^2 + y^2 + z^2 = c^2$. Рассмотрим движение одной молекулы между двумя противоположными сторонами куба. Составляющая ее скорости в этом направлении есть x , а число ударов о стороны в единицу времени будет $\frac{x}{s}$. Изменение количества движения при каждом ударе равно $2mx$, так что общее изменение количества движения молекулы в единицу времени, т.е. сила действия ее на рассматриваемые стенки, равно $2mx \frac{x}{s}$. Таким образом, действие молекулы на эти стенки равно $\frac{2mx^2}{s}$, а на две другие пары стенок это действие будет равно $\frac{2my^2}{s}$ и $\frac{2mz^2}{s}$. Итак, действие молекулы на все стенки равно

$$\frac{2m(x^2 + y^2 + z^2)}{s} = \frac{2mc^2}{s}.$$

Но во всем количестве газа находится n молекул, так что общее действие, производимое газом на стенки куба, составляет $\frac{2nmc^2}{s}$. Поверхность шести сторон куба равна $6s^2$, и потому частное $\frac{nmc^2}{3s^2}$ представляет действие на единицу поверхности, или давление. Но s^3 равно v , т.е. объему куба, так что мы в конечном результате имеем $p = \frac{nmc^2}{3v}$, или $pv = \frac{1}{3} nmc^2$. Все величины в правой части этого уравнения являются постоянными при постоянной температуре; отсюда следует, что произведение давления на объем газа постоянно, и, таким образом, из предположений кинетической теории мы выводим закон Бойля. В вышеуказанном выводе мы предполагали, что сосуд имеет кубическую форму; но всякое пространство можно считать состоящим из большого числа маленьких кубов; удары о противоположные стороны всех поверхностей, общих двум кубам, будут точно нейтрализовать друг друга, и поэтому присутствие этих внутренних перегородок не будет влиять на удары о внешние

поверхности наружных кубов, которые составляют стенки сосуда, заключающего газ.

Так как $\frac{1}{2} mc^2$ представляет кинетическую энергию одной молекулы, то выражение $\frac{1}{3} nmc^2$ или $\frac{2}{3} \cdot \frac{1}{2} nmc^2$ можно выразить, как две трети полной кинетической энергии газа; мы можем сказать, что произведение давления на объем газа равно двум третям общей кинетической энергии его молекул. Мы предполагаем, что системы движущихся частиц, каковы газы согласно кинетической теории, находятся в равновесии друг с другом, когда средние кинетические энергии их частиц равны ¹⁾. Мы знаем, что газы действительно находятся в физическом равновесии, когда их давления и температуры равны; т.-е. они в таком случае могут смешиваться, не претерпевая изменения давления или температуры. Рассмотрим ряд газов при одинаковом давлении и одинаковой температуре. Если температура газов меняется в каждом случае в одинаковой степени, а давление остается постоянным, то газы продолжают находиться в физическом равновесии, и, следовательно, кинетическая энергия их частиц должна изменяться в равной степени. Но произведение объема газа на давление пропорционально кинетической энергии его частиц, а потому это произведение меняется в одинаковой степени для каждого газа. Далее, так как давление остается постоянным, объем каждого газа претерпевает одинаковое относительное изменение. Таким образом, кинетическая теория дает нам возможность сделать вывод, что на объем различных газов одинаково влияет одно и то же изменение температуры, если давление остается постоянным, т.-е., что все газы имеют одинаковый коэффициент расширения.

Закон Авогадро также можно вывести из кинетической теории при помощи соображений, подобных вышеприведенным. Возьмем равные объемы двух газов при одинаковой температуре и одинаковом давлении. Так как $p = p'$, а $v = v'$, то $pv = p'v'$, и, следовательно:

$$\frac{2}{3} n \cdot \frac{1}{2} mc^2 = \frac{2}{3} n' \cdot \frac{1}{2} m' c'^2.$$

Но средние кинетические энергии частиц обоих газов также должны быть равны, так как они находятся в механическом равновесии, т.-е.

$$\frac{1}{2} mc^2 = \frac{1}{2} m' c'^2;$$

отсюда, разделив первое уравнение на второе, мы получим $n = n'$. Следовательно, равные объемы различных газов при одинаковой температуре и одинаковом давлении содержат одинаковое число молекул.

Далее, из $pv = \frac{1}{3} nmc^2$ и из газового закона $pv = RT = 2T$, где R выражено в тепловых единицах (стр. 22), мы можем вывести соотношение $2T = \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{2} nmc^2$ или $e = 3T$, где $e = \frac{1}{2} nmc^2$, т.-е. кинетической энергии грамм-молекулы газа. Если мы нагреем грамм-молекулу одноатомного газа от T до $T+1$, то вся теплота пойдет на увеличение энергии движения частиц, если объем остается постоянным. Поэтому мы имеем $e_1 - e = 3(T+1) - 3T = 3$. Но разность кинетической энергии $e_1 - e$ есть молекулярная теплота газа, так что в конечном результате молекулярная теплота одноатомного газа при постоянном объеме равна 3 cal. Мы видели (стр. 28), что молекулярная теплота при постоянном давлении пре-

¹⁾ Справедливость этого положения оспаривается некоторыми физиками.

вышает молекулярную теплоту при постоянном объеме на 2 *cal.*; таким образом молекулярная теплота при постоянном давлении равна 5 *cal.* и отношение молекулярной теплоты к удельной в случае одноатомного газа равно $\frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3} = 1.67$ (см. стр. 28).

Уравнение $p v = \frac{1}{3} n m c^2$ мы можем написать в виде $c = \sqrt{\frac{3 p v}{n m}}$. Но из закона Авогадро и простых газовых законов мы выводим, что частное $\frac{p v}{n}$ постоянно для всех газов при постоянной температуре; поэтому c пропорционально $\sqrt{\frac{1}{m}}$. Здесь m представляет массу одной молекулы; а эта масса для различных газов пропорциональна их относительным плотностям. Поэтому скорости молекул различных газов при одной и той же температуре обратно пропорциональны квадратному корню из их относительных плотностей; этот результат находится в согласии с экспериментальным фактом, что скорость диффузии (и скорость истечения) газа обратно пропорциональна квадратному корню из его плотности.

Подставив известные величины в уравнение $c = \sqrt{\frac{3 p v}{n m}}$, мы можем получить величину скорости молекул газа. Так, для 32 г кислорода при нормальных условиях мы имеем $p = 1\,013\,000$ дин на квадратный сантиметр (см. стр. 3 и 5), $m = 32$ г и $v = 22\,400$ куб. см, так что $c_0 = \sqrt{\frac{3 \times 1\,013\,000 \times 22\,400}{32}} = 46\,100$ см в секунду. Следовательно, молекула кислорода при 0° С. движется со скоростью 46 100 см в секунду, или приблизительно со скоростью 27.6 километров в минуту. Скорость молекул любого другого газа при любой температуре можно получить из формулы $c_1 = c_0 \sqrt{\frac{d_0 T}{d_1 \cdot 273}}$, где d_1 есть плотность газа, d_0 — плотность кислорода, а T — температура по абсолютной шкале.

В предыдущем мы говорили о скорости частиц газа, как если бы все частицы имели одну и ту же скорость. Однако, этого не может быть, так как, если бы даже частицы и имели в начале какого-нибудь данного времени одинаковую скорость, скорости отдельных частиц, благодаря их столкновениям, скоро приняли бы различные величины. Поэтому вышеприведенные формулы следует понимать так, что здесь мы имеем некоторую среднюю скорость, и одни из частиц обладают большей, а другие меньшей скоростью, чем эта величина. Большая часть их имеет скорости, близкие к этой средней величине, и чем дальше мы от нее отступим, тем меньше найдем мы частиц, которые обладают такими скоростями.

Если привести в соприкосновение два различных газа, то частицы одного из них в силу быстрого движения по прямым линиям, скоро смешаются с частицами другого газа. Этот процесс взаимного смешения известен под именем диффузии газов. Если два газа ввести в одно и то же пространство, то они, независимо от различия их плотностей, сме-

шаются в однородную массу, но скорость смещения значительно меньше той, которую мы могли бы ожидать на основании скорости движения частиц. Однако, это несоответствие легко объяснить. При обыкновенном давлении частицы газа находятся сравнительно близко друг от друга и, следовательно, часто сталкиваются друг с другом; в силу этого, хотя скорость их движения между отдельными столкновениями очень велика, но их путь между точками, находящимися на некотором расстоянии, благодаря этим столкновениям, весьма длинен и неправилен, и поэтому скорость смещения сравнительно мала.

После того, как смесь двух газов достигнет одинакового состава в каждой своей части, уже не будет происходить дальнейшего изменения. Предполагается, что движение частиц и вместе с тем процесс смещения продолжается попрежнему, только теперь дальнейшее смещение уже не изменяет состава.

Кинетическую теорию можно применить в общем виде к изучению процессов испарения и конденсации (сгущения). В жидкости частицы не обладают такой независимостью и таким свободным движением, как частицы газа, хотя можно считать, что они тождественны с газовыми частицами и имеют одинаковые скорости. Газообразное вещество, в силу свободы его молекул, может расшириться и заполнить предоставленное ему пространство. Жидкость не проявляет такого свойства и удерживает свой собственный объем, хотя ее молекулы все еще обладают достаточной независимостью, чтобы двигаться в свободных промежутках; таким образом, под влиянием тяжести жидкость приобретает способность принимать форму содержащего ее сосуда. Несмотря на сцепление молекул жидкости, иногда некоторые из них, находящиеся близко к поверхности, обладают достаточной силой движения, чтобы оторваться от соседних молекул и, оставив совершенно жидкость, превратиться в свободные газообразные молекулы. Если эти газообразные молекулы беспрепятственно удаляются, то их место занимают другие молекулы жидкости; таким образом, жидкость будет продолжать выделять газообразные молекулы, пока не испарится совершенно. Однако, если жидкость помещается в закрытом пространстве, то газообразные молекулы, оставляющие ее поверхность, не имеют возможности выйти за пределы этого пространства и, в конце-концов, должны вернуться обратно к жидкости. Вследствие этого, некоторые из них вновь встретятся с поверхностью жидкости и будут удержаны ею. Но жидкие молекулы все еще продолжают попрежнему переходить в газообразные и оставлять поверхность жидкости, так что в одно и то же время одни молекулы возвращаются к поверхности жидкости, а другие оставляют ее. Если в данное время оставляют жидкость столько же молекул, сколько вновь поглощаются ею, то в дальнейшем не будет видимого изменения, — относительные количества жидкости и пара будут оставаться постоянными. Таким образом, устанавливается стационарное состояние равновесия, и теперь мы должны рассмотреть, чем определяется это состояние.

Число молекул, покидающих жидкость, зависит от температуры, так как освобождаются только те молекулы, которые достигают известной скорости; движение же молекул жидкости, подобно молекулам газа, возрастает с температурой. Число молекул, вновь поглощаемых жидкостью, зависит от числа газообразных молекул, соприкасающихся с ее поверх-

ностью в данное время, т.-е. от числа молекул, содержащихся в данном пространстве, и от их скорости. Как мы видели, это число и скорость вместе определяют производимое газом давление, а поэтому число вновь поглощаемых молекул зависит от давления. Итак, температура регулирует число освободившихся молекул, а давление газа — число молекул, связанных в данное время; следовательно, для каждого состояния равновесия, когда оба эти числа равны, определенная температура соответствует определенному газовому давлению пара, находящегося в соприкосновении с жидкостью, — или, как сокращенно выражаются, давлению пара жидкости. Поэтому каждая жидкость при каждой температуре имеет определенное давление пара; и это давление пара возрастает с повышением температуры, так как при высокой температуре большее число молекул будет обладать скоростью, необходимой для их освобождения. Следует заметить, что так как первыми оставляют жидкость молекулы, имеющие наибольшую скорость, т.-е. наиболее высокую температуру, то, по мере испарения, средняя температура жидкости должна понижаться, если из внешнего источника не доставляется теплота.

Кинетическая теория газов приводит нас не только к обычным газовым законам, которым, строго говоря, подчиняются лишь идеальные, а не реальные газы, но она дает нам также и вероятное объяснение экспериментально найденных отступлений от газовых законов. До сих пор мы рассматривали молекулы газа, как физические точки, не занимающие никакого объема; но, понятно, если по нашему предположению частицы газа вообще существуют материально, то нужно полагать, что они обладают конечными, хотя и малыми размерами. Очевидно, что объем, в котором эти частицы движутся, не есть объем, занимаемый всем газом, но это объем, за вычетом объема самих частиц. Пока занимаемый газом объем велик и давление мало, объем частиц является ничтожным в сравнении с общим объемом и газовые законы соблюдаются точно; но, когда давление велико и общий объем мал, объем самих частиц составляет значительную часть всего объема, и вследствие этого отступление от газовых законов становится заметным. По этой причине увеличение давления будет больше, чем уменьшение объема, как это показывает нижеследующее рассуждение.

Предположим, что молекула колеблется между двумя параллельными стенками перпендикулярно к ним, и что расстояние между стенками в 100 раз больше диаметра молекулы. Очевидно, что после соприкосновения с одной стенкой молекула должна пройти не 100 диаметров, пока придет в соприкосновение с другой стенкой, как должно было бы быть, если бы она представляла точку без заметных размеров, а лишь 99. Поэтому в данный промежуток времени она будет ударять о стенки чаще, чем в том случае, если бы она не имела заметных размеров, и именно в отношении 100:99. Предположим теперь, что расстояние между стенками уменьшилось до 10 диаметров молекулы. В таком случае частица должна пройти путь, в 9 раз превышающий ее собственный диаметр, чтобы добраться от одной стенки до другой. Поэтому в данный промежуток времени она будет ударяться о стенки чаще — в отношении 10:9, или 100:90; — чем если бы она представляла просто точку. Таким образом, уменьшив расстояние между стенками до одной десятой, мы увеличили

давление не в десять раз против первоначальной величины, но в $10 \times \frac{99}{90}$ раз, т.е. давление увеличилось в 11 раз против своей первоначальной величины.

На основании этого мы можем написать газовое уравнение $p v = RT$ в виде

$$p(v-b) = RT,$$

где b представляет константу для каждого газа, теоретически равную учетверенному объему газовых частиц. Но есть еще другое влияние, препятствующее простому подчинению газов идеальным газовым законам. Частицы жидкости несомненно оказывают друг на друга известное притяжение, и это притяжение может все еще оставаться и тогда, когда частицы перейдут в парообразное состояние; — только в последнем случае частицы, в общем, так удалены друг от друга, что эффект притяжения незначителен. Однако, если сжать газ в меньший объем, то, благодаря сравнительной близости частиц, указанное влияние будет сказываться сильнее. Ван-дер-Ваальс принял, что это притяжение пропорционально квадрату концентрации газа, или обратно пропорционально квадрату объема. Действие взаимного притяжения частиц таково, как если бы газ испытывал дополнительное давление, так что поправка производится путем прибавления его к величине внешнего давления. Если a означает коэффициент притяжения, т.е. величину притяжения, когда газ занимает единицу объема, то поправка для всякого другого объема равна $\frac{a}{v^2}$. Поэтому уравнение, выражающее свойства газа при всех условиях, по Ван-дер-Ваальсу имеет вид

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT.$$

Это уравнение очень точно выражает не только свойства так называемых постоянных газов до высоких давлений, но также и свойства сравнительно легко сжимаемых газов, подобно этилену. Следующая таблица указывает величины $p v$ для этилена при 20° , действительно найденные Амага, а также вычисленные из уравнения:

$$\left(p + \frac{0.00786}{v^2}\right)(v-0.0024) = 1.005441,$$

причем p выражено в атмосферах, а v принято равным 1, когда $p=1$,

p	1000 $p v$ (наблюдаемое)	1000 $p v$ (вычисленное)
1	1000	1000
45.8	781	782
84.2	399	392
110.5	454	446
176.0	643	642
282.2	941	940
398.7	1248	1254

Совпадение наблюдаемых и вычисленных величин вполне удовлетворительно. Если бы данный газ являлся идеальным, то величина pv оставалась бы постоянной для всех давлений. Однако, мы видим, что это условие далеко не соблюдается. Газ сначала сжимается больше, чем это соответствует закону Бойля, а затем, при высоких давлениях, сжимается меньше, причем минимальная величина произведения pv наблюдается при давлении около 80 атмосфер. Из формы уравнения можно видеть, что обе поправки действуют в противоположных направлениях — величина произведения pv уменьшается благодаря притяжению, и увеличивается, благодаря конечным размерам молекул. При низких давлениях действие притяжения значительно превышает поправку на объем, которая, в свою очередь, начинает преобладать, когда давление достигает высокой величины, и общий объем делается малым. В случае этилена, при рассматриваемой температуре, обе поправки уравнивают друг друга приблизительно при 80 атмосферах; при такой температуре этот газ в узких пределах давления подчиняется закону Бойля, так как в этом случае произведение pv остается приблизительно постоянным.

Все до сих пор исследованные газы, за исключением водорода и гелия, обнаруживают подобные же отступления от закона Бойля: произведение давления на объем сначала уменьшается, а затем по мере увеличения давления возрастает. При высоких температурах наблюдаются отступления того же рода, но они не так заметны. Это можно видеть непосредственно из формулы, так как константы a и b теоретически не зависят от температуры, и величина выражения в правой части возрастает прямо пропорционально абсолютной температуре. В случае водорода и гелия нет первоначального уменьшения величины pv , так как константа притяжения a так мала, что ее действие с самого начала уравнивается действием константы b .

Даниэль Бертело выработал метод, при помощи которого можно определить точные молекулярные веса газов из их плотностей, не прибегая к результатам анализа (см. стр. 12—13). Он принимает, что для совершенных газов закон Авогадро является строго точным, т. е., что молекулярные веса совершенных газов точно пропорциональны их плотностям, а не только приблизительно, как это бывает в случае обыкновенных газов при обыкновенных условиях. Следующее видоизменение метода Бертело, применяемое Гюи, может служить для иллюстрации способа пользования им. Бертело установил при помощи своего метода, что грамм-молекулярный объем идеального газа при нормальной температуре и нормальном давлении равен 22,412 литрам (стр. 12). Для единицы объема (1 литра) всякого реального газа при нормальном давлении (в одну атмосферу) уравнение Ван-дер-Ваальса принимает вид

$$(1+a)(1-b) = 22,412 \frac{L}{M},$$

где L представляет вес 1 литра при нормальных условиях, а M — точный молекулярный вес газа. Далее, как мы увидим, a и b можно определить из критических данных газа. Подставив величины a и b и вес нормального литра, можно вычислить молекулярный вес M . Однако, Гюи показал, что поправки a и b , найденные прямо для критического состоя-

ния, нельзя применять при 0° , так как уравнение Ван-дер-Ваальса, в конце-концов, является лишь приближенным, и коэффициенты a и b меняются с температурой. Пользуясь константами a_0 , b_0 , исправленными на это изменение с температурой, вместо a_c , b_c , полученных прямо из критических данных, мы получаем результаты, совершенно согласные с аналитическими данными. В следующей таблице M_1 указывает молекулярный вес, грубо вычисленный из плотности L и простых газовых законов, M_2 — молекулярный вес, выведенный Гюи, а M_3 — молекулярный вес, найденный на основании аналитических данных:

Г а з	M_1	M_2	M_3
Водород, H_2	2.0125	2.0153	2.0152
Азот, N_2	28.007	28.013	28.02
Оксись углерода, CO	28.001	28.003	28.00
Кислород, O_2 (образец)	32	32	32
Аргон, Ar	39.864	39.866	
Двуокись углерода, CO_2	44.267	44.003	44.00
Закись азота, N_2O	44.284	44.000	44.02
Хлористый водород, HCl	36.741	36.484	36.458
Двуокись серы, SO_2	65.536	64.065	64.06
Ацетилен, C_2H_2	26.216	26.018	26.016

Разница между M_1 и M_2 для постоянных газов (с малыми a и b) незначительна, но для сжимаемых газов она часто составляет около 1%. Разница между M_2 и M_3 везде ничтожна.

Уравнение Ван-дер-Ваальса является особенно важным в применении к непрерывному переходу из газообразного состояния в жидкое, так как оно приложимо не только к газам, но во многих случаях и к жидкостям. Если мы преобразуем это уравнение так, чтобы оно дало коэффициенты степеней v , то мы получим

$$v^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)v^2 + \frac{a}{p}v - \frac{ab}{p} = 0.$$

Это кубическое уравнение имеет вообще три решения, так что для каждой величины p мы вообще имеем три соответствующие величины v . Графически это уравнение для постоянных величин a и b и для различных величин T представлено на рисунке 15. Полученные таким образом изотермические кривые выражают свойства вещества при различных температурах. Кривые более низких температур имеют волнообразную форму и пересекаются горизонтальными линиями постоянного давления иногда в трех точках, а иногда в одной. Когда кривая пересекается горизонтальной линией только один раз, точка пересечения дает одно действительное решение уравнения, а два другие решения являются мнимыми. Сходство этих кривых с кривыми, указанными на стр. 70, которые грубо выражают результат действительного опыта, сразу очевидно. В случае теоретических кривых мы не имеем таких внезапных перерывов, как при действительном резком переходе пара в жидкость при увеличении давления. Уравнение Ван-дер-Ваальса допускает непрерывный переход из жидкого состояния в парообразное, и обратно, подобный тому, какой мы находим, когда берем температуру и давление выше их критических величин для рассматриваемого вещества. Если переход между обоими состояниями является

резким, как это обыкновенно бывает, горизонтальная линия постоянного давления, идущая от одной части теоретической кривой к другой, пересекает кривую в трех точках. Объем вещества в жидком состоянии является наименьшим из объемов, соответствующих постоянному давлению; другой объем, наибольший, представляет объем пара, образующегося из жидкости;

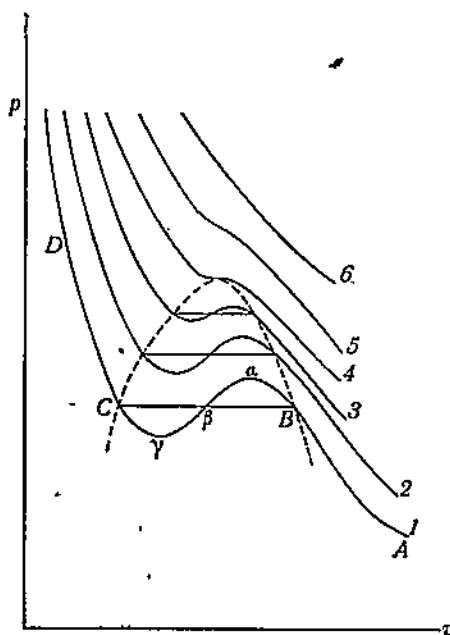


Рис. 15.

состояние, отвечающее третьему, промежуточному объему, неизвестно. При изучении пересыщенных паров и перегретых жидкостей мы можем передвигаться вдоль теоретической кривой на короткие расстояния выше B и C без перерывов, но в этих состояниях вещество сравнительно неустойчиво. Вблизи третьего объема состояние вещества неустойчиво по существу, так как увеличение давления сопровождается увеличением объема, и, таким образом, мы не можем надеяться осуществить этот случай. Впрочем, Ван-дер-Ваальс указал, что в поверхностном слое жидкости, где мы имеем особенные явления поверхностного натяжения, могут существовать такие неустойчивые состояния, и что переход жидкости в пар в поверхностном слое, в конце-концов, может быть действительно непрерывным.

Следует заметить, что по мере повышения температуры волнообразная часть кривой постепенно уменьшается, и три объема сближаются все

больше и больше и, в конце-концов, соединяются в одной точке. Здесь три решения уравнения становятся тождественными, объем жидкости делается равным объему газообразного вещества, и исчезает прерывность или различие между жидким и газообразным состояниями. Короче говоря, в этой точке вещество находится в критическом состоянии: кривая представляет кривую критической температуры, давление является критическим давлением, а объем — критическим объемом.

Когда три корня кубического уравнения делаются равными, то между этим тройным корнем и коэффициентами степеней переменной существует известное соотношение. Если мы имеем уравнение

$$x^3 - Ax^2 + Bx - C = 0$$

и если тройной корень обозначить через ξ , то будут справедливы следующие соотношения:

$$3\xi = A; 3\xi^2 = B; \xi^3 = C.$$

В уравнение Ван-дер-Ваальса входят давление и объем газа, константы a и b и газовая константа R . Теперь мы можем выразить кон-

станту R через a и b следующим образом. Пусть при нормальных условиях $p_0 = 1$, $v_0 = 1$ и $T_0 = 273$. Тогда уравнение

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

примет вид

$$(1 + a)(1 - b) = 273 R,$$

откуда

$$R = \frac{(1 + a)(1 - b)}{273}$$

или, если взять $\frac{1}{273} = \beta$, коэффициент расширения газов, то получим

$$R = \beta(1 + a)(1 - b).$$

Тогда уравнение Ван-дер-Ваальса примет вид (ср. стр. 85)

$$v^3 - \left(b + \frac{\beta T(1 + a)(1 - b)}{p}\right)v^2 + \frac{a}{p}v - \frac{ab}{p} = 0.$$

Если мы теперь обозначим через φ , π и θ соответственно критические величины v , p и T , то для критического уравнения, в котором три корня являются тождественными, мы получим:

$$3\varphi = b + \frac{\beta\theta(1 + a)(1 - b)}{\pi},$$

$$3\varphi^2 = \frac{a}{\pi},$$

$$3\varphi^3 = \frac{ab}{\pi}.$$

отсюда

$$\varphi = 3b \text{ (критический объем),}$$

$$\pi = \frac{a}{27b^2} \text{ (критическое давление),}$$

$$\theta = \frac{8a}{27\beta b(1 + a)(1 - b)} \text{ (критическая температура).}$$

Здесь критические величины вещества выражены через константы, характеризующие отступление вещества от законов идеальных газов; обратно, из величин критических данных мы можем получить числовые величины этих констант:

$$b = \frac{\varphi}{3},$$

$$a = 3\pi\varphi^2.$$

Эти соотношения были проверены в различных случаях, и было найдено достаточное приближение вычисленных величин, к наблюдаемым.

Если в уравнении Ван-дер-Ваальса выразить величины давления, температуры и объема, как части соответствующих критических величин, и в то же самое время выразить эти последние при помощи констант отступления, то получим уравнение

$$\left(v + \frac{3}{n^2}\right)(3n-1) = 8m,$$

в котором

$$v = \frac{p}{\pi}; \quad n = \frac{v}{\varphi}; \quad m = \frac{T}{\theta}.$$

Здесь исключено все, что имеет связь с индивидуальной природой вещества, и мы имеем уравнение, применимое с известными ограничениями ко всем веществам в жидком или газообразном состоянии подобно тому, как газовое уравнение применимо ко всем газам, независимо от их специфической природы.

Следует, однако, отметить следующее важное обстоятельство. Между тем как для газов температура, давление и объем могут быть измерены в обычных единицах без ущерба для правильности сравнения различных газов, в случае жидкостей необходимо производить сравнение при „соответственных“ условиях, причем, например, температуры двух сравниваемых жидкостей не равны по термометрической шкале, а представляют равные части критических температур обоих веществ.

Одной из задач физической химии является сравнение физических свойств различных веществ и нахождение, по возможности, некоторой связи между их величинами и химическим строением рассматриваемых веществ. Мы знаем, что большинство физических свойств веществ меняется с температурой и давлением. Поэтому возникает вопрос: при какой температуре и каком давлении мы должны сравнивать свойства различных веществ? Ясно, что сравнение при так называемых нормальных условиях — при 0° и 760 мм — является чисто произвольным, ибо эти условия не имеют никакого отношения к свойствам самих веществ; они выбраны просто ради удобства, так как легко выполнимы при наших работах. Ван-дер-Ваальс дает ответ на такой вопрос, говоря, что свойства веществ должны быть сравниваемы при соответственных температурах и давлениях; под последними он разумеет температуры и давления, представляющие равные части критических величин по абсолютной шкале. Предположим, например, что нам нужно сравнить эфир и спирт по отношению к некоторому частному свойству. Критическая температура эфира 194°C ., или 467 по абсолютной шкале, а спирта 243°C ., или 516 по абсолютной шкале. Пусть данное свойство для спирта измеряется при 60°C . — тогда в качестве соответственной температуры x для эфира мы будем иметь $\frac{273+x}{467} = \frac{273+60}{516}$ или $x = 28^\circ \text{C}$. Пока давление остается

малым, оно обыкновенно не имеет большого влияния на свойства жидкостей, так что мы вообще можем производить сравнение при атмосферном давлении без всякой серьезной ошибки. Однако, следует сейчас же указать, что данных для сравнения различных веществ при соответствен-

ных условиях большей частью все еще недостаточно; вследствие этого неизвестно, приведут ли теоретические выводы к значительно большим правильностям, чем те, которые наблюдаются для свойств в случае измерения их при обычных условиях.

Были предложены различные уравнения вместо уравнения Ван-дер-Ваальса. Из них можно упомянуть уравнение Дитеричи. Его можно написать в следующей форме:

$$-\frac{1}{e^{-\frac{A}{RTv}}} \cdot p(v-b) = RT,$$

где e — основание натуральных логарифмов и A — константа, зависящая от взаимного притяжения молекул газа. Это уравнение отличается от Ван-дер-Ваальсовского тем, что поправка к давлению на притяжение молекул входит в множитель, а не в слагаемое. Когда v велико это уравнение сводится к простому газовому уравнению, и диаграмма давления и объема для различных температур имеет большое сходство с диаграммой, получаемой по уравнению Ван-дер-Ваальса.

В некоторых случаях уравнение Дитеричи (особенно, если в корригирующий множитель ввести T^h вместо T) более точно выражает экспериментальные данные, чем уравнение Ван-дер-Ваальса, но в других случаях последнее дает более удовлетворительный результат.

В твердом веществе нет прямолинейного движения молекул. Само понятие о молекуле, повидимому, не приложимо к чистому кристаллическому веществу (ср. гл. XXXII). Вместо этого существует правильное расположение атомов, колеблющихся около неподвижных центров. Повышение температуры увеличивает амплитуду колебания атомов до тех пор, пока в точке плавления твердого тела атомы не освобождаются от их прочного сочетания и не располагаются в подвижные молекулы жидкости.

Кинетическая теория дает также некоторое объяснение процесса растворения. Например, если мы возьмем случай растворения газа в жидкости, то мы легко можем допустить, что молекулы газа, соприкасаясь с поверхностью жидкости, могут удерживаться ею, благодаря притяжению молекулами растворителя. Однако, когда в жидкости накопится определенное количество молекул газа, некоторые из них, благодаря своему движению, будут удаляться с поверхности раствора; и это будет происходить тем чаще, чем больше молекул растворено в жидкости. Но так как число молекул газа, сталкивающихся с поверхностью жидкости, при постоянном давлении остается постоянным, то в конце-концов, число молекул, поступающих в жидкость и покидающих ее, будет одинаково. В таком случае мы имеем равновесие, и жидкость насыщена газом. Так как число молекул газа, соприкасающихся с поверхностью жидкости, пропорционально давлению, то число молекул, покидающих эту поверхность при насыщенном состоянии жидкости, и, следовательно, число молекул, растворенных в жидкости, точно так же пропорционально давлению. В этом состоит закон Генри, и вместе с тем из этого вытекает закон Дальтона, ибо в смеси газов число молекул каждого газа, сталкивающихся с поверхностью, пропорционально его парциальному давлению в данной смеси и не зависит от других компонентов. Из этого объяснения мы мо-

жем видеть, что существует большое сходство между растворением газа в жидкости и процессами испарения и сжижения.

Такая же аналогия наблюдается и при растворении твердого вещества. Когда мы вносим растворимое кристаллическое вещество в растворитель, от него отделяются некоторые частички и поступают в растворитель. Через определенное время некоторые из этих отделившихся частиц вновь приходят в соприкосновение с твердым веществом и удерживаются им. Этот процесс отделения и присоединения продолжается до тех пор, пока в данный промежуток времени не будет выделяться из жидкости и возвращаться в нее одинаковое число частиц. Тогда уже не будет заметного изменения, и раствор будет насыщен. Число частиц, возвращающихся к твердому веществу, очевидно, зависит от их числа в единице объема раствора, т.-е. от крепости или концентрации раствора. Если твердое вещество привести в соприкосновение с более крепким раствором, чем вышеуказанный, то к кристаллу присоединится больше частиц, чем отделится от него, и, таким образом, кристалл увеличится в объеме. Такой раствор является пересыщенным по отношению к твердому веществу. В более слабом растворе меньше частиц будет приходить в соприкосновение с твердым веществом и удерживаться им, чем отделяться от него, т.-е. раствор является ненасыщенным, и кристалл будет растворяться, по крайней мере, отчасти.

В главе об испарении и сжижении мы имели случай упомянуть об упругости пара жидкостей, понимая под этим способность жидкостей переходить в пар при определенных условиях. Когда упругость пара жидкости уравнивается газовым давлением пара над жидкостью, мы имеем равновесие. Подобный термин вошел в употребление и для выражения способности вещества переходить в раствор: говорят, что вещество имеет определенную упругость растворения для каждого растворителя, с которым оно приходит в соприкосновение. Когда давление растворенного вещества в растворе равно упругости растворения твердого вещества, то мы имеем равновесие. Здесь введено новое понятие, именно давление вещества в растворе. Что это за давление, и как его измерить, мы увидим в XVII гл.

Краткое изложение кинетической теории можно найти в *Теории теплоты*, Клерка Максвелла, гл. XXII.

В связи с этой главой читателю рекомендуется прочесть J. P. Кюелен, „Condensation and Critical Phenomena“, *Science Progress*, New Series, 1897, 1, 202, 258.

Даниэль Бертело дает краткий очерк своего метода определения молекулярных весов газов в нескольких статьях „*Comptes rendus*“, 1898, том 126.

P. A. Гуус, „Отступление газов от закона Авогадро“, *Journal de chimie physique*, 1908, 6, 769.

ГЛАВА ДЕСЯТАЯ.

ПРАВИЛО ФАЗ.

Вещество вообще способно существовать больше, чем в одной модификации. Например, вода может существовать в виде льда, жидкой воды или водяного пара. Сера существует в виде пара, жидкости и двух различных твердых веществ, именно — в виде моноклинической и ромбической серы. Параазоксанизол, как мы видели, образует не только твердую и газообразную модификации, но может существовать также в виде кристаллической жидкости, отличающейся от обыкновенной некристаллической жидкости. Когда все такие модификации имеются вместе, их можно отделить друг от друга механически; они называются фазами. Одно вещество может принять форму различных фаз, но эти фазы не могут вообще находиться все вместе в устойчивом равновесии, так как в отношении их сосуществования они подчинены известным ограничениям, которые можно установить в форме определенных правил.

В виде простейшего примера возьмем воду в трех фазах — лед, воду и пар. Физические условия, определяющие равновесие этих фаз, суть температура и давление. Мы знаем, что при давлении одной атмосферы вода находится в равновесии со льдом при температуре 0° C. и с водяным паром при температуре 100° C. Таким образом, для данного давления существует определенная температура равновесия между двумя фазами; мы увидим также, что для определенной температуры имеется определенное давление равновесия. Рассмотрим две фазы — воду и водяной пар. Каждой температуре соответствует определенное давление, которое представляет собою давление водяного пара, или газообразной фазы, находящейся в равновесии с водой, или жидкой фазой. Следовательно, если мы начертим диаграмму давления и температуры вещества, то это даст возможность изучить равновесие между его фазами.

На рисунке 16 линия OA представляет кривую давления пара воды, причем каждая точка на этой линии соответствует определенному давлению, измеряемому по вертикальной оси, и определенной температуре, измеряемой по горизонтальной оси. Подобно воде, лед имеет свою собственную кривую давления пара, и это представлено на диаграмме линией OB . Мы видим, что обе эти кривые давления пара представлены не в виде непрерывной линии, а в виде двух линий, пересекающихся в точке O . Если мы исследуем значение этой точки пересечения, выясняемое диаграммой, то найдем, что при известной температуре t лед и вода имеют одинаковое давление пара, так как точка O , соответствующая этой

температуре, принадлежит как кривой давления пара воды, так и кривой давления пара льда. Теперь легко показать, что действительно существует температура, при которой давления паров льда и воды тождественны. Вода при точке ее замерзания находится в равновесии со льдом, т.е. при этой температуре лед и вода могут сосуществовать в любых отношениях, и эти отношения остаются неизменными, если смесь окружена

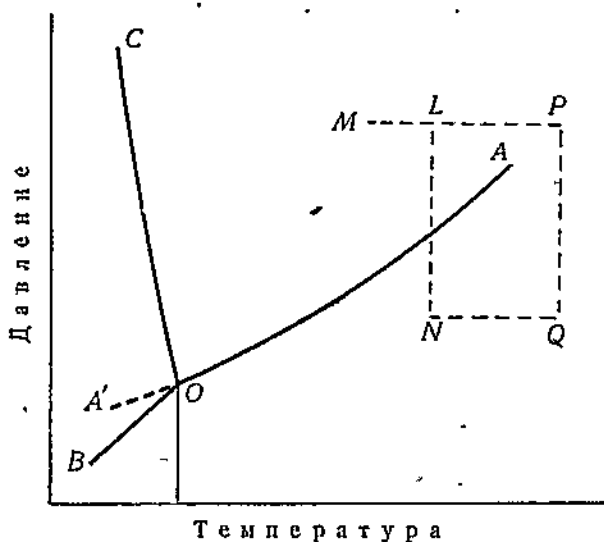


Рис 16.

уравнять давление, т.е. давление пара над льдом сделалось бы меньше давления его собственного пара, и вследствие этого лед стал бы испаряться; давление же пара над водой сделалось бы больше давления ее собственного пара, и, благодаря конденсации, получалась бы вода. Таким образом, лед превращался бы в воду, но это находится в противоречии с нашим первоначальным допущением, что имеющиеся взаимоотношения воды и льда при этих обстоятельствах не подвержены изменению. Подобным же образом, если бы при температуре равновесия вода имела большее давление пара, чем лед, то косвенным путем, при помощи парообразной фазы, образовался бы лед за счет жидкой воды, что также противоречило бы нашему предположению. Итак, остается лишь одна возможность: давления паров льда и воды равны, когда лед и вода находятся в равновесии, и это согласуется с указанием диаграммы. В каждой точке линии OA могут сосуществовать в равновесии вода и водяной пар, а в каждой точке линии OB могут сосуществовать лед и вода. В точке O , где эти две линии пересекаются, могут находиться в равновесии все три фазы вместе, и поэтому такая точка называется **тройной точкой**.

Когда вещество может существовать только в трех фазах, возможна лишь одна тройная точка. Тройная точка в случае воды не совсем тождественна с точкой плавления льда, так как точка плавления, строго говоря, определяется, как температура, при которой твердое и жидкое

средой с той же самой температурой. Пусть теперь вода и лед находятся вместе не под давлением одной атмосферы, как это обыкновенно бывает, а под давлением их собственного пара. Температура сосуществования не будет уже равна в точности 0° , а немного выше; в других отношениях условия остаются неизменными. Если бы при этой температуре равновесия между льдом и водой давление пара льда было выше, чем давление водяного пара, то диффузия стремилась бы

вещество находятся в равновесии, когда давление над ними равно одной атмосфере. В тройной точке давление равно не атмосферному давлению в 760 мм, а давлению пара льда или воды при 0° , которое составляет лишь 4 мм. Далее, доказано и теоретически (ср. гл. XXXVI) и экспериментально, что давление понижает температуру равновесия льда и воды приблизительно на 0.007° на атмосферу, так что точка замерзания под атмосферным давлением должна быть ниже тройной точки приблизительно на 0.007° . Влияние давления на точку плавления льда можно представить на диаграмме с помощью линии OC , идущей от тройной точки с наклоном в сторону оси давления. Во всякой точке этой линии лед и вода находятся в равновесии друг с другом, причем с увеличением давления падает температура равновесия.

Таким образом, диаграмма равновесия трех фаз воды состоит из трех кривых, пересекающихся в одной точке — тройной. Во всякой другой точке кривых могут сосуществовать в равновесии две фазы:

- a) Вода и водяной пар на линии OA ;
- b) Лед и водяной пар на линии OB ;
- c) Вода и лед на линии OC .

В общей точке пересечения O все три фазы находятся вместе в равновесии. Три линии делят все поле диаграммы на три области. При давлениях и температурах, указываемых любой точкой в области AOB , вода может существовать длительно лишь в состоянии пара. Во всякой точке в области AOC она может существовать лишь в виде жидкой воды, и во всякой точке в области BOC она существует в виде льда. Кривая OA отделяет область жидкости от области пара, но это отделение имеет предел. Эта кривая представляет собой кривую давлений пара, и, как мы уже видели, существует предельное давление, выше которого не может подняться давление пара жидкости. Это есть критическое давление вещества, и оно достигается при критической температуре. Таким образом, кривая OA внезапно оканчивается в точке A , в которой величины давления и температуры являются критическими. Выше A нет разницы между жидкостью и паром, — обе фазы оказываются тождественными.

Можно перейти из точки M в жидкой области к точке N в газообразной области бесчисленными путями, которые можно представить на диаграмме прямыми или кривыми линиями. Если эти линии пересекают линию OA , то получается прерывность в переходе, так как при давлении и температуре, указываемых точкой пересечения, будут сосуществовать обе фазы. Например, мы можем перейти от M к N при помощи линий, параллельных осям, по пути MLN . Линия MLN представляет повышение температуры при постоянном давлении, а линия LN — уменьшение давления при постоянной температуре. Давление при L больше давления пара жидкости при рассматриваемой постоянной температуре, и, таким образом, вещество в этой точке существует лишь в жидком виде. Если давление постепенно уменьшается, то в конце-концов достигается точка, в которой оно в точности равно давлению пара жидкости; тогда жидкость начинает испаряться, и обе фазы существуют вместе, причем точка, в которой это происходит, представляет точку пересечения LN с OA . Дальнейшего уменьшения давления нельзя осуществить, пока вся жидкость не

превратится в пар; после этого давление может быть уменьшаемо, пока оно не достигнет величины, указываемой точкой N . С другой стороны, идя по линии $MPQN$, которая не пересекает линию OA , мы можем перейти из точки, отвечающей жидкому состоянию при M к точке, отвечающей парообразному состоянию при N без нарушения непрерывности. Следуя по линии MLP , мы сперва увеличиваем температуру до величины выше критической температуры, причем давление все время остается выше критической величины. Таким образом, мы вступаем в область, где нет разницы между жидкостью и паром, уменьшая затем давление и понижая температуру, мы без всякого перерыва переходим к веществу в истинном парообразном состоянии при N , причем вещество одновременно нигде не находится в состоянии двух различных фаз.

Говоря выше о состоянии вещества в различных областях диаграммы, мы предполагали, что при этом имеются в виду только устойчивые состояния. Если не принять во внимание этого ограничения, то мы можем иметь, например, жидкую воду в области BOC , так как вода легко может быть охлаждена ниже ее точки замерзания, не замерзая в действительности, и может существовать в виде жидкости в точках, лежащих влево от O . Такая переохлажденная вода имеет кривую давления пара, которая является продолжением кривой OA и представлена на диаграмме пунктирной линией OA' . Эта кривая лежит выше кривой давления пара льда, так что при всякой данной температуре ниже точки замерзания давление пара переохлажденной жидкости больше давления пара твердого вещества. Это правило применимо ко всем веществам, и мы, в общем, всегда наблюдаем, что давление пара устойчивой фазы меньше давления пара неустойчивой фазы.

Следует отметить, что неустойчивость в таких случаях является лишь относительной. Переохлажденную жидкость можно сохранять весьма продолжительное время так, что совершенно не выделяется твердое вещество (ср. VII гл.), но стоит только внести в нее самую малую частицу вещества в более устойчивой твердой фазе, и менее устойчивая, или, как говорят, метастабильная фаза тотчас превратится в устойчивую. Метастабильное вещество должно иметь более высокое давление пара, чем устойчивое (стабильное), и это неудивительно, если мы примем во внимание следующее: фаза с более высоким давлением пара всегда будет стремиться перейти в фазу с более низким давлением пара, если предоставить обоим веществам испаряться в одном и том же пространстве, хотя бы сами они и не соприкасались друг с другом. Пар вещества с более высоким давлением пара, в силу своего большого давления, будет диффундировать к веществу, имеющему меньшее давление пара, и там конденсироваться. Тогда метастабильная фаза будет продолжать испаряться, чтобы восстановить равновесие между самой собой и паром; благодаря этому, вновь будет совершаться диффузия и конденсация над устойчивой фазой, пока вся метастабильная фаза не превратится таким косвенным путем — через посредство испарения — в устойчивую фазу. При давлениях и температурах, представленных точками на линии OA' , пар находится в неустойчивом состоянии по отношению к твердому льду, так как он пересыщен, хотя по отношению к переохлажденной жидкости он лишь насыщен. Подобным же образом можно пересытить пар при температурах

выше точки замерзания, т.-е. можно иметь вещество в парообразном состоянии в области COA ; можно иметь также жидкое вещество в области AOI в перегретом состоянии. Например, свободную от растворенных газов воду можно нагреть при атмосферном давлении до 200° или выше и она не будет кипеть. С другой стороны, никогда не оказывалось возможным нагреть твердое вещество выше точки его плавления. Вода в виде льда никогда не наблюдалась в области COA .

Теперь перейдем к рассмотрению вещества, способного существовать более, чем в трех фазах. Возьмем в виде примера серу. Для нее мы имеем не только жидкую и парообразную фазы, но и две твердые фазы ромбической и моноклинической серы. Ромбическая сера представляет встречающуюся обыкновенно кристаллическую модификацию, которая при нагревании быстро плавится при 115° . Но если будем держать ее значительное время при температуре 96° , то мы найдем, что она превращается в другую модификацию — в моноклиническую серу. Последняя при нагревании плавится не при 115° , а при 120° , согласно общему правилу, что каждая кристаллическая модификация вещества имеет свою собственную точку плавления. Если моноклиническую серу охладить при обыкновенной температуре, то она медленно перейдет вновь в ромбическую модификацию. Поэтому мы приходим к заключению, что при обыкновенной температуре ромбическая сера находится в устойчивом состоянии, а моноклиническая — в неустойчивом. При 100° мы имеем обратный случай: при этой температуре моноклиническая сера представляет устойчивое, а ромбическая сера метастабильное видоизменение.

Мы видели, что в случае твердого и жидкого вещества существует температура, при которой обе фазы устойчивы совместно, — это именно точка плавления. Выше или ниже этой температуры устойчива лишь одна из фаз. Поэтому мы должны ожидать по аналогии, что существует температура, при которой обе твердые фазы серы должны быть одинаково устойчивы, т.-е. должны обладать способностью сосуществовать без всякого стремления переходить друг в друга. Путем тщательного исследования была определена эта температура. При 95.6° , т.-е. при температуре перехода или превращения, устойчивы и ромбическая и моноклиническая сера, и они могут существовать как отдельно, так и в смеси друг с другом в любых отношениях. Ниже этой температуры моноклиническая фаза постепенно переходит в ромбическую; выше, напротив, ромбическая фаза постепенно переходит в моноклиническую. Такого рода температура перехода вполне аналогична точке плавления; главное отличие состоит лишь в том, что в то время как твердое вещество никогда нельзя нагреть выше точки его плавления, не расплавив его, такое вещество, как ромбическая сера, может быть нагрето выше точки его перехода, не претерпевая превращения. Таким образом, мы можем исследовать свойства ромбической серы до точки ее плавления, т.-е. до 115° , хотя между 95.6° и этой температурой она находится в метастабильном состоянии и должна была бы превратиться в устойчивую моноклиническую модификацию. На точку перехода, как и на точку плавления, влияет давление, и в случае серы увеличение давления вызывает повышение температуры перехода.

Точка перехода серы легче всего определяется на основании изменения плотности при переходе серы из одной модификации в другую.

Употребляемый для этой цели прибор называется дилатометром; по своему устройству он похож на термометр с большим шариком, который должен содержать смесь обоого рода кристаллов вместе с подходящей жидкостью (именно с такой жидкостью, в которой данное вещество не-растворимо). Если погрузить дилатометр в ванну, температура которой постоянна и немного выше точки превращения, то жидкость в капилляре будет подниматься вследствие образования моноклинической серы, имеющей больший объем, чем ромбическая сера, из которой она получилась. С другой стороны, если дилатометр погрузить в ванну, температура которой немного ниже точки превращения, то уровень жидкости будет медленно опускаться благодаря обратному превращению. Так, при 96.1° для серы наблюдается медленное повышение, а при 95.1° медленное падение. Из этого выводится заключение, что точка перехода является про-

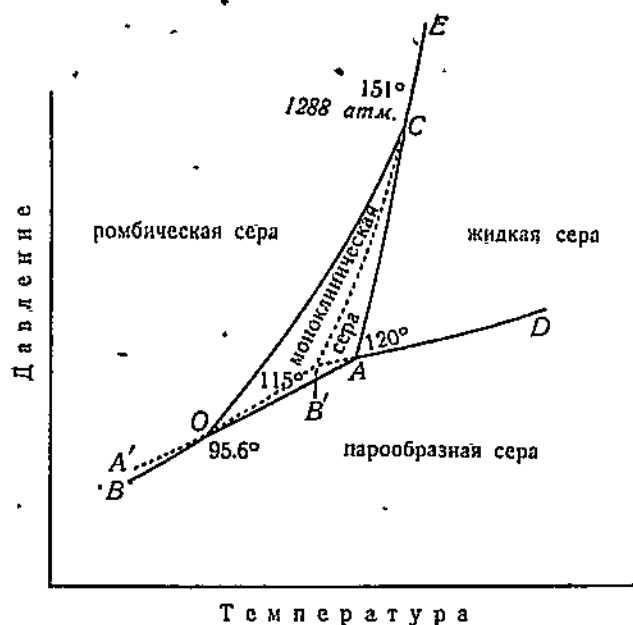


Рис. 17.

или одну и ту же растворимость, отвечает точке перехода.

Явления перехода можно представить графически при помощи кривых температуры и давления (рис. 17). Линия OB на рисунке представляет кривую давления пара ромбической серы, а OA — кривую давления пара моноклинической серы. Эти кривые давления пара должны встретиться в точке перехода, так как при этой температуре обе модификации одинаково устойчивы и должны иметь одно и то же давление пара. Ниже этой температуры давление пара метастабильной моноклинической фазы должно быть больше давления пара устойчивой ромбической фазы. Поэтому линия OA' , являющаяся продолжением линии OA , представляет кривую давления пара моноклинической серы ниже точки перехода. Выше 95.6° ромбиче-

межуточной между этими двумя температурами и равна примерно 95.6° . В случае некоторых веществ переход происходит так медленно, что должно пройти много часов или даже дней, пока можно будет с уверенностью установить, происходит ли расширение или сжатие. Этот дилатометрический метод является весьма употребительным, но может быть дополнен определениями давления пара или растворимости, так как температура, при которой две фазы имеют одно и то же давление пара

ская сера представляет метастабильную фазу и, следовательно, имеет большее давление пара. На диаграмме это представлено пунктирной линией OB' , являющейся продолжением линии OB . Линия OC изображает влияние давления на точку перехода; отклоняясь по мере поднятия вверх от оси давления, она указывает повышение температуры перехода с увеличением давления. Таким образом, точка O очень близко соответствует точке O на рис. 16, представляя, подобно ей, тройную точку, при которой имеется устойчивое равновесие трёх фаз, именно ромбической, моноклинической и газообразной серы. Линии OA , OB и OC , выходящие из точки O , представляют, как и прежде, условий равновесия между двумя фазами, а пунктирные линии OA' и OB' — подобные же условия в метастабильных областях.

Было уже указано, что моноклиническая сера плавится при 120° . В этой точке должны существовать также условия тройной точки, так как здесь находятся в равновесии моноклиническая, жидкая и парообразная сера. Температура плавления моноклинической серы, вместо того, чтобы понижаться, как в случае воды, повышается от давления. Поэтому мы имеем три кривые, пересекающиеся в точке A , а именно: OA , представляющую давление пара моноклинической серы, AD , представляющую давление пара жидкой серы, и AC , указывающую влияние давления на температуру плавления. Линии OC и AC , указывающие влияние давления на температуру перехода и на температуру плавления моноклинической серы, встречаются в точке C , которая соответствует температуре в 151° , причем обе линии отклоняются вправо от оси давления. Эта точка C есть тоже тройная точка, ибо при давлении и температуре, которые она представляет, могут сосуществовать в равновесии три фазы — ромбическая, моноклиническая и жидкая сера. При более высоких давлениях моноклиническая сера ни при какой температуре не существует устойчиво.

Мы видели, что ромбическую серу можно нагреть выше точки ее перехода до температуры ее плавления, именно до 115° . Здесь ромбическая сера, а также образующаяся при ее плавлении жидкость является метастабильной фазой. Поэтому мы в этих условиях имеем дело с тройной точкой в метастабильной области; эта тройная точка на диаграмме представлена точкой B' , полученной пересечением продолженных кривых давления пара OB и DA ромбической и жидкой серы соответственно. Пунктирная кривая от B' до C указывает влияние давления на „метастабильную“ точку плавления ромбической серы; эта кривая продолжена в CE для того, чтобы указать влияние давления на „устойчивую“ точку плавления ромбической серы, причем возможность перехода в моноклиническую серу прекращается в C .

Таким образом, существенные данные диаграммы можно представить следующим образом (метастабильные состояния заключены в скобки):

Площади	Бивариантные системы
BOCE	Сера ромбическая
ECAD	„ жидкая
BOAD	„ парообразная
OCA	„ моноклиническая

Кривые	Моновариантные системы
$\text{BO}_2(\text{OB}')$	Сера ромбическая, парообразная
$\text{OA}_2(\text{OA}')$	моноклиническая, парообразная.
$\text{AD}_2(\text{AB}')$	жидкая, парообразная
OC	ромбическая, моноклиническая
AC	жидкая, моноклиническая
$\text{CE}_2(\text{CB}')$	ромбическая, жидкая.
Тройные точки	Инвариантные системы
O°	Сера ромбическая, моноклиническая, парообразная
A	моноклиническая, жидкая, парообразная
C	ромбическая, моноклиническая, жидкая
(B')	(ромбическая, жидкая, парообразная).

Моноклиническая сера представляет ту особенность, что область ее существования ограничена со всех сторон. Она может существовать в устойчивом состоянии лишь в интервалах определенных температур и давлений, причем крайние пределы указываются величинами температуры и давления в точках O и C .

Сера отличается от других элементов тем, что встречается в двух различных жидких модификациях, одна из которых является бледно-желтой и подвижной, а другая — бурой и вязкой. Они существуют в равновесии в различных пропорциях при различных температурах; быстрое увеличение количества бурого видоизменения происходит выше 160° .

Диаграммы, подобные диаграммам серы, можно начертить для очень многих других веществ, существующих более, чем в одной модификации. Например, параазоксанизол дает подобную же схему, хотя в этом случае одна из кристаллических модификаций представляет жидкость. Обе главные тройные точки представляют здесь точки, в которых твердый кристалл переходит в жидкий кристалл, а жидкий кристалл — в обыкновенную жидкость. Первая точка называется обыкновенно „точкой плавления“ данного вещества, а вторая — точкой его перехода. Поэтому эти точки располагаются в обратном порядке по отношению к соответствующим точкам серы, а в остальном диаграмма совершенно одинакова.

В случае одного только вещества существует лишь одна точка, тройная, в которой любые три фазы могут существовать вместе. В виду этого система, состоящая из трех фаз одного только вещества, называется инвариантной, так как, если изменить какое-нибудь условие — температуру или давление, — то исчезает одна или несколько фаз. Когда система состоит из двух фаз, она называется моновариантной, так как для каждой температуры имеется одно давление и для каждого давления — одна температура, при которых существует равновесие. Когда система состоит только из одной фазы, она называется бивариантной, ибо в известных пределах можно произвольно и независимо менять как температуру, так и давление. Поэтому площади на диаграмме соответствуют бивариантным системам, линии — моновариантным системам, а тройные точки — инвариантным системам.

Когда рассматриваемые системы содержат два различных компонента, например, соль и воду, а не один, как в предыдущих случаях, то явления делаются более сложными: кроме температуры и давления появляется

третье условие, именно концентрация, входящая в определение фаз. Например, жидкая фаза может представлять чистую воду или раствор соли любой концентрации до насыщения. Правило фаз, развитое Уильямом Джиббсом, дает нам, однако, общие методы для теоретического исследования этих систем. Так, оно устанавливает, что, если число фаз превышает число компонентов на 2, то система инвариантна. Как мы видели, это справедливо для одного компонента, но справедливо также и для двух компонентов. При компонентах соль и вода мы имеем инвариантную систему, когда сосуществуют четыре фазы — соль, лед, насыщенный раствор и пар. Существует только одна температура, одно давление и одна концентрация, при которых может иметь место равновесие этих четырех фаз. Точка, в которой существуют эти особые условия, называется четверной точкой; практически она совпадает с той точкой, которую мы до сих пор называли криогидратной точкой (ср. стр. 58)¹⁾.

С другой стороны, правило фаз устанавливает, что, если число фаз превышает число компонентов на 1, то система моновариантна. Поэтому, если имеются три фазы с компонентами соль и вода, то получается моновариантная система²⁾. Предположим, что фазы представляют соль, раствор и водяной пар. Если мы выберем одно из условий, например, температуру, то другие условия будут соответствовать известным определенным величинам. При данной температуре раствор соли принимает определенную концентрацию, именно концентрацию насыщенного раствора. Этот раствор определенной концентрации имеет определенное давление пара, которое меньше давления чистой воды. Поэтому, выбрав температуру, мы определяем также концентрацию и давление. Далее, предположим, что три фазы представляют лед, раствор соли и водяной пар. Допустим, что дана концентрация раствора; легко видеть, что тогда температура и давление соответствуют определенным величинам. Прежде всего раствор данной концентрации может находиться в равновесии со льдом лишь при известной температуре, устанавливаемой по правилу понижения точки замерзания в соляных растворах (ср. стр. 56). При этой температуре раствор определенной концентрации имеет давление пара, определяемое по закону понижения давления пара в растворах. Следовательно, выбрав концентрацию, мы определяем также температуру и давление, отвечающие равновесию.

Если число фаз равно числу компонентов, то, как учит правило фаз, система бивариантна³⁾. Пусть в нашем примере с двумя компонентами две фазы представляют соль и раствор, и пусть дана температура. Давле-

¹⁾ В общей форме правило фаз можно выразить следующим простым уравнением: $P + F = C + 2$, где P обозначает число фаз, C — число самостоятельных компонентов системы и F — так назыв. число степеней свободы, т.е. число физических факторов системы (каковы температура, давление, концентрация), которые можно изменять произвольно и независимо друг от друга, не изменяя числа наличных фаз. Число степеней свободы определяет собой вариантность системы. Так, например, для инвариантной системы с 2-мя компонентами и 4-мя фазами имеем: $P = 4$, $C = 2$, откуда $F = 0$. *Н. III.*

²⁾ Из уравнения $P + F = C + 2$ в данном случае имеем: $P = 3$, $C = 2$, откуда $F = 1$. *Н. III.*

³⁾ Из приведенного выше уравнения в данном случае имеем: $P = 2$, $C = 2$, откуда $F = 2$. *Н. III.*

ние и концентрация не определяются уже температурой, как в последнем случае, но могут варьировать таким образом, что данное изменение давления вызывает сопутствующее изменение концентрации насыщенного раствора. Разумеется, необходимо, чтобы давление было выше известной предельной величины, чтобы не могла появиться третья фаза — пар. В целом ряде случаев установлено экспериментально, что концентрация насыщенного раствора, т.е. растворимость соли, меняется с давлением. Иногда растворимость увеличивается с давлением, а иногда уменьшается, сообразно с тем, будет ли объем раствора меньше или больше, чем объем растворителя и растворенного вещества в отдельности. Если обе рассматриваемые фазы представляют раствор соли и пар, то ясно, что, хотя давление и имеет определенную величину, но этим не определяются концентрация и температура. Увеличение концентрации будет действовать в сторону, противоположную влиянию повышения температуры, так что концентрация и температура могут испытывать сопутствующие друг другу изменения, если даже давление и будет оставаться постоянным.

Если число фаз меньше числа компонентов на 1, то, согласно правилу фаз, система тривариантна¹⁾. В случае двух компонентов тривариантная система имеет только одну фазу; в нашем примере соли и воды раствор соли может считаться наиболее характерной фазой, так как он содержит оба компонента. Если температура и давление установлены, то мы еще располагаем свободой менять концентрацию по своему выбору, т.е. изменение давления при определенной температуре не вызывает сопутствующего изменения концентрации. Таким образом, мы здесь встречаемся с наибольшей степенью свободы при изменении условий в системе из двух компонентов, так как мы дальше не можем уменьшать числа фаз.

Поучительный пример правила фаз дает перегонка двух частично смешивающихся жидкостей. На стр. 76 было указано, что, когда дистиллируется смесь таких жидкостей, получается дистиллат определенного состава, пока имеются два отдельных слоя, причем состав самих слоев остается без изменения. Когда один из слоев исчезает, непрерывно меняется состав как остатка, так и дистиллата. В первом случае, когда мы имеем две жидкие фазы и одну паровобразную, число фаз превышает число компонентов на 1, так что данная система моновариантна. Следовательно, если мы возьмем определенное давление, равное одной атмосфере, то этим определяется также и температура равновесия и концентрация всех трех фаз. Постоянная температура представляет постоянную точку кипения смеси, и пар имеет постоянный состав, как и оба слоя жидкости. При процессе дистилляции происходит изменение только в относительных количествах трех фаз. Если исчезает один слой жидкости раньше другого, что и бывает вообще при длительной дистилляции, то число фаз становится равным числу компонентов, и система делается бивариантной. Поэтому данное давление уже не определяет собой температуры и концентрации: последние теперь подвержены изменению. Однако, изменения этих величин происходят не независимо, но зависят друг от друга, причем каждой температуре соответствует определенный состав пара и жидкости.

¹⁾ $P=1$, $C=2$, $F=3$. Н. Ш.

При двух компонентах для точки плавления и для точки перехода мы иногда получаем диаграммы, очень сходные с теми, которые получаются для одного компонента, если вместо давления взять концентрацию и совершенно пренебречь давлением (или вернее, принять его за постоянную величину, *Н. Ш.*). Так, для двух компонентов, состоящих из паратолуидина и воды, мы можем начертить следующую диаграмму (рис. 18). На вертикальной оси вместо давлений нанесены растворимости или концентрации, а на горизонтальной оси — температуры, как и прежде.

Линия *ВО* представляет концентрации растворов, находящихся в равновесии с твердым паратолуидином при различных температурах, т.-е. она есть кривая растворимости твердого паратолуидина в воде ¹⁾.

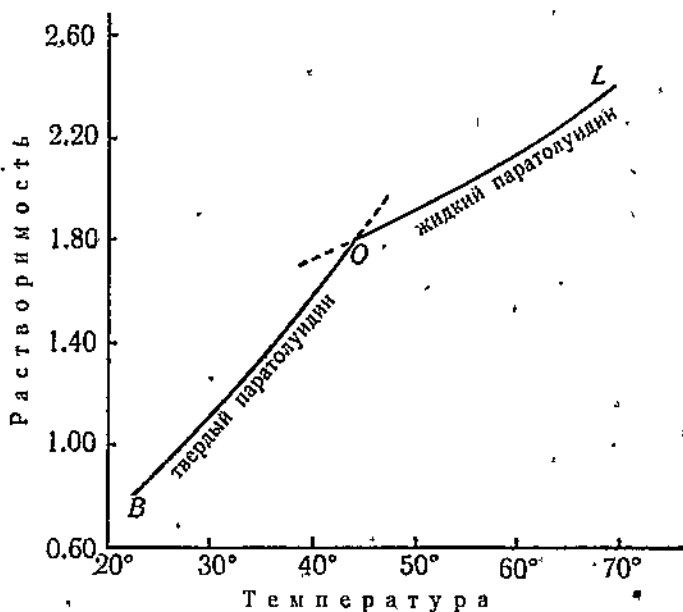


Рис. 18.

Если мы нагреем систему выше 43°, то твердая фаза исчезнет, и ее место займет жидкая фаза. Жидкая фаза имеет свою собственную кривую растворимости *LO*, которая должна пересечь кривую растворимости твердого вещества в той точке, в которой плавится твердое вещество. Это можно доказать тем же способом, который был применен для доказательства, что вода и лед в точке плавления имеют одно и то же давление пара; но, вместо давления пара, нужно взять растворимость. Вообще, мы можем сказать, что если две фазы находятся в равновесии друг с другом, и одна из них находится в равновесии с третьей фазой, то и другая из первоначальных двух фаз будет в равновесии с третьей фазой.

¹⁾ Кривая растворимости твердого вещества на деле является кривой растворимости моногидрата, образующегося при соприкосновении твердого вещества с водой.

Таким образом, мы видим, что наблюдается значительное сходство между точкой плавления вещества под давлением его собственного насыщенного пара и точкой плавления вещества под давлением его же собственного насыщенного раствора. Если вспомним, что концентрация раствора соответствует давлению газа (XVII гл.), то причина сходства диаграмм растворимости и давления будет ясна.

Сходство наблюдается также и для точек перехода. Рассмотрим два компонента, серу и какую-нибудь органическую жидкость, способную растворить ее; указанное в предыдущем параграфе общее правило учит нас тому, что в точке перехода ромбической и моноклинической серы растворимость ромбической и моноклинической модификаций в данном растворителе должна быть одна и та же: если известный раствор находится в равновесии с одной из модификаций, то он должен быть в равновесии и с другой, так как в точке перехода обе модификации находятся в равновесии друг с другом. Поэтому мы можем сказать, что кривые давления пара и кривые растворимости двух модификаций одного и того же вещества пересекаются в точке перехода. Это действительно дает нам в некоторых случаях практический метод определения точки перехода. Иногда переход одной модификации в другую происходит настолько медленно, что совершенно невозможно наблюдать непосредственно температуру перехода. Однако, если мы тщательно исследуем давление пара или растворимость обеих модификаций при различных температурах, то мы можем начертить кривые давления пара или растворимости; мы найдем, что эти кривые пересекаются и точку пересечения можно считать за точку перехода.

Образование новых фаз. Если при известных условиях может появиться новая фаза, то из этого не следует непременно, что она должна появиться. Когда кристаллическое твердое вещество нагревается до точки его плавления, то при дальнейшем нагревании оно плавится неизменно. В данном случае мы имеем новую фазу, появляющуюся в виде жидкости, как только наступают условия для ее устойчивого существования. С другой стороны, если охлаждать жидкость, то мы легко можем достигнуть температур, лежащих значительно ниже точки ее затвердевания, причем не произойдет никакого отвердения. Здесь новая фаза, кристаллическое твердое вещество, не появляется, когда ее существование становится возможным, и может не образовываться в течение неопределенно долгого времени. Такую же самую задержку в образовании новых фаз мы встречаем и при точках перехода. Ромбическая сера может существовать при температурах выше 95.6° , т. е. выше точки перехода в моноклиническую серу; а последняя может оставаться без изменения в течение долгого времени даже при обыкновенной температуре, которая значительно ниже точки перехода в ромбическую модификацию.

Постоянно открывают новые гидраты хорошо известных веществ с тех пор, как систематически исследуют условия их образования, хотя эти условия, дающие возможность их получения, и раньше должны были осуществляться при практической работе с этими веществами.

Сернистый натрий в форме десятиводной соли при обыкновенных условиях выветривается на воздухе, так как давление его пара больше давления находящихся в воздухе водяных паров; но если он совершенно

чист, то может оставаться на воздухе в течение долгого времени, и мы не заметим никаких следов выветривания. С другой стороны, вероятно, существуют соли, способные в обыкновенных атмосферных условиях притягивать влагу и образовывать высший гидрат, и все-таки они остаются без изменения на воздухе (XII гл.). В каждом случае потеря или поглощение воды должны вызывать образование новой фазы, но склонность к образованию новых фаз так мала, что это образование может замедлиться или вовсе не совершиться. Следует помнить, что задержка в образовании новых фаз относится лишь к первому появлению новой фазы. Как только появится самая малая часть ее или она будет внесена извне, ее образование будет совершаться неизменно и во многих случаях очень быстро. Пересыщенные растворы серноватистокислого натрия, например, могут сохраняться годами, не обнаруживая никаких следов кристаллизации, но если внести в них ничтожные следы твердой кристаллической фазы, то вся масса затвердеет в течение нескольких секунд. Подобным же образом, если вода совершенно свободна от воздуха, то ее можно нагреть значительно выше точки ее кипения, но в том случае, если внутри жидкости образуется весьма небольшой пузырек пара, вся масса бурно переходит в парообразную фазу.

Когда лед и соль (или постороннее вещество, растворимое в воде) смешивают при температуре ниже точки замерзания, возможно образование новой фазы — раствора, и обыкновенно образуется эта фаза, причем температура при благоприятных условиях опускается до криогидратной точки. Однако, это еще вопрос, всегда ли это будет иметь место; представляется вполне возможным, что два вещества в твердом состоянии способны находиться в соприкосновении друг с другом при температуре выше криогидратной точки, и плавления не произойдет.

Из всего сказанного в этой главе явствует, что не всегда та фаза, которая существует в действительности, является наиболее устойчивой при данных условиях. Метастабильная фаза может существовать неопределенное время, не переходя в наиболее устойчивую фазу, если только последняя отсутствует совершенно. Однако, как только устойчивая и метастабильная фаза придут в соприкосновение, первая начинает образовываться на счет последней. Переход из метастабильной фазы в устойчивую совершается обыкновенно довольно быстро, но в некоторых случаях превращение идет так медленно, что практически его невозможно наблюдать. Например, сильно переохлажденные жидкости кристаллизуются чрезвычайно медленно, даже после прибавления к ним устойчивой кристаллической фазы (ср. стр. 55). Кристаллические модификации кремнезема (кварц и тридимит) при обыкновенных температурах находятся настолько значительно ниже температуры их превращения, если таковая вообще существует, что не обнаруживают склонности к взаимному превращению, и обе формы приходится считать устойчивыми. То же самое относится и к обеим формам углекислой соли — к арагониту и известковому шпату. Желтый фосфор при обыкновенных температурах является метастабильным по отношению к красному фосфору, представляющему устойчивую форму; но в темноте он сохраняется неопределенно долго без изменения, если даже он находится в соприкосновении с красным фосфором.

Если мы исследуем, какая фаза получится в том случае, когда могут образоваться несколько различных фаз, то мы найдем следующее: не всегда образуется непосредственно наиболее устойчивая фаза, как мы могли бы ожидать, а сначала получается метастабильная фаза, которая затем может перейти в устойчивую фазу. Таким образом, когда вещество переходит из неустойчивой фазы в наиболее устойчивую, оно очень часто проходит ряд фаз с промежуточными степенями устойчивости, так что превращение совершается не прямо, а через целый ряд ступеней. Например, жидкий фосфор, который сам является метастабильным по отношению к красному фосфору, при охлаждении переходит не в эту наиболее устойчивую модификацию, а в метастабильный желтый фосфор. Если быстро охладить расплавленную серу, влив ее в холодную воду, то она не перейдет прямо в устойчивую ромбическую серу, а в сравнительно нестойкую пластическую серу, которая затем, в свою очередь, претерпевает превращение в более устойчивые видоизменения. В органической химии вещества обыкновенно получают сначала в виде маслообразных продуктов, которые затем кристаллизуются, иногда лишь после долгого стояния. Например, щелочные соли органических кислот при подкислении какой-нибудь минеральной кислотой в водном растворе очень часто дают свободную кислоту не в наиболее устойчивой твердой форме, а в виде маслообразной жидкости, которая потом кристаллизуется с большей или меньшей скоростью. Так, если твердый паранитрофенол растворить в растворе едкого натра и затем раствор подкислить соляной кислотой, то паранитрофенол выделится в виде масла, которое кристаллизуется через несколько минут.

Если мы примем во внимание, что наименее устойчивая фаза вещества имеет всегда наибольшую упругость пара, или, в случае растворов, наибольшую растворимость, то образование промежуточных метастабильных фаз, быть может, не так удивительно, как может казаться с первого взгляда. В указанном выше случае паранитрофенола система до подкисления состоит лишь из жидкой фазы, так как в обычных условиях мы можем совершенно пренебречь парообразной фазой. При подкислении новая фаза может не появиться в первый момент, благодаря тому замедлению, которое наблюдается при образовании новых фаз; появляющаяся новая фаза есть та, которая вызывает наименьшее изменение в системе, т.-е. та, большая часть которой остается в растворе. Таким образом, сначала образуется более растворимая и менее устойчивая фаза, а менее растворимая и более устойчивая фаза появляется лишь как продукт превращения первой.

Для дальнейшего изучения рассмотренных в этой главе вопросов читателю можно рекомендовать A. Findlay, *The Phase Rule and its Applications* (London, 1911). Существует и немецкое издание.

ГЛАВА ОДИННАДЦАТАЯ.

СПЛАВЫ.

Природа и свойства сплавов при различных условиях могут послужить для применения правила фаз к системам, состоящим более чем из одного компонента и содержащим лишь жидкую и твердую фазы.

Известно, что физические свойства сплавов совершенно не могут быть установлены на основании их состава и соответствующих свойств их компонентов. Поэтому мы естественно приходим к заключению, что сплавы вообще состоят не просто из механически приведенных в соприкосновение металлов, образующих более или менее однообразную смесь, а из металлов, соединенных друг с другом химически или образующих друг с другом твердые растворы. Во всех случаях сплавы состоят из агрегатов кристаллов; последние могут быть одинаковы между собою, когда сплав совершенно однороден, или могут представлять собою различного рода смеси чистых металлов, соединений и твердых растворов. Механические свойства сплавов, как и чистых металлов, в значительной степени зависят от размеров и ориентировки входящих в их состав кристаллов.

Для точного исследования сплавов мы располагаем микроскопическими, химическими и термическими методами. Количественный химический анализ обычного типа применяется для определения эмпирического состава сплава, но это не дает указания относительно природы входящих в его состав мелких кристаллов. Последние, впрочем, можно открыть и определять качественно путем применения подходящих химических реактивов. Так, кусок твердой закаленной стали растворяется в разбавленной кислоте без остатка, между тем как та же самая сталь, „отпущенная“ путем нагревания и медленного охлаждения, при обработке той же самой кислотой дает кристаллический остаток; состав последнего приблизительно соответствует формуле Fe_3C . Поэтому незакаленная сталь содержит кристаллическую составную часть, которую нельзя найти в закаленной стали. Также и серый чугун при растворении в концентрированных кислотах выделяет кристаллический остаток графита.

Однако, гораздо более верный способ качественного анализа представляет микроскопическое исследование протравленной поверхности сплава. Маленький кусок сплава шлифуют гладко и тонко полируют. После обработки травящим реактивом в продолжение нескольких секунд или минут сплав при микроскопическом исследовании в отраженном свете не представляет уже однообразной поверхности; он имеет неправильную

поверхность, на которой отчетливо выступают очертания различных входящих в его состав кристаллов, если травление выполнено надлежащим образом. К числу травящих растворов, применяемых обыкновенно при микроскопическом исследовании сплавов, относятся разбавленные кислоты, раствор иода, аммиачный раствор хлористой меди, хлорное железо и вообще те химические реактивы, которые быстро действуют на металлы. Эти травящие вещества на различные кристаллы действуют в различной степени и таким образом обнаруживают их присутствие. Даже в случае чистого металла путем травления полированной поверхности часто можно обнаружить кристаллическую структуру.

Главный термический метод, применяемый при исследовании сплавов, основан на изучении хода процессов нагревания или охлаждения. Если вещество при охлаждении не испытывает изменения физического или химического состояния, то, отмечая температуру вещества в равные промежутки времени по мере его охлаждения, мы получим совершенно правильную кривую охлаждения. С другой стороны, если происходит какое-нибудь физическое или химическое изменение, сопровождаемое выделением или поглощением теплоты, то кривая уже не будет правильной; она будет представлять более или менее заметные неправильности, ибо выделение теплоты будет уменьшать скорость охлаждения, а поглощение теплоты — увеличивать ее.

Результаты подобных химических, микрографических и термических исследований обыкновенно выражают диаграммами, сопоставляя температуру и состав. Объяснение этих диаграмм для бинарных сплавов мы дадим на нескольких типичных примерах.

Сначала мы рассмотрим случай двух металлов, которые вполне смешиваются в расплавленном состоянии, но при охлаждении не образуют ни соединений, ни твердых растворов. По общему характеру этот случай соответствует случаю соли и воды (стр. 57 — 58), и его можно изучить на примере сплавов свинца с сурьмой, употребляемых для аккумуляторных пластинок, в качестве антифрикционного металла и т. д. На вертикальной оси диаграммы (рис. 19) нанесены температуры, а на горизонтальной — процентное содержание сурьмы в системе. Область I обозначает область жидких смесей свинца и сурьмы. *AB* есть кривая точек затвердевания, или кривая растворимости свинца, а *BC* — кривая точек затвердевания, или кривая растворимости сурьмы (ср. рис. 8). Эти две кривые пересекаются в точке *B*, которая соответствует криогидратной точке на диаграмме воды и соли; в случае сплавов эта точка называется эвтектической точкой. Следует заметить, что она выражает собой наиболее низкую температуру, 245° , при которой данная жидкость может существовать в устойчивом состоянии; состав — 13% сурьмы, — выражаемый этой точкой, представляет состав эвтектического сплава, т. е. того сплава, который целиком застывает и плавится при этой наинизшей температуре. Оттвердевание какого-нибудь жидкого сплава начнется тогда, когда температура понизится до той точки, где ордината данного состава пересекает кривую *AB* или *BC*. Если жидкость содержит меньше, чем 13% сурьмы, то сначала выделяется в твердом виде свинец, а если она содержит больше, чем это количество, то первой выкристаллизовывается сурьма. Если жидкость первоначально имеет эвтектический состав, или

если она дошла до этого состава вследствие предварительной кристаллизации избытка одного из двух металлов, то свинец и сурьма выкристаллизуются рядом в виде весьма тесной смеси, и тогда жидкость отвердевает, как одно целое, при постоянной температуре.

Кривые *AB* и *BC* называются кривыми начала затвердевания сплавов; другие же кривые — кривыми начала плавления. Изучение диаграммы покажет, что это за кривые. Всякий затвердевший сплав состоит либо из чистой эвтектической смеси, либо из этой эвтектики, смешанной с кристал-

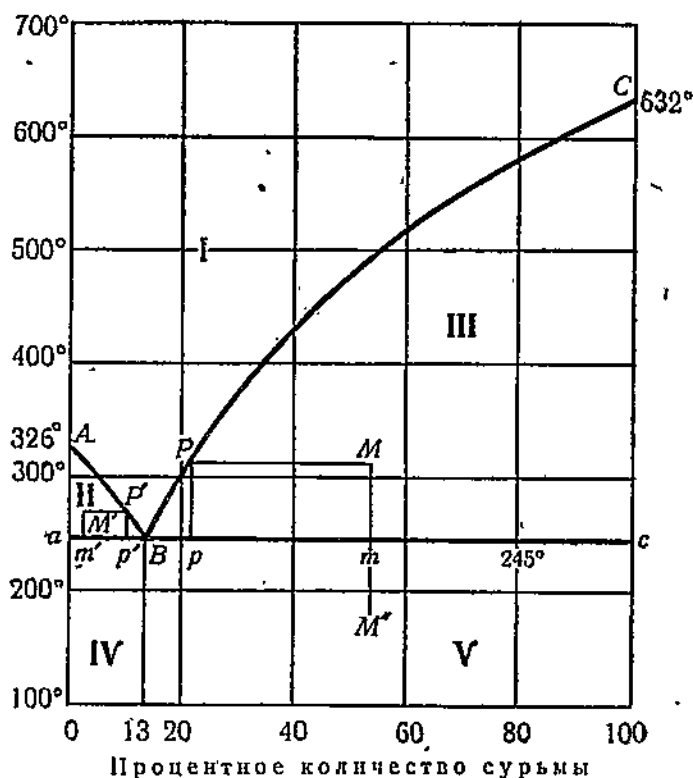


Рис. 19.

лами свинца или сурьмы. Если твердое вещество имеет эвтектический состав, то при нагревании оно плавится, как одно целое, при постоянной температуре в 245° . Если же твердое вещество имеет не такой состав, а какой-нибудь другой, то при нагревании эвтектическая часть все-таки будет плавиться при этой же температуре; при этом свинец и сурьма будут плавиться вместе в эвтектической пропорции при постоянной температуре, пока один из этих металлов не перейдет целиком в жидкое состояние; тогда мы будем иметь жидкую эвтектику при „эвтектической“ температуре, смешанную с одним или с другим твердым металлом. Это в точности соответствует тому, что должно было бы случиться, если бы мы нагрели лед и соль от очень низкой температуры до криогидратной

точки. Когда эта точка достигнута, лед и соль плавятся вместе в криогидратной пропорции с образованием криогидратного раствора; этот процесс плавления продолжается при постоянной температуре, пока не исчезнет одно из твердых веществ; тогда криогидратный раствор останется в соприкосновении с избытком другого твердого вещества, и температура может вновь подняться. Поэтому кривая начала плавления сплавов свинца и сурьмы состоит из прямой линии, выражающей собой постоянную эвтектическую температуру, и параллельной оси состава.

Любая точка в области I нашей диаграммы состоит только из одной фазы! Любая точка во всякой другой области состоит из двух фаз. В области II фазы представляют твердый свинец и раствор, а в III — твердую сурьму и раствор. В IV и V области фазами являются твердый свинец и твердая сурьма. Однако, следует различать эти области и представлять себе, что они состоят из эвтектики и свинца (IV) и из эвтектики и сурьмы (V).

При помощи диаграммы легко вычислить количества каждой фазы для данного состава и данной температуры. Предположим, что мы рассматриваем точку M в области III. Эта система состоит из твердой сурьмы и жидкости, имеющей состав, выражаемый линией ap . Если x представляет вес жидкости, и если общий вес ac принять за единицу, то $x(ap)$ будет количество сурьмы в жидком состоянии, а $1-x$ количество сурьмы в твердом виде. Но общее количество сурьмы в системе выражается линией am , так что $1-x+x(ap)=am$, откуда $x(ap-1)=am-1$. А так как $ac=1$, то мы имеем: $x(pc)=mc$, или $x=\frac{mc}{pc}$. Подобным же образом, если бы мы рассмотрели точку M в области II, то мы получили бы $x=\frac{am'}{ap'}$. По мере того, как m или m' приближается к B , мы видим, что количество жидкой фазы становится больше, пока, при B , $\frac{am'}{ap'}$ или $\frac{mc}{pc}$ не будет равно единице, и вся система не сделается жидкой.

Если мы пожелаем узнать, сколько эвтектической смеси и сколько, кроме того, свинца или сурьмы заключается в данной системе в областях IV и V, отделенных друг от друга вертикальной линией эвтектической смеси, то мы найдем, как и выше, следующее: для всякой температуры, ниже эвтектической, $x=\frac{am'}{aB}$ для эвтектической части, если свинец составляет избыток против эвтектической смеси, и $x=\frac{mc}{Bc}$, если сурьма имеется в избытке.

Раньше предполагалось, что сплавы свинца и олова сходны по типу со сплавами свинца и сурьмы, но впоследствии было обнаружено, что существуют твердые растворы олова в свинце (и следовательно, по всей вероятности, и свинца в олове), так что диаграмма для этой пары металлов является несколько более сложной.

Случай твердых растворов можно изучить на сплавах сурьмы и висмута. Эти металлы химически сходны и изоморфны и, вероятно, смешива-

ваются во всех отношениях как в жидком, так и в твердом состоянии. Поэтому, их сплавы являются совершенно однородными, и каждый из них состоит лишь из одного рода кристаллов, содержащих оба металла. Соответствующую диаграмму представляет рисунок 20.

Для каждой температуры мы имеем жидкий раствор в равновесии с твердым раствором. Так, при 560° жидкость состава AL находится в равновесии с твердым раствором AS . Система, соответствующая какой-нибудь точке в области I, является вся жидкой, а в области III — вся твердой

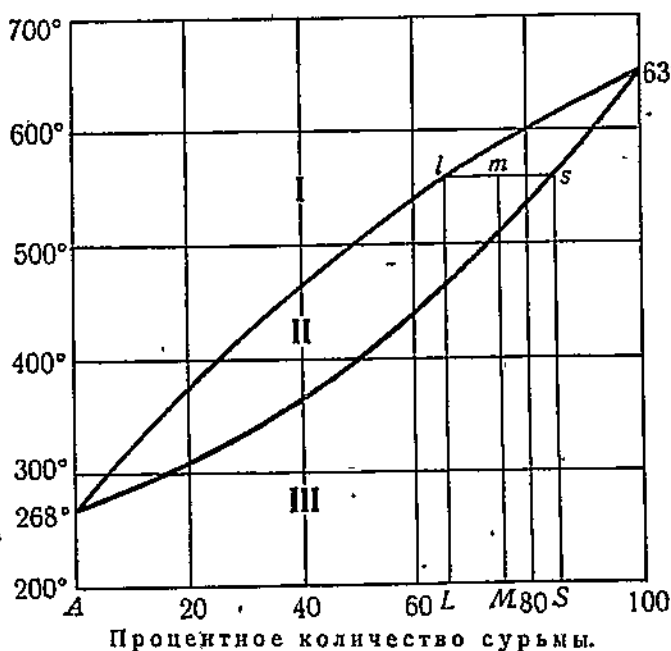


Рис. 20.

В области II, например, при m , она отчасти является жидкой и имеет состав AL , и отчасти твердой и имеет состав AS . Вес жидкой части x можно вычислить попрежнему: $xAL + (1-x)AS = AM$, $x(AL-AS) = AM-AS$, откуда $xLS = MS$, или $x = \frac{MS}{LS}$, причем твердая часть со-

ставляет $1-x$, или $\frac{LS-MS}{LS} = \frac{ML}{LS}$. Другими словами, жидкая и твердая части относятся друг к другу, как отрезок $MS:ML$, или $ms:ml$. Подобное рассуждение можно применить к рис. 11 и 14 (VII и VIII гл.). Сплавы золота и серебра — такого же типа; тип этот существенно отличается от прежде рассмотренного, так как здесь не может быть перехода в твердое или жидкое состояние при постоянной температуре. При эвтектической температуре в системах первого типа сосуществуют три фазы, и это определяет температуру. Здесь же сосуществуют никак не более двух фаз, и последние имеют переменный состав, так что при плавлении или отверждении всегда происходит изменение температуры.

Однако, в случае вполне смешивающихся металлов можно наблюдать, что кривые начала плавления и затвердевания обнаруживают иногда максимум или минимум, как было найдено для бромной и йодной ртути (рис. 11). Сплавы золота и меди представляют подобный пример. Эти металлы образуют непрерывный ряд однородных твердых сплавов с минимумом, при котором жидкий и твердый сплав имеют один и тот же состав. Диаграмма представлена на рис. 21. Когда система имеет состав, выражаемый через AM , она отвердевает при постоянной температуре, хотя здесь нет эвтектики в том смысле, в каком этот термин употребляется выше. При нагревании твердой смеси температура начала плавления не остается постоянной, как в случае эвтектики, состоящей из двух фаз, а меняется с составом. Характерная форма кривой начала плавления для

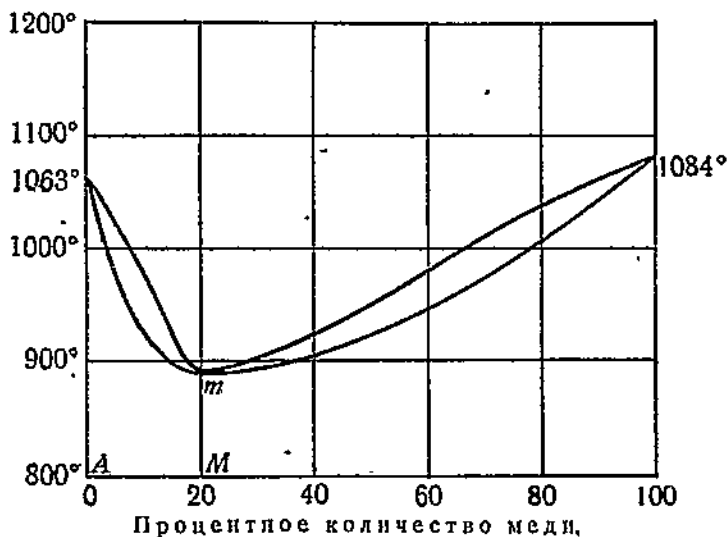


Рис. 21.

эвтектической смеси есть прямая линия, параллельная оси состава; здесь же такой прямой не существует, так как кривая начала плавления при минимуме только на короткое время параллельна этой оси.

Третий случай, существенно отличающийся от предыдущих, есть тот, когда металлы образуют истинное химическое соединение. Это можно пояснить примером сплавов магния и цинка, которые не дают никаких твердых растворов, но образуют соединение $MgZn_2$. Диаграмма этих сплавов представлена на рис. 22; следует заметить, что она близко сходна с диаграммой растворимости гидратной соли. Кроме чистых металлов, плавящихся при 419° и 650° , мы имеем определенное соединение, плавящееся при 575° . Кривая начала затвердевания состоит из четырех частей: AB , представляющей понижение точки затвердевания магния при прибавлении цинка; BC , выражающей понижение точки затвердевания соединения $MgZn_2$ при прибавлении магния; CD — понижение точки затвердевания этого соединения при прибавлении цинка; и DE — понижение точки затвердевания цинка при прибавлении магния. Мы имеем две

эвтектические точки *B* и *D*, при которых соединение выделяется, с одной стороны, с избытком магния, а с другой — с избытком цинка. Следующая таблица указывает вещества, находящиеся в различных областях диаграммы:

- | | |
|-----------------------------------|---------------------------------------|
| I. Жидкость. | V. $Mg + \text{эвтектика } B$. |
| II. $Mg + \text{жидкость}$. | VI. $MgZn_2 + \text{эвтектика } B$. |
| III. $MgZn_2 + \text{жидкость}$. | VII. $MgZn_2 + \text{эвтектика } D$. |
| IV. $Zn + \text{жидкость}$. | VIII. $Zn + \text{эвтектика } D$. |

Следует отметить точку *C* кривой *BCD*, в которой последняя достигает максимума и отвечает точке плавления соединения $MgZn_2$. На ри-

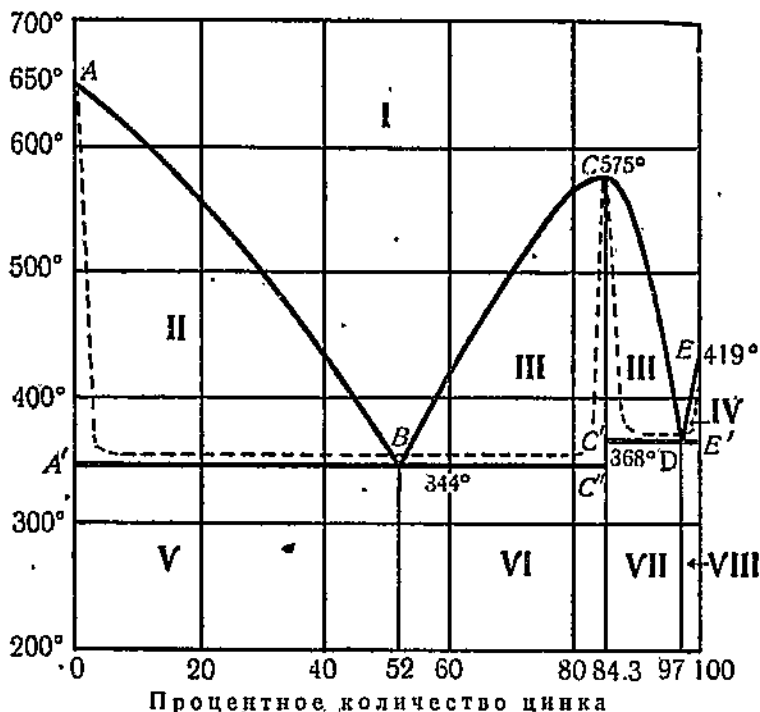


Рис. 22.

сунке мы видим непрерывную кривую с максимумом в *C*. Если бы это соединение плавилось без разложения, то кривые *BC* и *CD* представляли бы две независимые кривые точек затвердевания или растворимости, пересекающиеся друг друга под острым углом в *C*, подобно тому как кривые *AB* и *BC* пересекаются в эвтектической точке. Почему же обе кривые сливаются друг с другом и образуют непрерывную кривую с максимумом в *C*, причем касательная к этой точке параллельна оси состава? Причина этого заключается в следующем: данное соединение при плавлении отчасти разлагается, так что прибавление небольшого количества одного из входящих в его состав металлов не является прибавлением нового вещества, а лишь дополняет количество этого металла, уже находящегося в расплавленной массе после разложения. Действительно, ширина тупой вер-

шины может служить указанием степени разложения при плавлении. Таким образом, гидраты, указанные на рис. 9, в расплавленном состоянии должны сильно разлагаться.

Кривая начала плавления состоит из двух эвтектических линий $A'S$, CE' и трех точек A , E , C , которые соответствуют чистым металлам и соединению $MgZn_2$. Если мы возьмем твердое вещество состава $MgZn_2$, то точка начала плавления C гораздо выше такой же точки всякого другого состава. Поэтому определение температур начала плавления ряда сплавов различного состава имеет большое значение, так как по внезапному повышению температуры плавления при приближении к определенному составу можно судить о наличии определенного соединения. Разумеется, чтобы можно было наблюдать это явление (например, в трубке для определения точки плавления, которая употребляется в органической химии), плавление должно продолжаться некоторое время; поэтому наблюдаемые температуры не лежат точно на линиях и точках кривой начала плавления, а приблизительно так, как указано пунктирными линиями диаграммы.

Эти примеры дают общий характер диаграмм бинарных сплавов, для которых условия сравнительно просты. Диаграммы могут принять сложный характер: в случае частичной смешиваемости жидких и твердых растворов; в присутствии различных соединений, входящих в состав сплавов металлов; вследствие неустойчивости некоторых растворов или соединений выше или ниже определенной температуры; вследствие существования металлов более чем в одной модификации и пр. Так, диаграммы важнейших сплавов олова и меди (обыкновенных бронз) и еще более важных сплавов железа и угля (различных сортов железа и стали) чрезвычайно сложны; они требуют специального исследования и изучения.

Относительно некоторых сортов бронзы и стали следует отметить одно обстоятельство: они могут закаливаться, т.е. их физические и механические свойства могут сильно изменяться сообразно с тем, как они охлаждаются после нагревания до высоких температур — медленно или быстро. Если между обыкновенной и высокой температурой, до которой был нагрет сплав, существует переходная температура, выше которой устойчиво одно состояние сплава, а ниже нее — другое, то при медленном и быстром охлаждении сплава происходят два различных явления: в случае медленного охлаждения, при прохождении через температуру перехода имеется достаточно времени для того, чтобы совершилось превращение, и сплав достигает обыкновенной температуры в устойчивом состоянии; при внезапном же охлаждении сплава переход через переходную температуру совершается так быстро, что превращение не происходит; сплав достигает обыкновенной температуры в неустойчивом состоянии, которое теперь практически оказывается стойким и постоянным (метастабильным). Состояние такого охлажденного сплава сходно с состоянием метастабильных стекловидных веществ, указанных на стр. 55. Так, если сталь, содержащую больше 0.85% углерода, нагреть до температуры значительно выше 700° и быстро охладить, то она делается чрезвычайно твердой и хрупкой сравнительно с такой же самой сталью, медленно охлажденной после нагревания до той же температуры. Причина этого заключается в том, что при температурах выше 700° могут суще-

ствовать твердые растворы угля в железе, а при более низких температурах эти растворы неустойчивы, и весь углерод либо соединяется с железом, образуя цементит Fe_3C , либо выделяется в виде графита из сплавов, содержащих приблизительно более 2% углерода. Сталь, закаленная путем охлаждения, все еще удерживает свой углерод по большей части в метастабильном состоянии твердого раствора. Мягкая, отпущенная сталь содержит свой углерод в виде карбида. Отпускание закаленной стали состоит в нагревании ее до температур между 200° и 300° . При этих температурах переход стали из твердого метастабильного состояния в мягкое устойчивое состояние совершается таким образом, что легко регулировать степень превращения и довести твердость до любой желаемой степени.

C. H. Desch, *Metallography* (London, 1910).

G. H. Gulliver, *Metallic Alloys* (London 1908).

ГЛАВА ДВЕНАДЦАТАЯ.

ГИДРАТЫ.

Гидратные соли представляют много интересного с точки зрения правила фаз. Здесь компонентами являются безводная соль и вода; число образуемых ими фаз может быть очень велико, так как каждый твердый гидрат представляет фазу, отличную от других. Возьмем в виде первого примера сернонатриевую соль в форме десятиводной соли $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и безводную соль Na_2SO_4 . Кривые растворимости этих твердых веществ были уже рассмотрены на стр. 44, причем концентрации отнесены к двум компонентам — к безводной соли и воде. Обе кривые растворимости пересекаются при 33° , т.-е. оба твердые вещества при этой температуре находятся в равновесии с одним и тем же раствором. Таким образом, согласно указанному уже правилу, они должны находиться в равновесии друг с другом, т.-е. 33° есть температура перехода десятиводной фазы в безводную фазу. Это можно подтвердить непосредственно, путем нагревания одной только десятиводной соли. При 33° она плавится, но плавление неполное, ибо, кроме жидкой фазы, образуется новая твердая фаза — безводная соль. Поэтому при 33° мы имеем четыре фазы: десятиводную соль, безводную соль, насыщенный раствор и пары воды — все в равновесии. Таким образом, эта точка является четверной точкой, и так как эта система состоит из двух компонентов и четырех фаз, то она инвариантна. Следовательно, если мы изменим температуру, давление пара или концентрацию раствора, то нарушится равновесие. Если изменение является лишь незначительным и временным, то равновесие восстановится; если же изменение продолжительно, то некоторые фазы исчезнут.

Известно много примеров, подобных вышеприведенному. Теоретически важным случаем представляется тот, когда один гидрат теряет воду, образуя раствор и низший гидрат или безводную соль. Когда это происходит, мы имеем определенную температуру перехода одного гидрата в другой: высший гидрат, т.-е. гидрат с большим количеством кристаллизационной воды, существует ниже переходной температуры, а низший гидрат — выше этой точки.

Иногда гидрат плавится при нагревании, не выделяя новой твердой фазы. Такого рода примером может служить обыкновенный желтый гидрат хлорного железа $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, о котором было уже упомянуто на стр. 61. Этот гидрат при нагревании плавится целиком при 37° , причем жидкость имеет тот же состав, что и твердое вещество. Следовательно, мы имеем дело с точкой плавления в обычном смысле, причем

существуют вместе три фазы — твердая, жидкая и парообразная; но, как и в случае соединения, образуемого магнием и цинком (стр. 111), здесь плавление сопровождается частичным разложением, как это доказывает плоский максимум кривой. Если бы эта система состояла из одного только компонента, то число фаз при точке плавления превышало бы число компонентов на 2, и система была бы инвариантна. Но число компонентов равно 2, и число фаз при точке плавления превышает число компонентов лишь на 1, так что эта система, согласно правилу фаз, моновариантна. Это значит, что при равновесии твердой, жидкой и парообразной фаз мы не связаны с абсолютно определенными величинами температуры, давления и концентрации: мы можем менять любое из этих условий в известных пределах, причем изменение одного из них сопровождается одновременным изменением двух других факторов. Например, мы можем изменить концентрацию жидкости, прибавив к ней того или другого компонента. Подобное изменение состава жидкой фазы вызовет определенное изменение как температуры равновесия, так и давления пара. С другой стороны, если мы изменим температуру, то увидим, что давление пара и концентрация жидкой фазы подвергнутся соответствующим изменениям.

Кривые температуры и концентрации для гидратов хлорного железа представлены на рис. 23. На этой диаграмме давление не рассматривается, и кривые выражают равновесие только между твердой и жидкой фазами. Линия, находящаяся с левой стороны, представляет температуры, при которых лед находится в равновесии с растворами хлорного железа различных концентраций; коротко говоря, она представляет

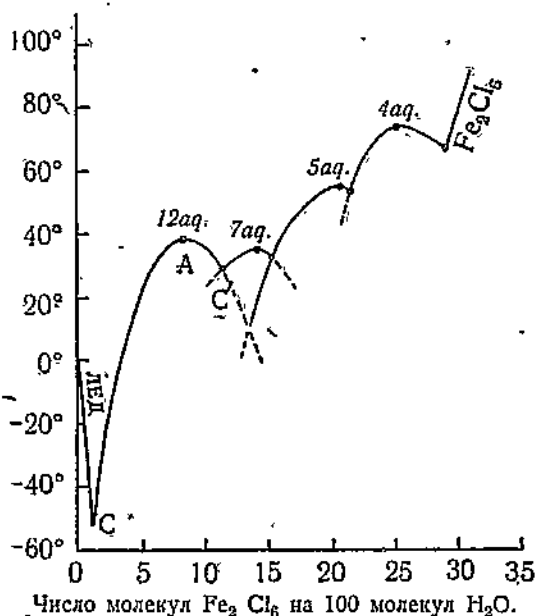


Рис. 23.

являет кривую точек замерзания растворов хлорного железа (ср. стр. 61). Кривая SAC выражает равновесие твердой двенадцативодной соли с раствором хлорного железа; она является кривой растворимости двенадцативодной соли. Точка C , где она пересекает кривую льда, представляет криогидратную точку и лежит при -55° . При температуре 37° жидкость, с которой двенадцативодная соль находится в равновесии, имеет тот же состав, что и сама двенадцативодная соль. Поэтому эту температуру можно назвать точкой плавления двенадцативодной соли; она представляет максимальную температуру, при которой гидрат может существовать либо сам по себе, либо в соприкосновении с любым раствором хлорного железа. Прибавление воды или хлорного железа к жидкости вызовет

понижение температуры, и при этом двенадцативодная соль выделится из раствора.

Если проследить кривую двенадцативодной соли до больших концентраций, то мы найдем, что другой гидрат может появиться в точке C' , которая соответствует приблизительно 27° . Легко видеть, что эта точка сходна с криогидратной точкой C , так как она является четверной точкой, причем четыре фазы представлены двенадцативодной солью, новой семиводной солью $Fe_2Cl_6 \cdot 7H_2O$, насыщенным раствором и паром воды. Единственная разница между этим равновесием и равновесием при криогидратной точке та, что обе твердые фазы представляют гидраты, между тем как при криогидратной точке одна из фаз есть лед. Точка C' соответствует точке пересечения двух кривых на диаграмме сернонатриевой соли (рис. 5, стр. 44). Это — точка пересечения кривых растворимости двенадцативодной и семиводной соли, и потому она представляет точку перехода этих двух фаз. Исследование кривой семиводной соли показывает, что она имеет тот же характер, что и кривая двенадцативодной соли. Она также достигает максимума, для которого концентрация раствора и температура определяют собой состав и точку плавления гидрата. Эта кривая семиводной соли, в конце концов, пересекает кривую низшего гидрата, и подобные кривые повторяются, пока, наконец, не достигается кривая растворимости безводной соли. Кривая каждого гидрата достигает максимальной температуры, представляющей точку плавления гидрата, и пересекает кривую другого гидрата при температуре, которая является температурой перехода.

В предыдущих примерах мы видели, как можно удалить воду из гидратов, путем повышения температуры, когда в то же самое время получается раствор. Кроме того, во многих случаях можно удалять кристаллизационную воду из гидрата, и при этом совершенно не образуется раствора. Для этого удобнее всего поместить гидрат в эвакуированный эксикатор над таким веществом, как серная кислота или фосфорный ангидрид. При обыкновенной температуре гидрат имеет малое, но в большинстве случаев измеримое давление пара (воды)¹⁾. Если давление паров воды в пространстве над гидратом ниже этой величины, то гидрат теряет воду и превращается в низший гидрат или в безводную соль. В эвакуированном эксикаторе с фосфорным ангидридом давление паров воды практически равно нулю, так что обезвоживание гидрата происходит непре-

¹⁾ Ввиду малой величины давления пара большинства гидратов, для определения его пользуются особым прибором, так называемым дифференциальным термистром. Он состоит из достаточно длинной U-образной трубки, соединяющей две небольшие колбочки. Трубка содержит какую-нибудь тяжелую жидкость с очень малым давлением пара и нерастворяющую пары воды, например, бромистый нафталин, — она заменяет ртуть обычных барометров. В одну из колбочек помещают испытуемое вещество, в другую — какое-нибудь вещество с известным заранее малым давлением пара. Весь прибор тщательно эвакуируют и запаивают. Его помещают в термостат — большой сосуд с постоянной температурой — и, когда установится равновесие, производят отсчет по разнице уровней жидкости в обоих коленах U-образной трубки. Для правильного определения необходимо вводить испытуемый гидрат не только в форме исходной фазы, но также и в виде его конечной фазы, образующейся из первой при ее обезвоживании (ср. конец этой главы).

рывно. Например, серномедная соль в виде пентагидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при этих условиях постепенно теряет воду и превращается в зеленовато-белый моногидрат $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При обыкновенной температуре давление пара этого гидрата так невелико, что в эксикаторе он остается без изменения.

При этом способе обезвоживания гидрата мы имеем лишь три сосуществующих фазы: высший гидрат, низший гидрат и пары воды. Жидкая фаза совершенно отсутствует. Система состоит из двух компонентов — из безводной соли и воды, так что число фаз превышает число компонентов лишь на единицу. Поэтому эта система моновариантна, т.е. мы можем изменить одно из условий, не нарушая равновесия, причем другие условия претерпевают одновременно соответствующие изменения. Следует отметить, что в данном случае условие концентрации, практически отсутствует, так как нет фазы, в которой концентрация менялась бы непрерывно, как в растворе.

Схему перехода одного гидрата в другой при постоянной температуре можно видеть на прилагаемой диаграмме (рис. 24), которая изображает обезвоживание пентаводной серномедной соли при 50° . Обезвоживание совершается не в одной стадии, путем перехода пентаводной соли в безводную, а в трех стадиях с образованием двух промежуточных гидратов. Каждый из этих гидратов имеет свое собственное давление пара, представляющее минимальное давление паров воды, с которыми гидрат может оставаться в равновесии при данной температуре; в тех условиях, когда два

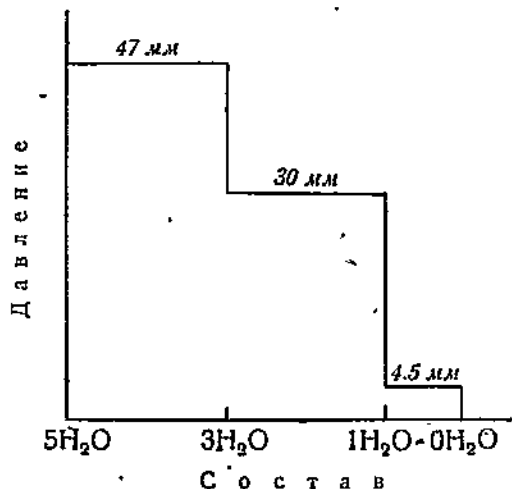


Рис. 24.

гидрата сосуществуют, наблюдаемое давление пара представляет давление пара высшего гидрата. Давления отложены на вертикальной оси, а состав, выраженный в молекулах, на горизонтальной оси. Пока молекула серномедной соли не лишится двух молекул воды, давление пара остается постоянным при 47 мм, после чего следует внезапное падение до 30 мм. Первая из этих величин есть давление пентаводной соли, а вторая — давление трехводной соли, образующейся в первой стадии обезвоживания. Эта величина давления не меняется, пока не выделятся еще две новые молекулы воды, и тогда она быстро опускается до 4.5 мм; это указывает на то, что трехводная соль целиком превратилась в моногидрат с давлением пара в 4.5 мм. Дальнейшее обезвоживание не вызывает уменьшения давления, пока не выделится вся вода; тогда, разумеется, совершенно исчезает давление водяного пара. Этим методом систематического измерения давления пара во время обезвоживания гидрата при постоянной температуре можно пользоваться для установления существования промежуточных гидратов, которые нелегко обнаружить другими способами.

Если бы обезвоживание производилось не при 50° , а при другой температуре, то получилась бы подобная же диаграмма, но все величины давлений для других температур были бы выше или ниже, чем прежде. Так как данная система с тремя фазами моновариантна, то температура и давление могут меняться без нарушения равновесия, но данному изменению одной из этих переменных соответствует определенное изменение другой. Таким образом, каждый гидрат имеет кривую давления пара, сходную с кривой давления пара жидкой воды. Эти кривые представлены на диаграмме температуры и давления (рис. 25) линиями BM , BT , BP , которые соответствуют моногидрату, тригидрату и пентагидрату. Кривая да-

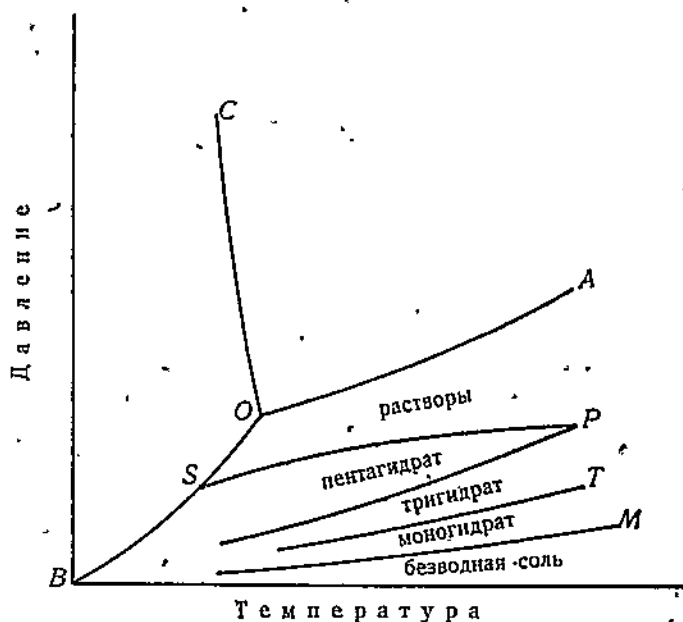


Рис. 25.

вления пара льда представлена линией OB , а кривая давления пара воды — линией OA , причем точка O , где эти кривые пересекаются, представляет точку замерзания или, точнее, тройную точку. Линия SP есть кривая давлений пара растворов, насыщенных пентагидратом при различных температурах. Эта кривая имеет меньшее давление пара, чем кривая чистой воды и, следовательно, пересекает кривую льда при температуре ниже точки замерзания. Так как с повышением температуры растворы становятся более концентрированными, то понижение давления пара делается более заметным, и кривая удаляется от кривой чистой воды (ср. стр. 73). Линия SP есть кривая равновесия трех фаз — пентагидрата, раствора и пара. В точке S , где она пересекает кривую льда, три фазы находятся также в равновесии со льдом, так что S представляет криогидратную точку серно-медной соли. Так как низшие гидраты, повидимому, не существуют в устойчивом равновесии в соприкосновении со льдом или с водным рас-

твором, то эти кривые, вероятно, вовсе не пересекают линий SP или OB , если, конечно, мы не представим себе, что все они встречаются OB в точке B , где, как показано на диаграмме, давление равно нулю.

Если давление пара воды не достигает величины давления пара моногидрата, то серноокислая медь будет оставаться в виде безводной соли. Таким образом, безводная серномедная соль может существовать в соприкосновении с парами воды во всякой точке в области под MB . Если давление пара воды равно давлению пара моногидрата, то эта соль может существовать в присутствии безводной соли и водяных паров в точках, лежащих на кривой MB . Если давление больше давления пара моногидрата, то безводная соль перестает существовать и переходит в моногидрат. Область существования моногидрата находится между линиями MB и TB , указывающими давления, при которых он может сосуществовать с безводной солью и с ближайшим высшим гидратом соответственно. Точно так же TBP есть область тригидрата, причем BP представляет давления, при которых он может сосуществовать с пентагидратом. Область этого высшего гидрата есть BPS . Форма этой области отличается от формы предыдущих областей, так как пентагидратная фаза при определенных давлениях и температурах может сосуществовать со льдом. Если давление паров воды возрастет выше тех величин, которые указываются кривой давления пара PS , то некоторое количество пара может сгуститься и образовать новую фазу, именно раствор. Область существования растворов есть $PSOA$, ограниченная кривыми давления пара насыщенных растворов, льда и чистой жидкой воды. Кривая SP , выражающая давление пара насыщенных растворов, встречает кривую давления пара пентагидрата в точке перехода P (около 106°), в которой пентагидрат превращается в тригидрат и насыщенный раствор.

Диаграмма объясняет свойства гидратных солей, когда они находятся в атмосфере, содержащей обычное количество влаги. Давление пара воды в хорошо вентилируемой лаборатории равно в среднем $8 - 10$ мм при 15° , т. е. атмосфера содержит почти две трети насыщающего количества влаги при этой температуре. Если давление пара гидрата больше этой величины при температуре воздуха, то гидрат теряет воду, т. е. выветривается. Так это происходит, например, с обыкновенной содой, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, которая на воздухе теряет воду в виде пара и образует низший гидрат. С другой стороны, если давление паров воды в атмосфере больше давления пара гидрата, то пары воды могут сгущаться, образуя высший гидрат или раствор. Так, если безводную серномедную соль или один из низших ее гидратов выставить на воздух, то пары воды будут ими медленно поглощаться, и, в конце концов, образуется пентагидрат, так как давление пара всех гидратов серномедной соли ниже давления паров воды, обыкновенно находящихся в атмосфере. Если хлористый кальций или его обыкновенный гидрат $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ выставить на воздух, то он расплывается, т. е. образует жидкую фазу. Для этого вещества давление паров гидрата и насыщенного раствора доходят лишь до 2 или 3 мм при обыкновенной температуре; и та, и другая величина ниже давления паров воды, находящихся обыкновенно в атмосфере. В результате образуется раствор, который становится все более и более разбавленным благодаря поглощению паров воды; процесс заканчивается, когда давление

пара раствора делается равным давлению паров воды в атмосфере. Все расплывающиеся вещества сильно растворимы в воде. Эта большая растворимость является существенной, так как иначе раствор не мог бы быть настолько концентрированным, чтобы иметь более низкое давление пара, чем приблизительно $\frac{2}{3}$ давления паров воды при той же температуре, т.-е. более низкое, чем действительное давление паров воды в окружающей среде.

Следует заметить, что существует значительная разница между „давлением пара“ гидрата и давлением пара вещества, которое испаряется в целом виде, т.-е. когда получается система, в которой состав пара и твердого вещества или жидкой фазы один и тот же. С другой стороны, существует также разница между „давлением пара“ гидрата и давлением пара раствора нелетучего вещества, так как состав раствора может меняться, а состав гидрата постоянен. В случае одного только вещества (одного компонента) или в случае раствора (двух компонентов), если давление пара в окружающей среде поднимется выше величины давления пара данной системы, то пар сгустится, и, во втором случае, состав раствора изменится. В случае гидрата давление паров воды над ним может подняться выше величины давления пара этого гидрата без всякого изменения. Разница между гидратом и простым веществом состоит в том, что при одном и том же числе фаз мы в первом случае имеем одним компонентом больше, и потому больше одной степени свободы — свободы изменять давление при постоянной температуре. Между твердым гидратом и раствором этого же вещества существует следующая разница: хотя число фаз и компонентов в обоих случаях одно и то же, но состав обеих фаз в случае гидрата постоянен, так что может меняться лишь давление при постоянной температуре; в случае же раствора, если поддерживать постоянное давление паров воды немного выше давления пара первоначального раствора, то состав раствора приходит в соответствие с новой величиной давления пара, т.-е. происходит следующее: раствор становится более разбавленным, и давление пара увеличивается до тех пор, пока оно не будет соответствовать новому давлению водяных паров, или пока не исчезнет совершенно парообразная фаза путем конденсации. Таким образом, и здесь давление может меняться при постоянной температуре, но эта перемена всегда сопровождается изменением состава жидкой фазы.

Если давление водяного пара над гидратом возрастет сильно, выше величины давления пара гидрата, то может образоваться высший гидрат или раствор; в этом случае появляется новая фаза, и одна степень свободы исчезает, т.-е. при постоянной температуре давление не может уже меняться. С другой стороны, если понизить давление ниже величины давления пара, то гидрат выделит воду и превратится в безводную соль или в низший гидрат. Здесь также появляется новая фаза, и постоянной температуре соответствует постоянное давление. Поэтому характерное давление пара гидрата представляет не всякое давление водяного пара, с которым он может находиться в равновесии, а то давление, с которым он находится в равновесии в присутствии его ближайшего низшего гидрата (или безводной соли, в случае гидрата с наименьшим количеством гидратной воды). При двух компонентах давление пара может быть постоянным при постоянной температуре только в том случае,

если кроме пара, имеются две фазы¹⁾. Так, на рис. 25 BP есть кривая „давления пара“ пентагидрата, BT — тригидрата и т. д., причем SP и все линии ниже ее представляют величины давления пара при соприкосновении двух фаз, кроме паробразной (моновариантные системы).

На стр. 94—95 было установлено, что наименее устойчивая форма вещества при данной температуре имеет всегда наибольшее давление пара. Следует помнить, что это положение приложимо лишь к системам, состоящим из одного компонента, т.-е. к веществам, которые испаряются, как одно целое, а не к системам, состоящим из двух компонентов, подобно гидратам нелетучих солей, которые выделяют пары лишь одного из компонентов. При одной и той же температуре давление пара устойчивого гидрата может быть больше давления пара неустойчивого гидрата. Так, в примере сернонатриевой соли при 15° „давление пара“ неустойчивого гептагидрата меньше „давления пара“ устойчивого декагидрата при той же температуре. В данном случае каждый гидрат находится в соприкосновении как с безводной солью, так и с парами воды. Если гидраты соприкасаются со своими насыщенными растворами, то давление пара неустойчивой системы всегда меньше давления пара устойчивой системы, так как эти давления являются давлениями паров растворов, и более концентрированный раствор, находящийся в равновесии с неустойчивой более растворимой формой (ср. рис. 5), имеет всегда более низкое давление пара.

¹⁾ $P=3, C=2, F=0$. Н. III.

ГЛАВА ТРИНАДЦАТАЯ.

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ.

Химическое превращение почти всегда сопровождается тепловым эффектом, который обыкновенно состоит в том, что во время хода реакции выделяется теплота. Энергичные реакции сопровождаются выделением значительного количества теплоты; при слабых же реакциях обыкновенно выделение теплоты сравнительно невелико, а в некоторых случаях происходит даже поглощение теплоты. В особых случаях может не быть ни выделения, ни поглощения теплоты, такого рода случаи наблюдаются при взаимном превращении оптических изомеров.

На основании того факта, что сила химической реакции часто идет рука об руку с выделением теплоты, одно время думали, что измерение количества выделившейся теплоты при данной реакции равносильно измерению химического сродства веществ, участвующих в реакции; но в последнее время эта точка зрения оставлена, благодаря трудности согласовать ее с фактами и общему успеху наших теоретических сведений в этой области. Если бы выделение теплоты мы приняли за точную меру химического сродства, то мы встретили бы большое затруднение при решении вопроса о том, почему некоторые реакции совершаются с поглощением теплоты, так как это соответствовало бы отрицательному химическому сродству; в таких случаях не было бы основания, в силу которого реакция вообще должна была бы совершаться. Произвольно вводя в расчет теплоту сопровождающих химическую реакцию физических изменений, нашли возможным объяснить исключения; но эти объяснения во многих случаях делались с такой натяжкой, что пришли к необходимости отвергнуть совершенно самое правило, как точный закон, и довольствоваться признанием общего параллелизма между количеством выделяющейся при реакции теплоты и легкостью, с которой она совершается.

Тепловой эффект, сопровождающий химическое превращение, при обыкновенных условиях является вполне определенным и легко поддается точному измерению. При растворении одного грамма цинка в серной кислоте всегда происходит выделение одного и того же количества теплоты, если условия химической реакции одинаковы. При различных условиях меняется и термический эффект. Поэтому необходимо на первом плане соблюдать условие, чтобы в каждом случае совершалась одинаковая химическая реакция. Действие цинка на серную кислоту бывает различно, сообразно с тем, имеем ли мы концентрированную или разбавлен-

ную кислоту. В первом случае главными продуктами реакции являются серноцинковая соль, сернистый водород и двуокись серы, а во втором — серноцинковая соль и водород. Эти химические реакции существенно отличаются друг от друга, и данному количеству растворенного цинка при этих реакциях соответствуют различные количества выделившейся теплоты. Но даже в том случае, если мы примем меры к тому, чтобы продукты реакции состояли лишь из серноцинковой соли и водорода, все-таки будет разница в выделении теплоты, если степень разбавления серной кислоты в обоих случаях различна. Впрочем, здесь разница будет незначительна, и в большинстве случаев ею можно пренебречь. С другой стороны, разница в температуре, при которой совершается реакция, может вызвать разницу в выделении теплоты; но и в этом случае эта разница сравнительно незначительна и при малых изменениях температуры ею можно пренебречь. Наконец, если цинк и серная кислота составляют часть вольтовой цепи, как в элементе Даниэля или Грове, то выделение теплоты совершенно иное, чем в том случае, когда химическая реакция не сопровождается получением электрического тока.

Легко понять эти явления с точки зрения закона сохранения энергии. При данных условиях каждое вещество обладает определенным количеством внутренней энергии, так что, если мы имеем дело с некоторой системой веществ, то с этой системой связано определенное количество энергии, пока она остается без изменения. Если же она превратится в другую группу веществ, то каждое из последних будет иметь свою собственную внутреннюю энергию, и новая система в общем будет обладать иным количеством энергии, чем первоначальная система. Предположим, что вторая система обладает меньшей энергией, чем первая. В силу закона сохранения энергии понятно, что разность энергии между двумя системами не может исчезнуть, но должна превратиться в какой-нибудь другой вид энергии. Разность энергии между двумя системами обыкновенно проявляется в виде теплоты, и в нашем примере теплота, выделяющаяся при растворении цинка в разбавленной серной кислоте, является мерой разности внутренней энергии, с одной стороны цинка и разбавленной серной кислоты, а с другой — водорода и разбавленного раствора серноцинковой соли. Если вместо смеси серной кислоты и воды взять чистую серную кислоту, то вторая система будет состоять из двуокиси серы и серноцинковой соли, по большей части, в твердом безводном виде; эта система обладает совершенно иным количеством внутренней энергии, чем водород и разбавленный водный раствор серноцинковой соли, так что разности энергии (и, следовательно, выделившаяся теплота) значительно отличаются в этих двух случаях. Когда цинк и серная кислота образуют часть гальванического элемента, то начальная и конечная система те же, что и в вышеуказанном случае, так что мы имеем такую же разность энергии, как прежде; но теперь не вся энергия переходит в теплоту, так как некоторая часть ее превращается в электрическую энергию, которая принимает форму электрического тока, идущего вне системы. Вследствие этого, при растворении цинка в этом случае выделяется гораздо меньше теплоты, чем тогда, когда не развивается электрического тока.

Рассматривая тепловые эффекты при различных условиях, мы находим, что внутренняя энергия системы не одна и та же при двух различных

температурах; в самом деле, если мы пожелаем поднять температуру, то мы должны доставить системе энергию в виде теплоты, при чем количество сообщаемой теплоты зависит от теплоемкости веществ, составляющих данную систему. Поэтому при превращении одной системы в другую при различных температурах выделяется неодинаковое количество теплоты, ибо теплоемкости обеих систем вообще будут различны. Если мы разбавим раствор серной кислоты или серноцинковой соли, то найдем, что этот процесс сопровождается изменением температуры, и так как эта теплота разбавления обыкновенно неодинакова для двух веществ, то полный термический эффект зависит от концентрации взятых растворов.

На основании закона сохранения энергии мы находим, однако, что, если мы в двух случаях имеем при химическом превращении одну и ту же начальную и одну и ту же конечную систему, то всегда будет получаться одинаковый термический эффект; при этом все равно, как мы будем переходить от одной системы к другой, если только в данном превращении, кроме теплоты, не участвует другая форма энергии. Гесс, который первый наблюдал это экспериментальным путем, дает следующий числовой пример. В одном опыте чистая серная кислота была нейтрализована разбавленным водным раствором аммиака; в других опытах до нейтрализации он сначала разбавлял ее различными количествами воды и при этом в каждом случае отмечал теплоты разбавления и нейтрализации. Эти опыты дали следующие результаты:

Молекулы воды	Теплота разбавления	Теплота нейтрализации	Сумма
0	0	595.8	595.8
1	77.8	518.9	596.7
2	116.7	480.5	597.2
5	155.6	446.2	601.8

Первый столбец указывает число молекул воды, прибавленных к одной молекуле серной кислоты; во втором столбце помещены количества единиц теплоты, выделившихся при прибавлении воды, а в третьем — количества единиц теплоты, выделившихся при нейтрализации образовавшегося раствора разбавленным аммиаком. Мы видим, что сумма обоих тепловых эффектов в этих четырех случаях почти одинакова, так как в каждом из них исходными веществами служат чистая серная кислота и разбавленный аммиак, а продуктом является разбавленный сернокислый аммоний.

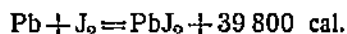
Этим постоянством общего количества выделяющейся теплоты часто пользуются в термохимии для косвенного определения тепловых эффектов, которые трудно поддаются прямому измерению. Например, желтый фосфор, как известно, при превращении в красный выделяет значительное количество теплоты, но непосредственное определение этого количества является затруднительным. Косвенным же путем можно выполнить это определение весьма легко. Фавр нашел, что при окислении одного грамм-атома желтого фосфора в водный раствор фосфорной кислоты, с помощью хлорноватистой кислоты, выделяется 2 386 единиц теплоты. Грамм-атом красного фосфора в подобных же условиях дает 2 113 единиц теплоты. Если бы грамм-атом желтого фосфора мы сперва превратили в красный фосфор; а затем последний окислили в фосфорную кислоту, то общий тепловой эффект составлял бы 2 386 единиц теплоты, так как сумма должна

быть равна теплоте, выделяющейся при прямом окислении. Но вторая часть реакции, именно окисление красного фосфора, дает 2113 единиц, так что первая стадия реакции, именно превращение желтого фосфора в красный, должна дать $2\,386 - 2\,113 = 273$ тепловых единицы.

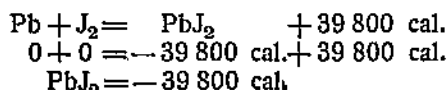
У нас нет способов определения количества внутренней энергии в каком-либо веществе; мы можем лишь измерять разность между внутренними энергиями известных веществ или систем веществ. Если бы все вещества были способны превращаться друг в друга, прямо или косвенно, то мы могли бы принять одно вещество за образец и отнести к нему числовые значения всех внутренних энергий и установить количество энергии данного вещества по сравнению со взятым образцом. Но химические вещества неспособны превращаться друг в друга без ограничения. В частности, элементы не могут быть превращены друг в друга при помощи тех средств, которыми мы располагаем. Поэтому мы не в состоянии сравнивать друг с другом внутренние энергии элементов, но для целей вычисления мы можем приписать им любую произвольную величину. Удобнее всего принять внутреннюю энергию всех элементов равной нулю, и все другие внутренние энергии относить к этой величине¹⁾. Если в уравнении



мы обозначим обычными химическими символами элементов и соединений как количества внутренней энергии в веществах, так и количества самих веществ, то данное уравнение не будет выражать собой полного равновесия: при превращении свинца и йода в иодистый свинец на каждый грамм-атом свинца выделяется 39 800 cal., так что наше уравнение будет представлять собой точное уравнение энергии, если мы напомним его в виде



Внутренняя энергия грамм-молекулы иодистого свинца меньше суммы внутренних энергий образующих его атомов на 39 800 cal.; поэтому она равна — 39 800 cal., ибо сумма внутренних энергий элементов равна нулю. Действительно, если мы напомним количество энергии, связанное с различными веществами, входящими в уравнение, то получим равенства:

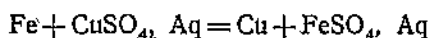


Теплота, выделяющаяся при образовании иодистого свинца или какого-либо другого вещества из его элементов, называется теплотой образования данного вещества; из вышеприведенного примера мы видим, что эта теплота должна быть равна внутренней энергии вещества с

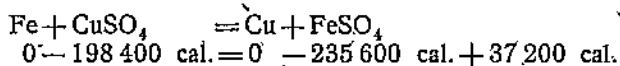
¹⁾ Исследование радиоактивных элементов — радия, тория и др., а также их emanаций, показывает, что происходит непрерывный процесс распада их атомов. Однако, этот процесс распада совершенно иного порядка, чем обычные химические реакции: теплота, выделяющаяся при этом превращении материи, в несколько миллионов раз больше, чем теплота самой энергичной химической реакции, какая только известна в настоящее время. Такого рода процессы, происходящие совершенно вне нашего контроля, не будут приниматься во внимание в этой главе.

обратным знаком. Сумма энергий в левой части уравнения всегда равна нулю, ибо она представляет внутреннюю энергию одних только элементов; поэтому и сумма энергий в правой части также должна быть равна нулю, а внутренняя энергия соединения, следовательно, должна равняться теплоте его образования с обратным знаком. Теплоты образования соединений из их элементов являются весьма важными для термохимических вычислений, и их практическое применение состоит в следующем. Если из суммы теплот образования веществ, стоящих в правой части обыкновенного химического уравнения, вычесть сумму теплот образования веществ, стоящих в левой части, то мы получим теплоту, выделяющуюся или поглощающуюся во время реакции. Если разность имеет положительный знак, то теплота выделяется, а если отрицательный знак, то теплота поглощается. Если мы переменим знаки теплот образования, т.е. если мы напишем значения внутренних энергий и вычтем сумму правой части из суммы левой части, то придем к тому же результату.

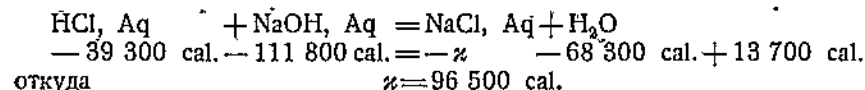
В виде примера мы можем привести реакцию вытеснения меди из сернокислой меди металлическим железом, происходящую по следующему уравнению:



где Aq указывает, что вещество, при формуле которого приписано это сокращенное слово (аqua), имеется в водном растворе. Теплота образования серномедной соли в растворе составляет 198 400 cal. на грамм-молекулу, а сернокислой закиси железа, при тех же условиях, 235 600 cal. Оба же эти металла, конечно, не имеют теплот образования. Следовательно, если мы вычтем теплоту образования серномедной соли из теплоты образования сернокислого железа, то получим теплоту рассматриваемой реакции, именно 37 200 cal. Подставив в уравнение значения внутренних энергий, получим



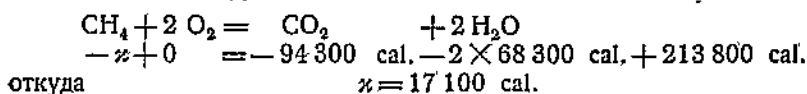
Зная теплоту реакции и теплоты образования всех веществ, участвующих в реакции, кроме одного, мы можем вычислить теплоту образования этого вещества непосредственно из уравнения энергии. Например, теплота нейтрализации хлористоводородной кислоты едким натром в водном растворе равна 13 700 cal., а теплоты образования растворенной соляной кислоты, растворенного едкого натра и жидкой воды соответственно равны 39 300 cal., 111 800 cal. и 68 300 cal. Если мы обозначим через x неизвестную теплоту образования хлористого натрия в водном растворе, то получим следующее уравнение:



Когда элемент, как например сера, существует более чем в одной модификации, необходимо точно установить, какая модификация, по нашему предположению, имеет нулевую внутреннюю энергию, так как переход одной модификации в другую всегда сопровождается тепловым эффек-

том. Обыкновенно, для удобства за образец принимается наиболее распространенная или наиболее стойкая модификация. Теплоты образования соединений серы относят вообще к ромбической сере, а теплоты образования соединений фосфора к желтому фосфору.

В случае углеродистых соединений на практике мы редко имеем дело прямо с теплотами образования, — обыкновенно мы оперируем с теплотами горения, благодаря их практической важности, а также той легкости, с которой они могут быть определены. Однако, теплоту образования легко вычислить из теплоты горения. Например, мы находим, что теплота горения метана равна 213 800 cal., причем продуктами горения являются двуокись углерода и вода. Далее, теплота образования двуокиси углерода из углерода в виде алмаза равна 94 300 cal., а теплота образования воды 68 300 cal. Поэтому для теплоты образования метана мы имеем следующее уравнение:



Из этого мы видим, что при горении метана выделяется меньше теплоты, чем мы должны были бы получить, сжигая то же самое количество углерода и водорода в виде свободных элементов; и это справедливо для большинства углеродистых соединений. Разница между теплотой горения углеводорода и теплотой горения составляющих его углерода и водорода обыкновенно не очень велика. Так, теплота горения углерода и водорода в амиле, C_5H_{10} , должна была бы быть $5 \times 94\,300 \text{ cal.} + 5 \times 68\,300 \text{ cal.} = 813\,000 \text{ cal.}$ Путем прямого исследования найдено, что теплота горения паров амилен равна 807 600 cal. Это число лишь незначительно отличается от предыдущего.

Когда углеродистое соединение содержит и кислород и водород, его теплоту горения можно вычислить в первом приближении посредством „правила Вельтера“. По этому правилу, из молекулярной формулы вычитается кислород с таким количеством водорода, которого как раз достаточно для превращения его в воду; тогда теплота горения углерода и водорода оставшейся части даст приближенную величину теплоты горения всего соединения. В виде примера мы можем взять пропионовую кислоту, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$, теплота горения которой найдена путем прямого исследования равной 386 500 cal. Если вычесть $2\text{H}_2\text{O}$ из молекулярной формулы кислоты, то получим остаток C_3H_4 , элементы которого имеют теплоту горения:

$$3 \times 94\,300 \text{ cal.} + 68\,300 \text{ cal.} = 351\,200 \text{ cal.}$$

Ясно, что такое приближение далеко не точно; ошибка в этом случае составляет около 10%. Обыкновенно, лучший результат можно получить, вычитая кислород с соответствующим количеством не водорода, а углерода, и затем вычисляя теплоту горения элементов остатка. В указанном выше примере мы вычитаем CO_2 из формулы $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ и в остатке получаем C_2H_6 . Этот остаток дает теплоту горения $2 \times 94\,300 \text{ cal.} + 3 \times 68\,300 \text{ cal.} = 393\,500 \text{ cal.}$, что представляет гораздо лучшее приближение к экспериментальной величине. В качестве другого примера двух способов вы-

числения можно взять тростниковый сахар, $C_{12}H_{22}O_{11}$. По правилу Вельтера, вычтя $11 H_2O$ из молекулы, получим для остатка C_{12} теплоту горения $12 \times 94\,300 = 1\,131\,600$ cal. По другому методу мы вычитаем $5.5 CO_2$, что отвечает 11 атомам кислорода, и получаем остаток $6.5 C$ и $11 H_2$. Теплота горения этих количеств элементов равна $6.5 \times 94\,300 + 11 \times 68\,300 = 1\,364\,200$ cal. Экспериментально найденная величина равна $1\,354\,000$ cal., что гораздо ближе ко второй вычисленной величине, чем к первой.

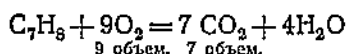
Теплота горения некоторых углеводородов больше, чем теплота горения содержащихся в них углерода и водорода. Например, теплота горения ацетиленов равна $310\,000$ cal.; теплота же горения двух атомов углерода и двух атомов водорода, содержащихся в его молекуле, равна $2 \times 94\,300$ cal. $+ 68\,300$ cal. $= 256\,900$ cal. Это соответствует теплоте образования — $53\,100$ cal., т. е. это количество теплоты поглощается при образовании ацетилена из входящих в его состав элементов. Следовательно, мы здесь имеем пример эндотермического соединения, образующегося из элементов с поглощением теплоты, в противоположность соединениям экзотермическим, образующимся из элементов с выделением теплоты. Другие обычные примеры эндотермических соединений представляют сернистый углерод, при образовании которого поглощается теплота в $28\,700$ cal., и газообразная иодистоводородная кислота, образующаяся с поглощением теплоты в $6\,100$ cal. Такие эндотермические соединения, как только что названные, сравнительно неустойчивы и при разложении выделяют теплоту. Например, газообразная иодистоводородная кислота разлагается при умеренном нагревании; сернистый углерод можно разложить на элементы механическим толчком; углерод и водород могут быть регенерированы из ацетилена при пропускании электрических искр через этот газ. Азотистоводородная кислота, или азонмид, N_3H , имеет большую отрицательную теплоту образования, что, без сомнения, находится в тесной связи с ее чрезвычайно сильно выраженными взрывчатыми свойствами.

Подобные эндотермические соединения с трудом образуются прямо из своих элементов, если они вообще могут образоваться. При обыкновенных температурах они непосредственно не образуются, но, если соответствующие элементы привести в соприкосновение при очень высокой температуре, то может произойти соединение. Так, сернистый углерод образуется при пропускании паров серы над раскаленным углем. Ацетилен получается, когда углерод и водород приводятся в соприкосновение при очень высокой температуре электрической дуги. Это явление совершенно противоположно тому, которое мы находим для обычных экзотермических соединений, ибо они довольно устойчивы при обыкновенных температурах, но при высоких температурах часто разлагаются.

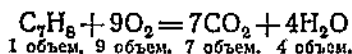
Было уже отмечено, что для термохимических целей необходимо точно указать состояние каждого вещества, участвующего в данной реакции. Это относится не только к химическому, но и к физическому состоянию веществ. Мы должны знать, в каком состоянии находятся вещества — в твердом, жидком или газообразном, или, если они находятся в растворенном состоянии, то в каком растворителе, и каково их разбавление. Это необходимо, так как изменение физического состояния сопровождается тепловым эффектом, что следует принять в расчет при термохимических исследованиях. Жидкая сера, соединяясь с кислородом и

образуя двуокись серы, не выделяет того же самого количества теплоты, как ромбическая сера: последняя при плавлении поглощает около 300 cal., которые поэтому следует прибавить к теплоте горения ромбической серы. Поправка на разницу между твердым и жидким состояниями часто невелика и никогда не превышает 5 000 cal. Если вещество находится в парообразном состоянии, то к термохимическим данным для жидкости следует прибавить теплоту парообразования. Эта поправка часто является значительной, превышая приблизительно в двадцать пять раз число градусов, отвечающее точке кипения данного вещества по абсолютной шкале (правило Траутона). Так, поправка для воды, по этому правилу, будет равна $25 \times 373 = 9\,325$ cal., а действительная теплота испарения при 100° равна 9 700 cal. Теплота образования жидкой воды при обыкновенной температуре из кислорода и водорода равна 68 300 cal.; этим числом мы пользовались везде при вышеуказанных вычислениях. При 10° теплота образования жидкой воды несколько меньше, именно 67 600 cal. Если мы желаем найти теплоту образования газообразной воды при 100° , то должны вычесть теплоту испарения жидкости, именно 9 700 cal.; таким образом получим 57 900 cal. — теплоту образования паров воды.

Есть еще одно обстоятельство, которое следует принять во внимание, когда химическая реакция сопровождается исчезновением или образованием газов, или, вообще, большим изменением объема. Каждая грамм-молекула образующегося газа совершает работу, равную $2T$ cal., ибо, как мы видели (стр. 28), уравнение $pV = RT$ принимает вид $pV = 2T$ для грамм-молекулы, и R имеет величину 2, выраженную в малых калориях. Таким образом, при образовании газа поглощается это количество теплоты. С другой стороны, если исчезает грамм-молекула газа, то при реакции развивается соответствующее количество теплоты. При 27° это количество теплоты на грамм-молекулу равно $2 \times (27 + 273) = 600$ cal., и эта величина одинакова для всех газов. Эта поправка имеет важное значение для углеродистых соединений, которые при обыкновенных условиях сжигаются под атмосферным давлением, причем во время горения значительно увеличивается объем. С другой стороны, на практике термохимическое измерение производится в закрытой „калориметрической бомбе“, и таким образом объем остается постоянным. Если мы рассмотрим горение толуола, например, то будем иметь следующие объемные отношения:



или, если все эти вещества имеются в газообразном состоянии,



Каждый объем в только что приведенных уравнениях есть объем газообразной грамм-молекулы, причем объемом жидких веществ можно пренебречь. Если и толуол и образующаяся при его горении вода находятся в жидком состоянии, то по окончании горения происходит сжатие на два объема. Если все вещества находятся в газообразном состоянии, то происходит расширение на один объем. Если предположить, что горение происходит в калориметрической бомбе при 27° с выделением m кало-

рий, то при горении жидкого толуола при постоянном давлении количество выделившейся теплоты будет равно $m + 1200$ cal. Предположим теперь, что толуол сгорает в парообразном состоянии при 27° таким образом, что через жидкость проходит ток воздуха или кислорода, и струй смеси зажигается, причем пары воды удаляются, не сгущаясь; предположим далее, что теплота испарения толуола и воды при этой температуре соответственно равна t и w ; тогда мы можем вычислить теплоту горения при этих условиях следующим образом. При испарении грамм-молекулы толуола поглощается t тепловых единиц, и это количество теплоты вновь выделяется, когда толуол, как таковой, перестает существовать; таким образом, к теплоте горения этой жидкости мы должны прибавить эту теплоту испарения. Но вода, полученная в предыдущем случае, представляет жидкость, при образовании которой из паров на грамм-молекулу выделяется w тепловых единиц. Если вода остается в газообразном состоянии, то это количество теплоты не выделяется, и из полученной выше теплоты горения теперь мы должны вычесть $4w$. Наконец, происходит еще общее расширение на один объем, так что из теплоты горения при постоянном объеме следует вычесть 600 cal. Поэтому теплота горения при таких условиях равна $m + t - w - 600$ cal.

Прибор, применяемый для определения теплот химической реакции, по существу тот же, что и употребляемый в физике для измерения тепловых эффектов; вообще пользуются, главным образом, водяным калориметром. Химической реакции дают совершиться в сосуде, погруженном в определенное количество воды, имеющей определенную температуру, при этом отмечают изменение температуры, происходящее в этой воде, благодаря химической реакции. Так как вместе с водой калориметра нагревается сам прибор, именно сосуд, термометры, мешалки и пр., то нужно определить его водный эквивалент, т. е. количество воды, имеющее такую же теплоемкость, как прибор; этот эквивалент нужно прибавить к взятому фактически количеству воды. Для определения водного эквивалента нужно сообщить прибору известное количество теплоты и определить происшедшее изменение температуры в воде калориметра.

Главным источником ошибок в таких опытах является обмен теплоты с внешней средой вследствие теплопроводности и излучения. Чтобы уменьшить эту ошибку до минимума, химическую реакцию следует вести возможно быстро, и температура калориметра не должна сильно отличаться от температуры помещения, где производится исследование. Теплопроводность устраняется, если окружить калориметр одним или двумя сосудами: между этими сосудами и калориметром находится воздух, и они соприкасаются друг с другом при помощи дурного проводника теплоты, как, например, пробки, причем число точек соприкосновения по возможности ограничено.

Если калориметр устроен так, что может содержать $1\frac{1}{2}$ литра воды, то теплоемкость прибора сравнительно невелика; пользуясь термометром, который может измерять разность температур до одной тысячной доли градуса, можно получить очень точные результаты при относительно небольшом количестве вещества. Наиболее удобная форма калориметра — цилиндрическая; высота цилиндра в $1\frac{1}{2}$ — 2 раза больше его диаметра, так что во многих случаях для этой цели с успехом служит обыкновен-

ный стакан, причем наружный сосуд состоит из большого стакана с крышкой. Для многих термохимических определений, главным образом, когда приходится иметь дело с растворами, с удобством можно пользоваться пробирками и колбами Дьюара в качестве калориметрических сосудов.

Для дальнейших указаний, касающихся методов и результатов термохимии, читателю можно рекомендовать:

Muir and Wilson, *Elements of Thermal Chemistry*.

Julius Thomsen, *Thermochemistry*.

* М. Бертело. *Практическое руководство по термохимии*.

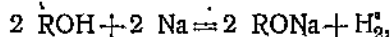
* В. Ф. Лугинин, *Описание различных методов определения теплот горения органических соединений* (1894).

В. Ф. Лугинин и А. Н. Щукарев, *Руководство к калориметрии* (1905).

ГЛАВА ЧЕТЫРНАДЦАТАЯ.

ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В ГОМОЛОГИЧЕСКИХ РЯДАХ.

В гомологических рядах органической химии, например, в ряду насыщенных спиртов, существует близкое сходство членов по химическим свойствам, так что можно указать общие методы приготовления веществ и общие типы реакций, в которые они вступают. Однако, скорость, с которой вещества образуются или подвергаются действию других веществ, может — как это обыкновенно и бывает — меняться в различных случаях; рассматривая следующие друг за другом члены данного ряда, мы замечаем некоторую градацию в химической активности. Например, натрий реагирует со спиртами, образуя алкоголяты и водород по уравнению



но сила реакции весьма различна, в зависимости от того, является ли данный спирт высшим или низшим членом в ряду. С метиловым спиртом CH_3OH и с этиловым $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ реакция идет бурно; с амиловым же спиртом $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ при обыкновенной температуре она совершается медленно.

Соответственно с этой градацией химической активности в данном ряду, мы наблюдаем градацию и в физических свойствах; благодаря той точности, с какой мы вообще можем определить физические свойства, для них легче наблюдать разницы и легче подвести их под общие правила. Сначала мы рассмотрим удельные веса в ряду нормальных первичных насыщенных спиртов, которые указаны в следующей таблице (стр. 133). Величины удельного веса взяты при 0° и отнесены к весу воды при 0° .

Мы видим, что по мере увеличения молекулярного веса спирта увеличивается и его удельный вес. Разница в составе двух последовательных членов — один атом углерода и два атома водорода; этой постоянной разности, CH_2 , соответствует непрерывно уменьшающаяся разность величин удельных весов, по мере перехода к высшим гомологам данного ряда.

Исключение мы наблюдаем для первого члена этого ряда. По аналогии с другими членами мы могли бы ожидать, что метиловый спирт должен иметь значительно более низкий удельный вес, чем этиловый; на самом же деле он обладает более высоким удельным весом, который занимает промежуточное место между удельными весами второго и третьего

		Удельный вес	Разность
Метиловый спирт	$C_1H_3.OH$	0.812	— .006
Этиловый „	$C_2H_5.OH$	0.806	+ .011
Пропиловый „	$C_3H_7.OH$	0.817	+ .006
Бутиловый „	$C_4H_9.OH$	0.823	+ .006
Амиловый „	$C_5H_{11}.OH$	0.829	+ .004
Гексиловый „	$C_6H_{13}.OH$	0.833	+ .003
Гептиловый „	$C_7H_{15}.OH$	0.836	+ .003
Октиловый „	$C_8H_{17}.OH$	0.839	+ .003
Нониловый „	$C_9H_{19}.OH$	0.842	

члена нашего ряда. Исключительные особенности первого члена ряда не ограничиваются этим рядом или этим свойством, — они наблюдаются часто среди органических соединений.

Если вместо удельных весов соединений (т.-е. весов, занимающих единицу объема) мы рассмотрим молекулярные объемы (т.-е. объемы, занимаемые молекулярными весами), то мы обнаружим большую закономерность. Удельный объем V представляет величину, обратную плотности d , а молекулярный объем V есть произведение удельного объема на молекулярный вес, или — молекулярный вес, разделенный на плотность.

Величины удельного объема $v = \frac{1}{d}$ и молекулярного объема $V = \frac{M}{d}$ указаны в следующей таблице:

		M	v	Раз- ность	V	Раз- ность
Метиловый спирт	$C_1H_3.OH$	32	1.231	+ 10	39.4	+ 17.7
Этиловый „	$C_2H_5.OH$	46	1.241	— 17	57.1	+ 16.3
Пропиловый „	$C_3H_7.OH$	60	1.224	— 9	73.4	+ 16.54
Бутиловый „	$C_4H_9.OH$	74	1.215	— 9	89.9	+ 16.2
Амиловый „	$C_5H_{11}.OH$	88	1.206	— 5	106.1	+ 16.5
Гексиловый „	$C_6H_{13}.OH$	102	1.201	— 5	122.5	+ 16.2
Гептиловый „	$C_7H_{15}.OH$	116	1.196	— 4	138.7	+ 16.2
Октиловый „	$C_8H_{17}.OH$	130	1.192	— 4	154.9	+ 16.2
Нониловый „	$C_9H_{19}.OH$	144	1.188		171.1	

Закономерность, проявляемая молекулярными объемами, гораздо больше бросается в глаза, чем закономерность, обнаруживающаяся для удельных объемов или удельных весов. Здесь разность между соседними чле-

нами не уменьшается непрерывно, а остается практически постоянной для всего ряда. Объем, занимаемый молекулярным весом спирта, увеличивается на 16.2 единиц каждый раз при возрастании молекулы спирта на CH_2 . Поэтому величину 16.2 можно рассматривать, как „молекулярный“ объем гомологической разности CH_2 при данных условиях и в этом определенном гомологическом ряду. При других условиях величина CH_2 может меняться и действительно меняется. На объем органических соединений обыкновенно сильно влияет температура; например, коэффициент расширения этилового спирта почти в двадцать раз больше коэффициента расширения воды при обыкновенной температуре. Поэтому важно установить при каких условиях сравнивают объемы различных соединений, в особенности, когда последние принадлежат различным рядам. В вышеуказанных случаях удельные веса были определены при 0° (и по сравнению с водой при 0°). Выбор этой температуры, разумеется, произволен; он не имеет никакого отношения к свойствам самих соединений, но, как мы видели, он, тем не менее, приводит к закономерным результатам.

Изучая очень большое количество жидких веществ, Копп нашел, что если молекулярный объем каждого из них был определен при его собственной точке кипения, то не только сохраняются закономерности в каждом ряду, но одна и та же закономерность оказывается вполне справедливой для всех рядов. Независимо от того, какой гомологический ряд он изучал, Копп нашел, что разность состава CH_2 соответствует постоянной разности в молекулярном объеме, величина которой в избранных им единицах равнялась 22. Следует заметить, что этот объем не абсолютно постоянен, а представляет лишь среднюю величину, причем разности подвержены незначительным колебаниям около средней величины. Эта величина больше той, которая получается при исследовании всех гомологических соединений при одинаковой температуре, ибо, как мы увидим, для высших членов гомологического ряда точки кипения повышаются. Так, молекулярные объемы двух соседних соединений, измеренные при их собственных точках кипения, показывают большую разность, чем в том случае, если измерить их при одинаковой температуре: при этом молекулярный объем соединений с большим молекулярным весом, измеряется при более высокой температуре, чем молекулярный объем вещества с более низким молекулярным весом, поэтому надо принять во внимание тепловое расширение в интервале между этими двумя температурами и прибавить его к той величине, которая получилась бы, если бы оба молекулярных объема были измерены при точке кипения низшего соединения. Кроме этой закономерности, обнаруживаются и другие. Копп нашел, что плотности изомерных соединений (найденные при точках их кипения) равны, и, следовательно, их молекулярные объемы также равны при этих условиях. Например, для соединений, имеющих формулу $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$, он нашел следующие числа:

	Молекуляр. объем
Метиловый эфир валериановой кислоты.	149.2
Этиловый „ масляной „	149.3
Бутиловый „ уксусной „	149.3
Амилловый „ муравьиной „	149.8

Когда измерения производятся при одинаковой температуре, этого постоянства не обнаруживается в том случае, если точки кипения изо-

мерных веществ сильно отличаются друг от друга. Так, если плотности бутиловых спиртов определить при 20° (относя их к воде при 4°), то мы получим для них следующие числа:

		Точка кипения	Плотность
Нормальный первичный	$C_4H_9 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$	117°	0.810
Изомерный первичный	$(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot OH$	107°	0.806
Третичный	$(CH_3)_3C \cdot OH$	83°	0.786

Если определения производить при одной температуре, то спирт с высшей точкой кипения имеет наибольшую плотность, т.-е. наименьший объем. Однако, его более высокая точка кипения обуславливает большее расширение; поэтому, когда определения производятся при точках кипения, увеличение объема, вызванное более высокой температурой, до известной степени компенсирует меньший первоначальный объем при 20°. Выбор точек кипения соединений в качестве температур, при которых должны производиться сравнения, является до известной степени произвольным, хотя он находится в связи со свойствами самих соединений; при этих температурах все вещества имеют одинаковое давление пара, именно давление в 76 см. Оправдание этого выбора мы видим в том факте, что при этих условиях наблюдаются значительные правильности. Другого рода применение результатов объемных определений мы найдем в XIX главе.

Теплота, выделяющаяся при полном сгорании органического соединений (причем углерод превращается в двуокись, а водород в воду), представляет пример свойства, обнаруживающего постоянные разности между соседними членами гомологического ряда, когда сравниваются молекулярные количества.

Следующая таблица содержит теплоты горения грамм-молекулярных весов жирных кислот, выраженные в калориях:

Кислота		Разность
Муравьиная	$C H_2 O_2$ 59 000 cal.	154 300
Уксусная	$C_2 H_4 O_2$ 213 300 „	154 600
Пропионовая	$C_3 H_6 O_2$ 367 900 „	154 800
Масляная	$C_4 H_8 O_2$ 522 700 „	154 000
Валериановая	$C_5 H_{10} O_2$ 676 700 „	154 500
Капроновая	$C_6 H_{12} O_2$ 831 200 „	

Каждой разности CH_2 в составе здесь соответствует разность в молекулярной теплоте горения около 154 300 cal. в среднем. Эта разность оказывается практически одинаковой во всех гомологических рядах. Так, для спиртов мы имеем:

Спирт			Разность
Метиловый	CH_3O	168 500 cal.	156 100
Этиловый	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	324 600 "	156 500
Пропиловый	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$	481 100 "	156 500
Бутиловый	$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$	637 610 "	155 800
Амиловый	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}$	793 400 "	

К числу свойств гомологических рядов относится правильное, в общем, изменение точки кипения. По мере перехода к высшим членам ряда, точка кипения неизменно повышается, но повышение каждый раз на гомологическую разность становится все меньше и меньше, по мере увеличения молекулярного веса. Следующая таблица содержит точки кипения некоторых нормальных насыщенных углеводов. Во втором столбце под t указаны точки кипения при 76 см по стоградусной шкале; под T мы имеем точки кипения по абсолютной шкале, т.-е. $t + 273$

Углеводород	t	t (вычислен.)	T	Разность
C_7H_{16}	100.5	100.8	373.5	25.0
C_8H_{18}	125.5	126.1	398.5	24.0
C_9H_{20}	149.5	149.9	422.5	23.5
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	173.0	172.5	446.0	21.5
$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	194.5	193.8	467.5	20.0
$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	214.5	214.2	487.5	19.5
$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$	234.0	234.3	507.0	18.5
$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	252.5	253.0	525.5	18.0
$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	270.5	271.1	543.5	17.0
$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	287.5	288.9	560.5	

Точки кипения большинства других рядов проявляют правильность, подобную только что указанной, но разности обыкновенно не так велики, как в случае углеводов. Точки кипения большинства членов гомологического ряда можно выразить очень простой формулой. Если M представляет молекулярный вес соединения, T —его точку кипения по абсолютной шкале, а величины a и b —константы для данного ряда, то в общем получается

$$T = aM^b.$$

Величины, указанные под „ t (вычислен.)“ в вышеприведенной таблице, были получены с помощью формулы подобного рода, при константах $a = 37.38$ и $b = 0.5$. В некоторых рядах (например, в рядах спиртов, бромистых и иодистых алкилов) подобного типа формула не может быть

применена, но в большинстве других случаев она дает довольно точные результаты.

Необходимо вновь напомнить читателю, что точка кипения данного ряда соединений есть произвольно выбранная величина постольку, поскольку само давление, под которым соединение кипит, совершенно произвольно выбрано равным среднему атмосферному давлению. Однако, на опытах найдено, что формула вышеуказанного типа может выражать соотношение между точками кипения и молекулярными весами при любом давлении. В одном и том же ряду константа a имеет различные значения для различных давлений, между тем как константа b сохраняет одинаковое значение для всех давлений. Так, точки кипения приведенного выше ряда углеводов при 3 см давления могут быть выражены формулой

$$T = 29.68M^{0.5},$$

вместо формулы

$$T = 37.38M^{0.5},$$

которая справедлива для 76 см. Постоянство b при различных температурах ведет к следующим результатам. Если мы возьмем два вещества, принадлежащих к одному и тому же ряду, то для их точек кипения при известном давлении p получим

$$T = aM^b \text{ и } T_1 = aM_1^b.$$

При другом давлении p_1 мы будем иметь точки кипения

$$T' = a'M^b \text{ и } T_1' = a'M_1^b.$$

M , M_1 и b остаются везде одинаковыми, так что, деля каждое уравнение первой пары на соответствующее уравнение второй пары, мы получим

$$\frac{T}{T'} = \frac{a}{a'} \text{ и } \frac{T_1}{T_1'} = \frac{a}{a'}$$

откуда

$$\frac{T}{T'} = \frac{T_1}{T_1'}.$$

Это означает, что если b остается постоянным при различных температурах, то отношение точек кипения (выраженных по абсолютной шкале) при любых двух данных давлениях остается одинаковым для всех членов гомологического ряда. Совершив перестановку в последнем уравнении, получим

$$\frac{T'}{T_1'} = \frac{T}{T_1},$$

т.е. отношение абсолютных точек кипения двух веществ, принадлежащих к одному и тому же гомологическому ряду, не зависит от давления.

Недавно Юнг показал, что повышение точки кипения при приращении на CH_2 есть по существу функция абсолютной температуры кипения и для всякого ряда может быть выражено с значительной точностью формулой

$$\Delta = 144.86/T^{0.0148V},$$

где Δ представляет разность между точками кипения T вещества, по абсолютной шкале, и ближайшего высшего члена ряда.

Точки кипения изомерных веществ в общем не тождественны, как можно видеть, например, в случае бутиловых спиртов, указанных в таблице на стр. 135. Подобно тому, как в данном случае, мы обыкновенно находим, что изомеры, содержащие наиболее длинную углеродную цепь, кипят при более высокой температуре, чем изомеры с разветвленными углеродными цепями.

Обыкновенно, точка кипения первого члена гомологического ряда значительно выше величины, вычисленной по формуле, которая соответствует другим членам ряда. Эта ненормально высокая точка кипения обнаруживается особенно резко, когда первый член ряда вместо одной характерной группы содержит две. Так, например, в простейшем ряду двуцианистых производных точка кипения первого члена оказывается выше точек кипения трех следующих за ним членов:

			Разность
Малононитрил	$(\text{CN})_2\text{CH}_2$	218°	
Метил-малононитрил	$(\text{CH}_3)_2\text{CN} \cdot \text{CN}$	197°	- 21
Этил-малононитрил	$(\text{CN})_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_3$	206°	+ 9
Пропил-малононитрил	$(\text{CH}_3)_2\text{CN} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	216°	+ 10

Подобным же свойством обладают и гликоли:

Этилен-гликоль	$\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$	197°	
Метил-этилен-гликоль	$\text{CH}_3(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$	188°	- 9
Этил-этилен-гликоль	$\text{CH}_3(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{CH}_3$	192°	+ 4

Точки плавления в гомологических рядах часто проявляют такого рода особенность, что вещества с четным числом углеродных атомов образуют правильный ряд между собою, а вещества с нечетным числом углеродных атомов — такой же правильный самостоятельный ряд. Следующая таблица содержит точки плавления высших жирных кислот.

Кислота (четн.)	Точка плавления	Кислота (нечетн.)
Капроновая $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	- 1.5	- 10.5 $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$ Энантовая
Каприловая $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	+ 16.6	+ 12.5 $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$ Пеларгоновая
Каприновая $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$	+ 31.4	+ 28 $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$ Ундециловая
Лауриновая $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$	+ 44	+ 40.5 $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_2$ Тридециловая
Миристиновая $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$	+ 54	+ 51 $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_2$ Пентадециловая
Пальмитиновая $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$	+ 62	+ 60 $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$ Маргариновая
Стеариновая $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$	+ 68	+ 66.5 $\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{O}_2$ Нондециловая
Арахидовая $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_2$	+ 75	

Если мы возьмем последовательные члены ряда, то, переходя от одной кислоты к другой, соседней, заметим поочередное повышение и понижение точки плавления. Но если расчленим эти кислоты на группу с четным числом и на группу с нечетным числом углеродных атомов, то в каждом ряду получим повышение точки плавления при переходе от низшего члена к высшему. Здесь мы снова замечаем, что по мере возрастания молекулярного веса разности для двух соседних членов уменьшаются.

В некоторых гомологических рядах разность между гомологами с четным и нечетным числом углеродных атомов так значительна, что при переходе к высшим членам в одном случае может быть повышение, а в другом случае понижение точки плавления. Нормальные насыщенные двусосновные кислоты представляют подобный пример:

Кислота (четн.)	Точка плавления	Кислота (нечетн.)
Янтарная $C_4H_6O_4$	181°	$C_5H_8O_4$ Глутаровая
Адипиновая $C_6H_{10}O_4$	149°	$C_7H_{12}O_4$ Пимелиновая
Пробковая $C_8H_{14}O_4$	141°	$C_9H_{16}O_4$ Азелановая
Себацтиновая $C_{10}H_{18}O_4$	133°	$C_{11}H_{20}O_4$ Нонандикарбоновая
Декадидикарбоновая $C_{12}H_{22}O_4$	127°	$C_{13}H_{24}O_4$ Брассиловая
Додекадидикарбоновая $C_{14}H_{26}O_4$	123°	

По мере увеличения молекулярного веса, точка плавления в четном ряду понижается, а в нечетном — повышается. Здесь опять-таки величина понижения или повышения постепенно уменьшается с переходом к высшим членам ряда.

Читатель может заметить, что в этих таблицах точек плавления пропущены низшие члены ряда. Это сделано потому, что они не подходят под общую схему, приложимую к высшим членам ряда. Например, первый член нормальных двусосновных кислот — щавелевая кислота, $C_2H_2O_4$, плавится при 189°, а второй член — малоновая кислота, $C_3H_4O_4$ — при 133°. Ясно, что эти точки плавления не вменяются в общую схему, удовлетворяющую другим членам ряда. В ряду жирных кислот обнаруживается подобная же неправильность. Уксусная кислота, $C_2H_4O_2$, должна была бы плавиться на много градусов ниже нуля, если бы до конца сохранялось наблюдаемое понижение при переходе к низшим членам ряда, но на самом деле она плавится при +16.5°. Вообще мы можем сказать, что низший член (или низшие члены) ряда отстает от правильностей, проявляемых высшими членами того же ряда. Встречаются и исключения из этого правила, но они сравнительно редки.

Расчленение членов данного ряда на группы с четным и нечетным числом углеродных атомов иногда обнаруживается не только на точках плавления, но и на других свойствах. Например, в том же ряду нормальных двусосновных кислот растворимость нечетных членов, в воде значительно больше растворимости четных членов, как показывает следующая таблица:

Кислота (четн.)		Растворимость		Кислота (нечетн.)	
Щавелевая	$C_2H_2O_4$	8.8.	140	$C_3H_4O_4$	Малоновая
Янтарная	$C_4H_4O_4$	6.9	100	$C_5H_6O_4$	Глутаровая
Адипиновая	$C_6H_{10}O_4$	1.5	4.5	$C_7H_{12}O_4$	Пимелиновая
Пробковая	$C_8H_{14}O_4$	0.142	0.12	$C_9H_{16}O_4$	Азелаиновая
Себациновая	$C_{10}H_{18}O_4$	0.01	0.014	$C_{11}H_{20}O_4$	Нонандикарбоновая
Декадидикарбоновая	$C_{12}H_{22}O_4$	0.003	0.004	$C_{13}H_{24}O_4$	Брациллавая

Растворимость выражена количеством частей кислоты, растворенных в 100 частях воды при обыкновенной температуре ($15^\circ - 20^\circ$). Мы видим, что в отдельных рядах с увеличением числа углеродных атомов в молекуле растворимость в воде падает очень быстро. Это находится в согласии с тем, что было установлено в главе о растворимости. Растворимость кислоты в воде вероятно связана с присутствием в ней гидроксильной (ОН) или карбоксильной (СООН) группы (ср. стр. 49). При прочих равных условиях, чем больше относительное содержание гидроксила (или карбоксила) в молекуле, тем больше ее растворимость. Чем выше члены данного ряда, тем меньше становится отношение гидроксила к остальной части молекулы, и наряду с этим происходит уменьшение растворимости в воде.

Из вышеприведенных таблиц видно, что в некоторых рядах имеется существенная разница между гомологами с четным и нечетным числом углеродных атомов. Эту разницу вероятно нужно искать в некотором свойстве, присущем веществу в твердом состоянии, ибо как точка плавления, так и растворимость являются свойствами твердых веществ, т.-е. наличие твердого вещества определяет оба эти свойства. Жидкость можно переохлаждать, если она не соприкасается с твердым веществом, а раствор можно пересытить в отсутствие твердого вещества. Но твердое вещество нельзя нагреть выше точки его плавления так, чтобы оно не плавилось, и раствор в соприкосновении с твердой фазой всегда вполне ею насыщен. В этом смысле мы и говорим, что именно твердое вещество определяет точку плавления и растворимость, а не жидкость или раствор.

Аналогия, которую мы видим между растворимостью и точкой плавления в вышеуказанных таблицах, представляет пример правила, имеющего самое общее приложение. Сравнивая сходные вещества, мы обыкновенно находим, что плавление и растворимость идут параллельно. Например, если мы рассмотрим ряд изомерных веществ, то увидим, что степень растворимости и плавкость у них обыкновенно изменяются параллельно, т.-е. наиболее растворимый изомер имеет наиболее низкую точку плавления.

Степень растворимости изомеров часто не зависит от природы растворителя. Так, если один из двух изомеров более растворим в воде, чем другой, то он окажется более растворимым и в других растворителях — в спирте, эфире, бензоле и т. п. В некоторых специальных случаях не

только порядок, но и отношение растворимости двух изомеров остается почти одинаковым для всех растворителей. Например, оказывается, что метанитроанилин, в среднем, в 1.3 раз более растворим в 13 различных растворителях, чем паранитроанилин, причем отношение растворимости варьирует лишь от 1.15 до 1.48. Найдено также, что растворимость соответствующих солей изомерных кислот также очень часто следует тому же порядку, как и растворимость самих кислот. Однако, следует отметить, что наблюдаются и резко выраженные исключения из всех этих правил.

ГЛАВА ПЯТНАДЦАТАЯ.

ОТНОШЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ К СОСТАВУ И СТРОЕНИЮ

Свойства веществ, с точки зрения их состава и строения, делятся на три класса. К первому классу принадлежат свойства, которыми неизменно обладают атомы, в каком бы физическом или химическом состоянии они ни находились. Такие свойства называются аддитивными. Лучший пример аддитивного свойства мы находим в весе (или массе). Каждый атом сохраняет свой вес неизменным, находится ли он в свободном состоянии или в соединении с другими атомами. Когда атомы соединяются, вес соединения представляет сумму весов входящих в его состав атомов. Это есть лишь иной способ выражения одного из основных положений атомной теории (гл. II), именно того положения, которое объясняет сохранение вещества. Радиоактивность также следует рассматривать, как чисто аддитивное (т.-е. атомное) свойство, так как совокупность всех данных указывает, что радиоактивность данного элемента абсолютно не зависит от рода его соединения (ср. гл. XXXII). Других аддитивных свойств, в строгом смысле, нет, хотя для некоторых свойств имеется приближение к аддитивному характеру.

Мы видели, что в гомологических рядах разница молекулярного объема соседних членов практически постоянна. Разности состава на CH_2 соответствует постоянная разность молекулярных объемов на 22; эта разность сохраняет приблизительно одну и ту же величину для всех гомологических рядов. Поэтому мы можем приписать величину 22 группе CH_2 , ибо всякий раз, как метиленовая группа вступает в молекулу, молекулярный объем увеличивается на эту величину. Ясно, что мы имеем дело с аддитивным свойством, но аддитивный характер затемняется другими влияниями, ибо разность 22 не абсолютно постоянна, но колеблется около этой величины. Далее, следует заметить, что это число справедливо лишь для жидкого состояния, так как все определения, из которых оно выведено, были произведены при точках кипения жидких веществ. Путем сравнения молекулярных объемов жидкостей, определенным образом отличающихся друг от друга по составу, Коппу удалось установить следующий ряд приближенных правил.

а) Когда два атома водорода замещаются одним атомом кислорода, молекулярный объем увеличивается весьма незначительно.

б) Один атом углерода может заместить два атома водорода без заметного изменения молекулярного объема.

Из этих правил, в связи с предыдущим, мы можем сделать следующие выводы: если увеличение молекулярного объема равно 22 для группы CH_3 , и если один атом углерода эквивалентен двум атомам водорода, то мы можем приписать величину 11 одному атому углерода и величину $11:2=5.5$ одному атому водорода. Таким образом, эти величины приняты за атомные объемы углерода и водорода. Так как молекулярный объем претерпевает лишь незначительное увеличение при замещении двух атомов водорода одним атомом кислорода, связанным с тем же самым углеродным атомом, то атомный объем кислорода должен быть несколько больше 11. В среднем, он равен 12.2. Однако, найдено, что, когда водород замещается гидроксилом, увеличение молекулярного объема равно не 12.2, соответственно приращению одного кислородного атома, а лишь приблизительно 7.8. Поэтому, когда кислород связан с одним углеродным атомом, он больше влияет на молекулярный объем, чем в том случае, когда он связан частью с углеродом и частью с водородом. Здесь мы встречаемся с влиянием, которое нарушает аддитивный характер всех свойств, за исключением веса и радиоактивности, именно с влиянием строения или конституции. Молекулярный объем не представляет чисто аддитивного свойства — он отчасти имеет конститутивный характер, т.е. зависит не только от числа и рода атомов в молекуле, но и от их расположения. Поэтому мы должны приписать кислороду два атомных объема: 12.2, когда он связан с углеродом, как в карбонильной группе (CO), и 7.8, когда он составляет часть гидроксильной группы или связан с двумя различными углеродными атомами, как в эфирах.

На основании этих данных мы можем вывести молекулярный объем соединения, содержащего лишь углерод, водород и кислород, складывая величины объемов составляющих его атомов. Например, молекулярный объем соединения, имеющего формулу $\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c\text{O}'_d$, где O' обозначает кислород в гидроксильной группе, равен

$$V = 11a + 5.5b + 12.2c + 7.8d,$$

если молекулярный объем определить при точке кипения жидкости. Например, для валериановой кислоты, $\text{C}_4\text{H}_8\text{CO.OH}$, мы имеем $a=5$, $b=10$, $c=1$, $d=1$, так что

$$V = 55 + 55 + 12.2 + 7.8 = 130.$$

Экспериментально найденный молекулярный объем равен 130.5. В большинстве случаев получается не такое близкое совпадение; например, молекулярный объем щавелевозитилового эфира, найденный по формуле, равен 161, а полученный опытным путем — 167. В связи с этим следует помнить, что основные правила Коппа не являются строго точными, так что выводы из них всегда заключают небольшую ошибку.

Путем исследования соединений, содержащих, кроме уже указанных, другие элементы, были выведены величины атомных объемов азота, галогенов, серы, фосфора и пр. Подобно кислороду, сера и азот имеют различные величины атомных объемов сообразно с тем, как они соединены с другими атомами.

Когда элемент или радикал способен существовать в жидком состоянии, молекулярный объем, выведенный из его соединений, в общем со-

гласуется с молекулярным объемом свободного элемента или радикала. Так, объем Br_2 , выведенный из бромистых соединений, оказывается равным 53.4, а молекулярный объем свободного брома на самом деле равен 53.6. Величина объема группы NO_2 , выведенная из соединений, содержащих ее в виде радикала, равна 31.5, а величина объема свободного оксида 32.0.

Ни одно чисто аддитивное свойство не может дать указания на величину молекулы или ее строение, так как каждый атом удерживает при этом числовое значение, отвечающее данному свойству неизменным, будет ли он свободен или соединен с другими атомами каким бы то ни было способом. И, так как на эту величину не влияет строение и размер соединения, ясно, что она не может дать указания на эти последние (ср. гл. XIX, § 7). Когда же данное свойство подчиняется конститутивным влияниям, как в случае молекулярного объема жидкостей, то он может дать указания на строение вещества. Например, если предполагается, что одно из двух изомерных веществ содержит атом карбонильного кислорода, а другое — атом гидроксильного кислорода, то вещество с большим молекулярным объемом будет представлять соединение, содержащее карбонильный кислород.

Преломляющая способность жидкостей представляет свойство, имеющее в общем, подобно молекулярному объему, аддитивный характер, хотя она и подчиняется конститутивным влияниям. Так как показатель преломления сильно меняется с температурой, то его нельзя брать за меру преломляющей способности, если исследуется ее отношение к химической природе вещества. Лучшей мерой оказывается константа удельного лучепреломления $\frac{n-1}{d}$ или $(n-1)v$, где n — показатель преломления, d — плотность и v — удельный объем. Это выражение очень мало меняется с температурой, и на него мало влияет присутствие других веществ; поэтому им часто пользуются при сравнении различных жидкостей. Другую константу удельного лучепреломления представляет выражение $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$ или $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot v$, полученное теоретическим путем. При сравнении числовых значений этого выражения со значениями выражения $(n-1)v$ оказывается, что они имеют преимущество перед последними, так как они не зависят не только от температуры, но и от агрегатного состояния. Величины эмпирической константы лучепреломления в жидком и газообразном состоянии значительно отличаются друг от друга, между тем как числа, полученные для теоретической константы, в обоих случаях одинаковы. Так, для воды при 10° мы имеем:

	$(n-1)v$	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot v$
Жидкость	0.3338	0.2061
Пар	0.3101	0.2068

Молекулярная преломляющая способность есть произведение молекулярного веса на удельную преломляющую способность, измеряемую любым из этих выражений. Так, мы имеем „эмпирическое“

молекулярное лучепреломление Mv ($n-1$), или V ($n-1$), и „теоретическое“ молекулярное лучепреломление $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot Mv$ или $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot V$. Оказывается, что молекулярное лучепреломление жидкостей, измеряемое любой из этих формул, представляет в сущности аддитивное свойство, лишь отчасти подчиненное конститутивным влияниям, так что можно вычислить атомное лучепреломление для углерода, водорода, кислорода, хлора и т. д. Если сложить величины преломляющей способности каждого атома молекулы, то сумма даст молекулярное лучепреломление данного соединения. Как и в случае атомных объемов, атомному лучепреломлению кислорода следует приписать различные величины, сообразно с тем, является ли он карбонильным, гидроксильным или ангидридным кислородом, причем в данном случае между кислородными атомами последних двух родов приходится делать различие, чего не требуется в случае атомных объемов. Когда вещество содержит этиленовую связь, его атомное лучепреломление значительно выше, чем вычисленное из атомных лучепреломлений составляющих его элементов; а когда в молекуле имеется ацетиленовая связь, то получается еще большая разница. Поэтому „атомное“ лучепреломление приписывается „двойным“ и „тройным“ связям, его следует прибавить к атомному лучепреломлению самих элементов, когда вычисляется общее молекулярное лучепреломление.

Некоторые жидкости проявляют оптическую активность: будучи помещены на пути поляризованного луча, они вращают плоскость поляризации в ту или другую сторону. Вещества, вращающие плоскость поляризации по направлению часовой стрелки, называются правовращающими; вещества же, вращающие в противоположном направлении, носят название левовращающих. Удельная вращательная способность обыкновенно обозначается символом $[\alpha]$; она получается путем деления наблюдаемого в поляриметре вращения α на длину слоя жидкости, через которую проходит свет, и на плотность жидкости при температуре наблюдения. Для получения удобных при вычислении чисел длина обыкновенно дается в дециметрах. Молекулярное вращение есть произведение удельного вращения на молекулярный вес или чаще — сотая часть этой величины, т. е.

$$[m] = \frac{M\alpha}{100 d l} = V \frac{\alpha}{100 l},$$

где α представляет наблюдаемое вращение, l — длину слоя жидкости, а d — ее плотность. Собственно говоря, лучше было бы выражение

$[\delta] = \frac{\alpha}{l} \sqrt[3]{V}$, так как, очевидно, мы имеем дело не столько с молекулярным

объемом жидкости, сколько с средним расстоянием между центрами молекул; луч света, проходя по прямой линии через жидкость, встречает количество молекул, пропорциональное кубическому корню из молекулярного объема. Так как вращательная способность меняется с температурой и с длиной волны применяемого света, то при установлении величины удельного или молекулярного вращения необходимо точно указать и ту и другую.

Исследуя природу жидкостей и растворенных веществ, проявляющих оптическую активность, мы находим, что они почти в каждом случае имеют один или несколько асимметрических атомов углерода, серы или азота, т.-е. таких атомов, которые непосредственно связаны с элементами или радикалами, отличными друг от друга. Если расположить четыре различных радикала, связанных с углеродным атомом, в четырех углах тетраэдра, то заметим, что это можно сделать двумя различными способами, как показано на прилагаемых рисунках. Здесь предполагается, что тетраэдры одной гранью лежат на бумаге, а их вершины обращены к читателю. Если назовем четыре различные группы через a , b , c , d и поместим группу d на вершине, то на рис. 26 порядок расположения

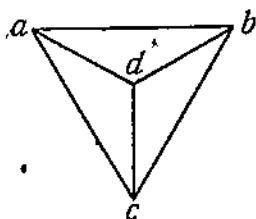


Рис. 26.

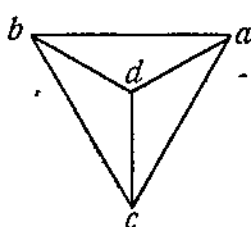


Рис. 27.

$a b c$ идет по направлению часовой стрелки, а на рис. 27 — в обратном направлении. Легко видеть, что каждая из этих группировок представляет зеркальное изображение другой; они несовместимы, отличаясь друг от друга, как правая рука от левой. Отсутствие совмещаемости

предмета с зеркальным изображением, — или энантиоморфизм, является доказательством асимметрии и, следовательно, возможности существования оптической активности. Если две группы на этих рисунках сделаются одинаковыми, то асимметрия исчезнет; в этом легко убедиться, например, если взять $a=b$, так как тогда оба рисунка станут тождественными.

Мы еще не имеем вполне удовлетворительного ответа на вопрос о том, чем определяется величина молекулярного вращения в каждом частном случае. Как мы видели, вращение исчезает, если две группы становятся тождественными; мы можем заметить также на рисунках, что если поменять положение двух каких-нибудь групп, то в силу этого изменится знак вращения. Предположим, что каждая из этих групп наделена одинаковым определенным свойством, вызывающим вращение, и обозначим величину этой функции через α , β , γ и δ для групп a , b , c , и d соответственно; вращение асимметрического атома углерода должно определяться выражением подобным следующему:

$$(\alpha - \beta)(\beta - \gamma)(\gamma - \delta)(\alpha - \gamma)(\alpha - \delta)(\beta - \delta).$$

Если функция делается одинаковой для двух групп, то наше выражение будет равно нулю, т.-е. вращение исчезнет; если мы переменим места каких-либо двух членов, то изменится знак всего выражения, т.-е. правое вращение делается левым и обратно. Что это за функция, мы не знаем. Она, повидимому, связана с весом радикалов, но не может представлять самый вес, ибо известны оптически активные вещества, имеющие две различных группы одинакового веса, связанные с одним и тем же асимметрическим углеродным атомом. Наблюдаются некоторые правильности для молекулярных вращений членов гомологического ряда, но встречаются и многочисленные исключения. Впрочем, многие кажущиеся отступления можно объ-

яснить допущением, что различные члены одного и того же ряда могут образовывать в жидком состоянии различные молекулярные комплексы (ср. гл. XX).

Известно несколько углеродных соединений, обладающих асимметрией, хотя у них нет асимметрического атома углерода или какого-нибудь другого элемента. В таких случаях молекула, как целое (если представить ее при помощи углеродного тетраэдра), имеет асимметрическую структуру, т.е. не содержит плоскости симметрии, и существование двух противоположных модификаций указывается стереохимической формулой. Вообще определяющим фактором для оптической активности является молекулярная асимметрия, — присутствие так называемого асимметрического атома представляет частный случай общего принципа.

Следующее рассуждение выяснит нам природу этой молекулярной асимметрии, в отличие от атомной. На рис. 28 представлен тетраэдрический углеродный атом; одно ребро xu находится в плоскости бумаги, а другое ab образует с ней прямой угол. Если a , b , x , y представляют различные группы, то углеродный атом асимметричен. Теперь рассмотрим соединение типа:

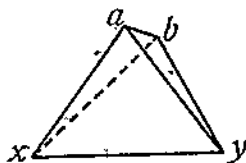
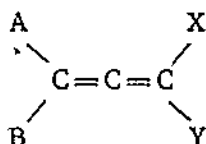


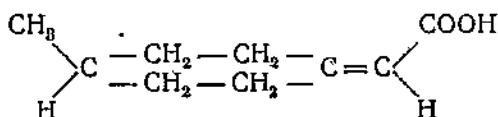
Рис. 28.



В нем нет асимметрического углеродного атома в обычном смысле, так как каждый углеродный атом связан с другим углеродным атомом двойной связью, т.е. две валентности насыщены одной и той же группой и, следовательно, равноценны. Стереохимическое изображение соединения этого типа дано на рис. 29 и 30. Ясно, что каждый из этих рисунков представляет зеркальное изображение другого, и что оба зеркальных изображения несовместимы. Таким образом, здесь имеются два существенно различных способа расположения группы A , B , X , Y на трех углеродных атомах; хотя здесь нет асимметрического углеродного атома в молекуле, но молекула в целом обнаруживает своего рода асимметрию, которая должна быть связана с оптической деятельностью. Отношение этой молекулярной асимметрии к атомной асимметрии легче всего можно видеть, если рассмотреть рисунок 29 с другой точки зрения. Допустим, что углеродные тетраэдры, представленные на наших рисунках, рассматриваются по направлению линии, проходящей через средние точки, лежащие на ab и xu . Тогда будет казаться, что A совпадает с a , B с b , X с x , Y с y , т.е. будет казаться, что эта система „проектируется“ на асимметрический углеродный атом $abxu$.

Однако, эта асимметрия отличается от асимметрии углеродного атома по следующей причине: если взять, например, $B=X$, то зеркальные изображения все еще будут несовместимы, а вещества оптически деятельными, хотя вышеуказанным способом эта система и „проектируется“ на симметрический углеродный атом.

Оптически деятельных соединений этого простого типа еще не получено, но исследовано вполне определенное вещество, в котором двойные связи между средними и внешними углеродными атомами представлены системой $\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—} \\ \text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—} \end{array}$ так что соответствующая формула имеет вид



Это вещество, представляющее собой кислоту, не обладает асимметрическим атомом углерода, но все же существует в двух модификациях с противоположной оптической активностью.

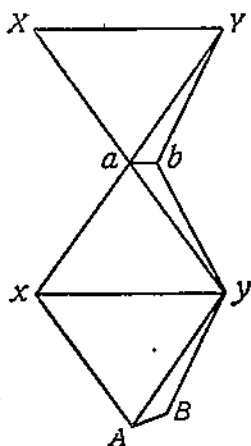


Рис. 29.

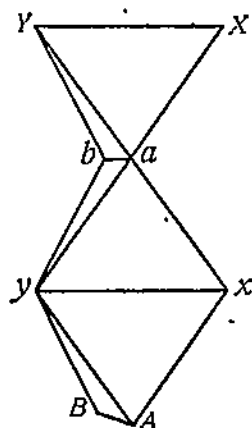


Рис. 30.

Некоторые кристаллические вещества, как, например, кварц, являются оптически деятельными, но в этом случае активность обуславливается не расположением атомов в молекуле, но определенным расположением кристаллических частиц. Вследствие этого активность исчезает, когда нарушается кристаллическое строение, т.е., когда вещество переходит в расплавленное или растворенное состояние. Вещества, активные в жидком или растворенном состоянии, в кристаллическом виде являются не активными — это общее правило; но известно все-таки несколько веществ, которые проявляют оптическую деятельность как в кристаллическом, так и в жидком состоянии. Причина исчезновения активности при кристаллизации заключается в том, что кристаллы являются почти неизменно оптически двусосными; поэтому в кристалле нет направления, которое бы показывало простое преломление, и явления оптической деятельности маскируются явлениями двойного преломления. Твердое стекловидное вещество, например, некристаллизованный леденец, обнаруживает такую же оптическую активность, как и расплавленная масса.

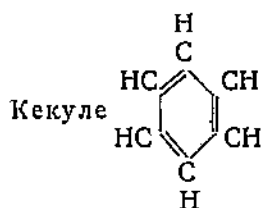
Все жидкости, будучи помещены между полюсами магнита или внутри электромагнита, становятся оптически активными. Однако, характер магнитной оптической активности существенно отличается от активности, проявляемой естественно-активными жидкостями. Поместим между призмами поляризационного прибора трубку с жидкостью, которой присуща естественная активность, и установим призмы так, чтобы свет не проходил через систему, когда у одного конца помещается источник света, а у другого глаз; если мы после этого изменим расположение источника света и глаза друг относительно друга, то увидим, что свет опять не может проходить через прибор. Следовательно, знак и величина активности не зависят от направления света. Совершенно иное свойство проявляет в магнитном поле недеятельная по природе жидкость. Если мы сначала установим призмы так, чтобы свет не проходил, а затем изменим расположение глаза и источника света друг относительно друга, то найдем, что теперь свет совершенно свободно проходит через систему. Если вновь установим призмы на темноту, то мы найдем, что вещество, которое прежде было правовращающим, теперь оказывается левовращающим в равной степени. Разницу в характере активности лучше всего можно уяснить себе при помощи аналогии. Действие естественно-активной жидкости похоже на свойство винта. Если, при рассматривании с одного конца оси, нарез винта направлен вправо (правое вращение), то и при рассматривании с другого конца он будет направлен вправо. Если жидкость, обладающая естественной активностью, при рассматривании с одного конца, является правовращающей, то она остается правовращающей и в том случае, когда свет проходит через нее в обратном направлении. Полярность жидкости, имеющей магнитную активность, сходна с полярностью муфты. Если, при рассматривании муфты с одного конца оси, волоски на ней расположены по направлению часовой стрелки, то при рассматривании с другого конца оси они будут расположены в противоположном направлении. Подобным же образом, жидкость, обладающая активностью под влиянием магнитного поля, является право- или левовращающей, соответственно с тем, в каком направлении проходит через нее свет, при постоянном направлении магнитного поля.

Удельное магнитное вращение выражают обыкновенно, как отношение удельной вращательной способности вещества (определяемой, как в жидкостях с естественной активностью) к удельной вращательной способности воды при одинаковых условиях; молекулярное магнитное вращение представляет эту величину, умноженную на молекулярный вес вещества и деленную на 18, т.е. на молекулярный вес воды. Мы опять видим, что при сравнении молекулярных величин гомологических веществ наблюдается постоянная разность, соответствующая группе CH_3 , так что и в этом случае мы имеем дело с аддитивным свойством. Однако, конститутивное влияние гораздо больше выражено здесь, чем в каком-либо из предыдущих случаев; поэтому это свойство имеет значение в применении к разрешению вопросов о строении молекул.

После установления соотношения между строением вполне определенных веществ и величинами присущего им известного свойства, можно делать заключение о неизвестном строении других веществ на основании известных данных для этого свойства, и применять при этом те же самые

правила, которые применялись к веществам определенного строения. Понятно, правильность вывода зависит всецело от числа и разнообразия исследованных веществ и от точности эмпирических правил, установленных на основании наблюдения. Например, точками плавления и кипения иногда можно воспользоваться для определения вероятной структуры вещества, но основанное на них одних доказательство редко можно считать сколько-нибудь достоверным. Возьмем соответствующий пример: предполагалось, что декандикарбоновая кислота, указанная в таблице точек плавления на стр. 139, имеет нормальную структуру; это предположение основывалось исключительно на наблюдении точки ее плавления, которая соответствует правильной схеме четных членов гомологических рядов, имеющих, как известно, нормальную структуру. Если бы ее структура не была нормальной, то она, по всей вероятности, имела бы точку плавления, сильно отличающуюся от точек плавления названной схемы; последняя же заключает в себе члены ряда, которые известны, как действительно нормальные. Это доказательство недостаточно веско, но, за неимением лучшего, оно имело некоторое значение, хотя всякий хорошо установленный факт, говорящий против него, мог бы служить доказательством противного. Теперь определенно известно, что названная кислота имеет нормальную структуру.

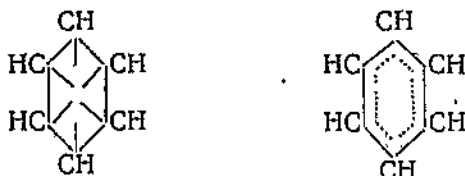
Когда связь между строением и величиной какого-либо физического свойства выражена точно и может быть представлена в виде вполне определенных правил, как в случае молекулярного лучепреломления или магнитного вращения, то можно питать больше доверия к заключениям относительно строения молекулы, выводимым из данных для свойства отдельного соединения. Однако, в некоторых случаях следует соблюдать большую осторожность, так как можно вывести заключения, которые не оправдываются фактами. Например, на основании молекулярного лучепреломления ароматических соединений было сделано заключение, что бензол имеет три этиленовых связи в молекуле, т.-е. что верна формула



Против этого мы должны выставить факт, что

бензол в химическом отношении не проявляет таких свойств, которые указывали бы, что его молекула содержит три этиленовых связи; в настоящее время химическому указанию следует отдать предпочтение перед указанием молекулярного лучепреломления. Реальное затруднение в подобном случае заключается в следующем: общие химические свойства жирных соединений мы можем выразить при помощи трех различных типов углеродных связей — простой, этиленовой и ацетиленовой, которые вполне точно установлены химически; в ароматических же соединениях мы встречаем нечто совершенно иное, что нелегко отнести к какому-либо из вышеназванных типов углеродных связей. Как мы должны представлять себе этот новый вид связи, мы не знаем в настоящее время. В этом

направлении делались различные предположения, основанные большей частью на предполагаемых свойствах тетраэдрического углеродного атома; одни из них допускают обычные статические формулы, а другие — кинетические формулы; предполагается, что в последних углеродный атом находится в состоянии особого рода постоянного колебания. Все эти формулы имеют свои достоинства и недостатки. В виду противоречивых указаний ни одна формула не может считаться вполне удовлетворительной; но следующие вполне симметрические формулы, повидимому, наиболее просто и совершенно отражают свойство бензола:



Первая формула не делает определенного предположения о характере некоторых углеродных связей в бензоле. Вторая формула указывает на то, что в бензоле существует три пары сопряженных двойных связей, которые отличаются от простых и этиленных связей; пунктирные линии отмечают насыщение частичных (половинных) валентностей.

Как мы видели в главе XIII, молекулярная теплота горения представляет по существу аддитивное свойство; хотя она подвержена влияниям, обусловливаемым различием в строении. Эти влияния, вызываемые изменениями строения, часто очень незначительны; поэтому, когда мы имеем дело с насыщенными соединениями, оказывается, что изомерные вещества имеют приблизительно одинаковые теплоты горения. Так, для пропилового спирта мы имеем 498 600 cal., а для изопропилового 493 300 cal.; антрацен и фенантрен, которым принадлежит одна и та же формула $C_{14}H_{10}$, имеют соответственно теплоты горения 1694 300 cal. и 1693 500 cal. В других случаях разница больше, но когда мы рассматриваем вещества приблизительно одинакового характера, разница не достигает большой величины. Ненасыщенные соединения обнаруживают сильное отступление от насыщенных, и в связи с этим этиленовой и ацетиленовой связи приписывается особое значение. Далее, на основании теплоты горения было выведено заключение о строении бензола. Для бензола, C_6H_6 , теплота горения составляет 787 800 cal., а для изомерных веществ — дипропаргила, $CH \equiv C - CH_2 - CH_2 - C \equiv CH$, и диметил-диацетилена, $CH_3 - C \equiv C - C \equiv C - CH_3$, — величина ее равна соответственно 882 900 cal. и 847 400 cal. Здесь разности для изомерных веществ велики в силу несомненной разницы в строении — в особенности в способе соединения углеродных атомов. Однако, точное значение разницы в строении, которая соответствует разности теплот горения, неизвестно, как и в предыдущих случаях; мы руководствуемся лишь аналогией и предполагаем, что правила, применимые для жирных соединений, имеют одинаковую силу и для ароматических соединений, что, по всей вероятности, не имеет места.

В известных специальных случаях чрезвычайно ценны некоторые вещества, дающие нам указания на строение химических соединений. Напри-

мер, если новый углеводород проявляет оптическую активность, то мы знаем, что он, по всей вероятности, содержит один или несколько асимметрических углеродных атомов, т.е. таких углеродных атомов, которые соединены с четырьмя различного рода атомами или группами атомов, так как доказано, что практически все хорошо исследованные оптически активные углеводороды содержат такие асимметрические углеродные атомы. С другой стороны, для характеристики органических кислот мы имеем молекулярную электропроводность в водном растворе (ср. гл. XXIII). Как мы увидим, это свойство имеет тесную связь с силой кислот, а также с их строением. Молекулярная электропроводность кислот изменяется с концентрацией раствора, и изменение ее бывает различно, сообразно с растворенной кислотой. Впрочем, существует общее правило, которому подчиняются изменения почти для всех кислот; это дает нам возможность вычислить для всякой кислоты константу, независимую от концентрации раствора, проводимость которого измеряется. Это — константа диссоциации, применяемая иногда при разрешении вопросов о строении органических кислот. Для нее не наблюдается даже следов аддитивного характера в том смысле, в каком этот термин употреблялся до сих пор. Например, мы имеем следующие константы диссоциации для жирных кислот.

Кислота	Формула	100 к.
Муравьиная . . .	$\text{H} \cdot \text{COOH}$	0.0214
Уксусная . . .	$\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$	0.00180
Пропионовая . . .	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{COOH}$	0.00145
Масляная . . .	$\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{COOH}$	0.00175
Изомасляная . . .	$\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{COOH}$	0.00159
Валериановая . . .	$\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{COOH}$	0.00156
Капроновая . . .	$\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{COOH}$	0.00147
Гептиновая . . .	$\text{C}_6\text{H}_{13} \cdot \text{COOH}$	0.00146

Если исключить первый член ряда, отступающий по обыкновению от других, то мы увидим, что все константы имеют приблизительно одинаковые величины, хотя молекулы возрастают на постоянную величину.

В случае нормальных двуосновных кислот ряда щавелевой кислоты мы имеем совершенно иные соотношения.

Кислота	Формула	100 к.
Щавелевая	$(\text{COOH})_2$	10.0(?)
Малоновая	$\text{CH}_2(\text{COOH})_2$	0.163
Янтарная	$\text{C}_2\text{H}_2(\text{COOH})_2$	0.00665
Глутаровая	$\text{C}_3\text{H}_4(\text{COOH})_2$	0.00475
Адипиновая	$\text{C}_4\text{H}_6(\text{COOH})_2$	0.0037

Здесь по мере возрастания молекулярного веса величины констант постоянно уменьшаются, хотя чем дальше, тем понижение становится меньше. Предполагается, что в нормальных двуосновных кислотах углеродные атомы связаны друг с другом в непрерывную цепь. Поэтому обе карбоксильные группы находятся на противоположных концах этой цепи. В жирных одноосновных кислотах, у которых имеется лишь одна карбоксильная группа, вхождение группы CH_2 оказывает небольшое влияние на константу диссоциации. Поэтому значительное уменьшение

этой константы в ряду двуосновных кислот мы приписываем возрастающему расстоянию между карбоксильными группами. В щавелевой кислоте карбоксильные группы непосредственно связаны друг с другом, и мы видим, что их близость сильно повышает константу диссоциации. Каждая отдельная карбоксильная группа имеет кислотные свойства, а две группы взаимно усиливают свою кислотность. Правда, в высшем члене ряда, например, в адипиновой кислоте, мы имеем опять-таки две кислотные группы, но они сильно удалены друг от друга; поэтому мы предполагаем, что их взаимное влияние в смысле усиления кислотных свойств невелико. Такое толкование соотношения между строением и константой диссоциации приводит, в общем, к согласным результатам, при помощи которых иногда может быть установлено строение.

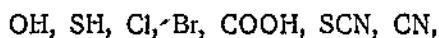
Когда в органической кислоте хлор замещает водород, то увеличивается сила кислоты и вместе с ней и константа диссоциации. Так, хлоруксусные кислоты гораздо сильнее уксусной кислоты, от которой они происходят; по своей силе трихлоруксусная кислота напоминает даже минеральные кислоты. Константы диссоциации хлоруксусных кислот приведены в следующей таблице.

Кислота	Формула	100 к.
Уксусная	CH_3COOH	0.0018
Монохлоруксусная . .	CH_2ClCOOH	0.155
Дихлоруксусная . . .	CHCl_2COOH	5.14
Трихлоруксусная . . .	CCl_3COOH	120

Влияние строения на константу диссоциации обнаруживается на примере оксипропионовых кислот. Присутствие гидроксила повышает константу и тем больше, чем он ближе к карбоксильной группе. Замещение второго водорода гидроксилом еще повышает константу.

Кислота	Формула	100 к.
Пропионовая . . .	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	0.00145
α -оксипропионовая .	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	0.0138
β -оксипропионовая .	$\text{CH}_3(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOH}$	0.00311
Глицериновая . . .	$\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	0.0288

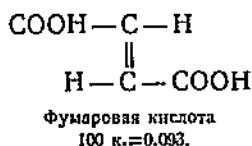
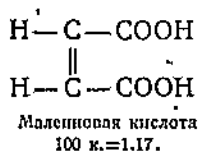
Вообще говоря константа диссоциации повышается при замещении водородного атома одной из следующих групп:



как видно из прилагаемой таблицы.

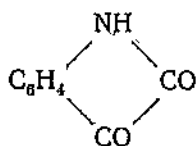
Кислота	Формула	100 к.
Уксусная	CH_3COOH	0.0018
Гликолевая	$\text{CH}_2(\text{OH})\text{COOH}$	0.0152
Тиогликолевая . . .	$\text{CH}_2(\text{SH})\text{COOH}$	0.0225
Бромуксусная . . .	CH_2BrCOOH	0.138
Хлоруксусная . . .	CH_2ClCOOH	0.155
Малоновая	$\text{CH}_2(\text{COOH})\text{COOH}$	0.163
Сульфониоуксусная	$\text{CH}_2(\text{SCN})\text{COOH}$	0.265
Цианоуксусная . . .	$\text{CH}_2(\text{CN})\text{COOH}$	0.370

Так называемая геометрическая или пространственная изомерия часто сопровождается большой разницей величин констант диссоциации. Из насыщенной двусосновной кислоты, именно янтарной, $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, производятся две ненасыщенные кислоты — малеиновая и фумаровая, которые по всей вероятности имеют одинаковую структурную формулу $\text{COOH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$. Разницу между этими двумя кислотами мы часто выражаем, изображая их формулы следующим образом:

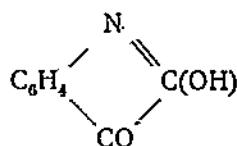


Разница соответствует предполагаемой разнице в расположении во дорада и карбоксильных групп при углеродном тетраэдре. Для этих кислот константы диссоциации гораздо больше, чем константа диссоциации янтарной кислоты, причем константа малеиновой кислоты в двенадцать раз больше константы фумаровой кислоты. Вышеуказанный способ изображения формул заставляет нас ожидать такой разницы, так как в малеиновой кислоте обе карбоксильные группы находятся по одну и ту же сторону центральной плоскости, а в фумаровой кислоте — по разным сторонам, и, следовательно, более удалены друг от друга.

Изучение спектров поглощения, особенно в ультрафиолетовой части, показало, что характер поглощения тесно связан с химическим строением органических соединений. Метод исследования заключается в следующем. Фотографируют спектры, полученные от вольтовой дуги с железными или вольфрамовыми электродами (она богата ультрафиолетовыми лучами) при различной толщине слоя растворов исследуемого вещества, и измеряют на полученных таким образом фотографиях длины волн для краев полос поглощения, накладывающихся на общее поглощение. Спектры, полученные при очень тонких слоях раствора, обнаруживают слабые, узкие полосы; они возрастают в ширине при увеличении толщины слоя и, наконец, при очень толстых слоях вполне сливаются с общим поглощением. Кривые поглощения заносят на чертеж, откладывая на горизонтальной оси частоту колебаний для лучей, отвечающих краям полос (т.-е. обратную величину от длин волн) и логарифм толщины слоя — на вертикальной. Эти кривые очень характерны и сходны для веществ близкого химического строения. Как пример применения этого метода в его простейшей форме, приведем определение строения изатина. Изатин способен реагировать, как вещество, имеющее одну из следующих формул:



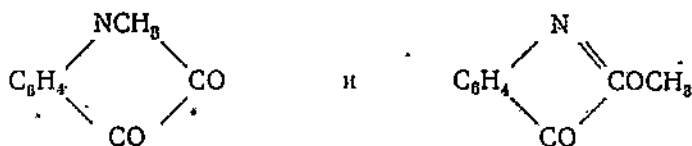
Кетонная форма



Эквольная форма

Вероятно, эти два вещества находятся в равновесии в растворе изатина и способны к взаимному превращению, но равновесие направлено в сторону одной из форм, как это бывает у многих „таутомерных“ веществ (ср. гл. XXIV).

Для изатина известно два метиловых производных, а именно:



Они не способны переходить друг в друга. Сравнивая кривую поглощения изатина с кривыми его метиловых производных, наблюдали близкое сходство кривой изатина с кривой для соединения, метилированного при азоте, тогда как кривая для другого производного совершенно различна. Отсюда заключили, что изатин в растворе, по крайней мере, в большей своей части имеет кетонную формулу.

Наличность полос поглощения в спектрах соединений часто приписывается „остаточным валентностям“, имеющимся в молекуле. Вполне насыщенные органические соединения не дают полос поглощения, но вещества, содержащие двойные связи или атомы, например, азота и кислорода, способные принимать высшую валентность, чем им приписывается в обычных формулах, часто обнаруживают ясно выраженные спектральные полосы поглощения. Здесь выявляются „остаточные“ или „дополнительные“ сродства, которые не находят себе выражения в обычных формулах строения органических соединений.

С чисто химической точки зрения, исследование соотношения между величиной физических свойств и строением химических соединений важно преимущественно в том отношении, что дает возможность установить неизвестное строение данных соединений путем определения их физических констант. Однако, нельзя питать слишком большого доверия к этого рода определениям химического строения. Толкование результатов часто является сомнительным, и чаще всего именно в тех случаях, когда определение строения с помощью химических методов представляет особое затруднение. Резюмируя все вышесказанное, мы можем прийти к выводу, что физический метод дает скорее ценные указания относительно направления, в котором следует искать разрешения данной химической проблемы, чем конечное разрешение самой проблемы.

Надо, впрочем, иметь в виду, что формулы обычно применяемые для выражения строения слишком „жестки“ и чувствуется потребность заменить их менее определенными и более подвижными, которые стояли бы в большем согласии с способностью соединений обнаруживать различные свойства в различных условиях.

Кроме аддитивных и конститутивных свойств существуют так называемые коллигативные свойства. Числовое значение этих свойств зависит лишь от числа данных молекул, но не от их природы или величины. Например, если взять равные количества любых газообразных молекул, то они при одинаковых условиях всегда будут занимать один и тот же

объем (закон Авогадро). Таким образом, объем в газообразном состоянии представляет коллигативное свойство. Этими свойствами мы пользуемся при определении молекулярных весов, и потому они будут рассмотрены ниже под таким заглавием.

S. Smiles, *The Relations between Chemical Constitution and Physical Properties* (London, 1919).

Вант-Гофф, *Зависимости между физическими и химическими свойствами и составом*. Русский перевод под ред. В. Кистяковского.

E. C. C. Baly, *"Absorption Spectra of organic Compounds"*; *British Association Report*, 1920, 222.

ГЛАВА ШЕСТНАДЦАТАЯ.

СВОЙСТВА РАСТВОРЕННЫХ ВЕЩЕСТВ.

Если мы зададим себе вопрос о том, с каким агрегатным состоянием можно сравнить состояние вещества в растворе, то придем к выводу, что здесь возможны только два ответа, именно — оно сходно или с жидким или с газообразным состоянием. Ясно, что когда твердое вещество растворяется в жидкости, оно тотчас же теряет свойства, характерные для твердого состояния. Его частички становятся подвижными, и исчезают все те свойства, которые обуславливаются правильным расположением частичек. Например, твердое вещество может быть двупреломляющим кристаллом; его раствор не обнаруживает явлений двойного преломления. Твердое вещество может быть оптически активным, а его раствор может не обнаруживать никаких признаков оптической активности. В этом смысле переход вещества в раствор представляет большую аналогию с переходом вещества в жидкое состояние. Двупреломляющий кристалл почти всегда теряет свою двупреломляющую способность при плавлении, и большинство веществ, являющихся оптически активными в кристаллическом состоянии, после плавления оказываются неактивными. Но аналогия, оказывающаяся справедливой для растворенного и жидкого состояния, может быть равным образом применима к растворенному и газообразному состояниям. Правда, раствор вещества в жидком растворителе сам является жидкостью, но из этого вовсе не следует, что состояние вещества, находящегося в растворе в точности сходно с состоянием жидкости. Действительно, если мы несколько ближе рассмотрим явление растворения, то придем к заключению, что в случае разбавленных растворов растворенное вещество находится в состоянии очень сходном в некоторых отношениях с состоянием газа.

Одним из характерных свойств газа является его способность диффундировать. Если в одной части пространства, в котором заключается газ, давление последнего (или пропорциональная давлению плотность или концентрация) больше, чем в другой, то газ будет перемещаться из области высшего давления в область низшего давления или низшей концентрации; этот процесс диффузии будет продолжаться до тех пор, пока давление или концентрация не уравниется везде. При этом диффузия совершается независимо от присутствия другого газа. Диффузию газа мы можем наблюдать следующим образом: возьмем окрашенный газ, например, пары брома; он будет диффундировать в другой газ, например, в воздух, против действия силы тяжести, пока содержимое цилиндра не

будет иметь везде окраску одинаковой густоты. Однако, на скорость диффузии сильно влияет присутствие другого газа, причем с увеличением концентрации последнего скорость этого процесса быстро уменьшается. Это легко наблюдать следующим образом: возьмем два одинаковых цилиндра, — один, эвакуированный, а другой с воздухом, и на дне каждого из них разобьем шарик, содержащий жидкий бром. В цилиндре, содержащем воздух, диффузия происходит медленно, так что пройдет час, другой, пока пары брома в заметном количестве достигнут верхней части сосуда; в эвакуированном же цилиндре диффузия происходит почти моментально. Итак, частицы постороннего газа мешают движению частиц брома и замедляют процесс диффузии.

В том случае, когда вещество находится в растворе, мы имеем тот же процесс диффузии, что и в случае газов. Возьмем раствор окрашенного вещества, например, брома или, лучше, окрашенной соли, например, медного купороса, и поместим его на дно цилиндра; если после этого покрыть его слоем чистой воды, то заметим, что окраска медного купороса постепенно распространяется вверх по цилиндру; это доказывает, что медный купорос перемещается из области большей концентрации в ту область, где концентрация меньше или совершенно отсутствует. В этом случае также диффузия совершается против действия силы тяжести, ибо концентрированный раствор медного купороса имеет гораздо более высокий удельный вес, чем вода; таким образом, по мере того как медный купорос распределяется в растворе более равномерно, центр тяжести жидкости поднимается выше.

Правда, диффузия растворенного вещества гораздо медленнее, чем диффузия газа, так как проходят месяцы и даже годы, пока достигается однообразная концентрация в цилиндре не выше одного фута высотой. Но разница лишь в скорости диффузии; выше было уже указано, что против действия силы тяжести газы под высоким давлением смешиваются чрезвычайно медленно; благодаря этой особенности маскируются иногда многие характерные явления при критической точке, когда давление достигает высокой величины и вещества во время опыта не перемешиваются механически.

Даже твердые вещества обладают свойством смешиваться путем диффузии. Так, Робертс Аустен, приведя в соприкосновение поверхности золота и свинца, держал их вместе в течение долгого периода при обыкновенной температуре; по истечении четырех лет ему удалось открыть золото в слое свинца на расстоянии 7 мм от поверхности соприкосновения. Это явление находится в полном согласии с понятием о твердых растворах, о которых была уже речь выше (стр. 63).

Если мы перейдем к рассмотрению расположения частиц вещества в разбавленном растворе друг относительно друга, то опять найдем сходство с газообразным состоянием, как, например, в случае хлорной воды. Вода при обыкновенной температуре поглощает хлор в количестве, почти в 2.2 раза превышающем ее объем. Так как растворенный хлор равномерно распределен в растворе, среднее расстояние между частицами хлора в хлорной воде незначительно меньше среднего расстояния между частицами в хлорном газе; и если хлорная вода лишь наполовину насыщена хлором, то в данном случае расстояние между частицами практически то же,

что и расстояние между частицами газа. Таким образом, поскольку дело касается относительного расположения частиц газа и того же самого вещества в разбавленном растворе, между этими двумя состояниями существует большое сходство; и так как частицы газа при низком давлении оказывают друг на друга очень малое влияние, то мы можем предполагать, что частицы вещества в разбавленном растворе не зависят друг от друга. Если мы пожелаем выяснить, какая концентрация раствора сходна с концентрацией газа при обыкновенных условиях, то придем к выводу, что хотя данная концентрация сравнительно невелика, но она все же имеет такую величину, какую часто применяют при обычной лабораторной работе. Грамм-молекула газа при 0° и 760 мм занимает 22.4 литра; раствор, содержащий грамм-молекулу растворенного вещества в 22.4 литрах при 0° , будет концентрирован одинаково с газом при нормальных условиях. Этот раствор по терминологии объемного анализа почти $\frac{1}{22}$ нормален, а при объемных анализах нередко применяются $\frac{1}{20}$ и даже $\frac{1}{60}$ нормальные растворы. Таким образом, а priori вероятно, что состояние вещества в разбавленном растворе сходно в некоторых отношениях с состоянием газа; поэтому не должно казаться удивительным, если мы наблюдаем, что растворенные вещества подчиняются законам, сходным с газовыми законами. В последующем изложении мы увидим, что это действительно наблюдается.

Чтобы иметь некоторое представление о влиянии растворителя на растворенное вещество, рассмотрим вкратце некоторые легко измеримые свойства как самих веществ, так и их растворов. Ясно, что наиболее подходящими для изучения являются в этом случае те свойства, которыми обладает одно только растворенное вещество, но не растворитель. Хороший пример такого свойства мы имеем в случае оптически активных жидкостей, растворенных в оптически неактивных растворителях. Мы можем легко измерить удельное вращение, которое дает, например, терпентинное масло в чистом виде и в различных недействительных растворителях. Если растворитель не оказывает влияния на растворенное вещество, то удельное вращение должно остаться одним и тем же, независимо от того, находится ли данное вещество в растворе или в чистом виде. Удельное вращение левовращающего терпентинного масла равно 37.01° . Десятипроцентные растворы этого вещества в различных растворителях дают следующие удельные вращения, вычисленные по формуле $[\alpha] = \frac{\alpha v}{lp}$, где p представляет число граммов активного вещества в v кубических сантиметрах раствора (ср. ст. 145):

Растворитель	Удельное вращение
Спирт	38.49°
Бензол	39.45°
Уксусная кислота	40.22°

В данном случае, очевидно, имеет место влияние растворителя, так как все эти числа отличаются от числа, полученного для чистого вещества, а также друг от друга. Оптически активный жидкий алкалоид никотин обнаруживает такое же самое явление в еще более резкой степени. Удельное вращение чистого вещества равно 161.5° ; удельное вращение 15%

спиртового раствора равно 141.6° , а 15% водного раствора — лишь 75.5° . Удельное вращение никотина понижается больше, чем на половину его первоначальной величины, когда это вещество растворено приблизительно в шести весовых частях воды; вследствие этого мы должны заключить, что вода оказывает какое-то сильное влияние на растворенный в ней никотин. В других случаях, указанных выше, растворители также играют важную роль, видоизменяя свойства растворенных в них веществ, хотя в меньшей степени, чем в случае никотина. Легко видеть, что каждый растворитель проявляет свое особое влияние. Степень влияния растворителя на вращательную способность зависит от концентрации раствора. Чем меньше активного вещества в растворе, тем больше отличается его удельное вращение от величины, соответствующей чистому веществу. Это можно видеть на прилагаемой диаграмме (рис. 31), которая указывает удельное вращение чистого этиловинного эфира и его растворов различных концентраций. Влияние воды опять особенно велико: удельное вращение 14% водного раствора в три раза больше, чем удельное вращение чистого эфира.

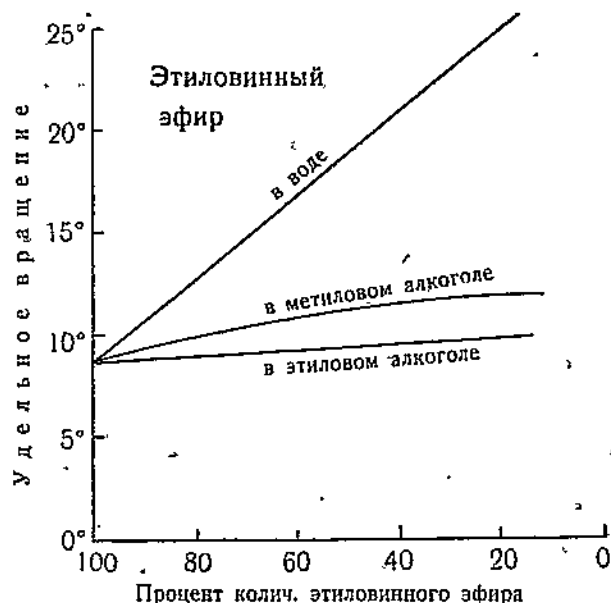


Рис. 31.

Предполагают, что величина удельного вращения одного и того же вещества в различных растворителях изменяется вследствие изменения комплексности молекул (гл. XX) растворенных веществ. Хотя в некоторых случаях это может быть верно, но объяснение недостаточно широко охватывает все наблюдаемые факты.

Интересная закономерность обнаруживается, когда мы рассматриваем вращательную способность водных растворов различных солей оптически активных кислот и оснований. Чтобы получить для различных солей сравнимые числа, необходимо брать не удельные вращения, а молекулярные, т.е. произведение удельного вращения на молекулярный вес. Например, если взять наиболее растворимые соли камфорной кислоты, то оказывается, что по мере увеличения разбавления величина молекулярного вращения стремится в каждом случае к одному и тому же пределу. Это ясно указано на рис. 32, где процентная концентрация раствора отложена на горизонтальной оси, а молекулярные вращения — на вертикальной. Чтобы получить наглядные числа, величины молекулярного вращения вычи-

слены путем умножения удельных вращений на молекулярные веса и последующего деления на 100. Кривые, которые при высоких концентрациях значительно удалены друг от друга, по мере уменьшения концентрации раствора сближаются все больше и больше и, в конце концов, при нулевой концентрации, должны встретиться в одной и той же точке. Однако, это конечное совпадение нельзя установить непосредственно вследствие той трудности, с которой сопряжено получение достаточно точных показаний для сильно разбавленных растворов ¹⁾. Такая же закономерность проявляется и в случае растворимых солей других оптически деятельных кислот, как, например, яблочной, винной и хинной, а также в случае растворимых солей оптически деятельных оснований, как, например, алкалоидов — хинина, цинхонина и т. д.

Поэтому, мы в общем можем сказать, что молекулярное вращение солей оптически активной кислоты или активного основания, по мере уменьшения концентрации раствора, всегда стремится к определенной предельной величине. Эта закономерность известна под именем закона Удемана и мы постараемся ее объяснить.

Взяв в качестве примера соли камфорной кислоты, заметим, прежде всего, что активность солей обуславливается кислотой, так как основание — калий, натрий и т. д., с которыми соединена кис-

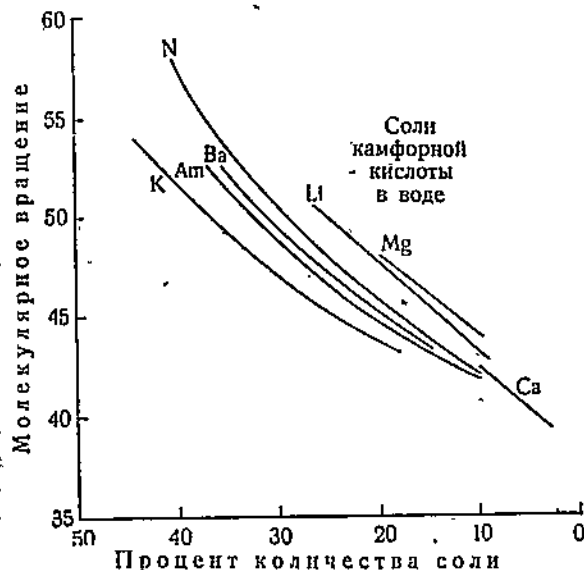


Рис. 32.

лота, оптически недействительны. Действительно, закон Удемана справедлив лишь в том случае, когда мы имеем комбинацию активной кислоты с неактивным основанием или активного основания с неактивной кислотой. Соли камфорной кислоты, судя по общему ходу кривых на рис. 32, в очень крепком растворе должны были бы иметь совершенно различные молекулярные вращения; мы знаем, что это действительно имеет место в случае солей яблочной кислоты; одни из этих последних в концентрированном растворе имеют положительное, а другие отрицательное вращение, хотя при очень большом разбавлении все их вращения отрицательны. Вообще там, где влияние растворителя невелико, соли имеют различные молекулярные вращения; там, где влияние растворителя велико, они имеют приблизительно одинаковое молекулярное вращение. Таким образом, вода стремится при-

¹⁾ Соли α -бромсульфокамфорной кислоты обладают очень большой вращательной способностью, и потому их можно исследовать в центинормальном водном растворе. При этом разбавлении молекулярные вращения растворимых солей тождественны.

вести кислотную или активную часть солей некоторым образом в одинаковое состояние; на основании сходства вращения различных солей мы должны сделать заключение о сходстве их состояния, так как это последнее представляет не случайное совпадение, а общий закон.

Влияние растворителя может осуществляться различными путями, но мы рассмотрим лишь одну возможность. Допустим, что вода постепенно разлагает соли на свободную кислоту и свободное основание по мере прибавления воды к раствору. В концентрированных растворах разложится лишь относительно небольшая часть грамм-молекулярного веса соли, так что полное молекулярное вращение составится из относительно небольшого вращения свободной кислоты и относительно большого вращения, вызываемого кислотой, связанной с основанием в виде соли. Так как различные соли имеют различные вращения, их концентрированные растворы будут значительно отличаться по своему молекулярному вращению, ибо полное вращение по большей части обуславливается солью. Совершенно иное наблюдается в случае разбавленных растворов, в которых соль, по нашему предположению, почти целиком разложена на свободную кислоту и свободное основание. Здесь в каждом случае полное вращение обуславливается почти целиком свободной кислотой, так как неразложенная соль очень мало принимает участия в общем вращении; вследствие этого, какова бы ни была соль, величина молекулярного вращения будет одна и та же. Таким образом, предположение о постепенном разложении соли на кислоту и основание под влиянием воды, как растворителя, могло бы объяснить явление молекулярного вращения в разбавленных растворах; но оно невероятно в силу других фактов и не в состоянии объяснить числовую величину предельного молекулярного вращения на следующем основании. Рассмотрение кривых на рис. 32 показывает, что если они пересекутся по линии нулевой концентрации, то это будет приблизительно при 39° . Таким образом, эта величина; по вышеизложенному предположению, должна представлять молекулярное вращение камфорной кислоты в разбавленном растворе; но величина, найденная в действительности для 0.6% раствора камфорной кислоты, равна 93° — числу, совершенно отличному от предыдущего. Поэтому мы должны притти к заключению, что предположение о разложении соли водой на кислоту и основание неосновательно, и постараться найти другое объяснение. Легко видеть, что сущность примененного выше объяснения заключается в том предположении, что недействительная часть, представляющая основание, и действительная кислотная часть соли в разбавленном растворе не зависят друг от друга. Если на основании некоторой гипотезы о влиянии воды мы предположим, что активная отрицательная часть соли по мере разбавления освобождается от влияния положительной части соли, то мы будем иметь достаточное объяснение постоянства молекулярного вращения в слабых растворах; остается подобрать такую гипотезу, которая согласовалась бы с другими свойствами разбавленных растворов, и дать рациональное объяснение числовой величины предельного вращения. С гипотезой такого рода мы встретимся в одной из следующих глав.

Когда мы имеем дело со свойствами, которые одинаково присущи растворителю и растворенному веществу, то труднее установить определенно, изменилось ли свойство растворенного вещества вследствие пере-

хода его в раствор. Обыкновенно, мы находим, что сумма величин для данного свойства, относящегося к растворенному веществу и растворителю, не равна величине, соответствующей раствору. Например, объем растворителя и растворяемого вещества никогда в точности не равен объему образующегося раствора, хотя иногда, как в случае тростникового сахара и воды, это приблизительно имеет место. Очень часто мы наблюдаем, что растворение сопровождается сокращением объема. Когда смешивают воду и спирт в равных объемах, происходит сокращение общего объема почти на 3%. Это сжатие может обуславливаться изменением удельного объема воды или спирта или обоих, так что не легко распределить общее изменение объема между этими двумя веществами. Даже если взять готовый раствор и разбавить его, прибавив больше растворителя, то мы найдем вообще, что происходит изменение объема, причем с разбавлением обыкновенно наблюдается сокращение объема (ср. гл. XIX § 7).

Существует несомненная правильность для плотности водных растворов солей. Например, если мы рассмотрим плотность нормальных растворов ряда солей, то найдем, что разница между плотностями хлористой соли и соответствующей бромистой соли, а также между плотностями хлористой соли и соответствующей сернокислой постоянна; коротко говоря, разница между плотностями соответствующих солей двух кислот приблизительно постоянна, независимо от основания, с которым соединены кислоты. С другой стороны, мы находим, что разница между плотностями эквивалентных растворов соответствующих солей двух оснований всегда одинакова и не зависит от кислоты, с которой они соединены. Примеры приведены в следующей таблице, причем указаны плотности нормальных растворов:

	Cl	Br	J	$\frac{1}{2}\text{SO}_4$	NO_3
K	1.0444	1.0800	1.1135	1.0662	1.0591
NH_4	1.0157	1.0520	1.0847	1.0378	1.0307
Разница	0.0287	0.0280	0.0288	0.0284	0.0284

	K	Na	NH_4	$\frac{1}{2}\text{Sr}$	$\frac{1}{2}\text{Ba}$
NO_3	1.0591	1.0540	1.0307	1.0811	1.1028
Cl	1.0444	1.0396	1.0157	1.0667	1.0887
Разница	0.0147	0.0144	0.0150	0.0144	0.0141

Из этой таблицы видно, что мы можем получить плотность нормального раствора любой соли, прибавив к плотности взятой в виде образца соли два числа, или модули, одно из которых является характерным для основания, входящего в состав соли, а другое — для кислотной ее части. Эта закономерность носит название закона модулей Вальсона. В качестве образца Вальсон выбрал хлористый аммоний, так как из всех исследованных им солей его нормальный раствор имел наименьшую плотность.

Приводим модули для главнейших солей:

NH_4	0.0000	Cl	0.0000
K	0.0296	Br	0.0370
Na	0.0235	J	0.0733
$\frac{1}{2}\text{Ba}$	0.0739	NO_3	0.0160
$\frac{1}{2}\text{Ca}$	0.0282	$\frac{1}{2}\text{SO}_4$	0.0200
$\frac{1}{2}\text{Mg}$	0.0221		
$\frac{1}{2}\text{Zn}$	0.0410		
$\frac{1}{2}\text{Cu}$	0.0413		
Ag	0.1069		

Если эти модули прибавить к величине плотности нормального раствора хлористого аммония, именно к 1.0153, то получим плотности нормальных растворов других солей для 18°. Так, если мы желаем узнать плотность нормального раствора серномедной соли, то, прибавив к 1.0153 модуль меди и модуль группы SO_4 , именно $0.0413 + 0.0200$, получим в результате число 1.0766, вполне совпадающее с экспериментально найденным.

Закон модулей приложим не только к нормальным растворам, но и к растворам других (умеренных) концентраций; для этого модули умножают на величину концентрации раствора, выраженной в единицах нормального раствора, и затем прибавляют их к величине плотности раствора хлористого аммония, соответствующей концентрации. В качестве образцов мы можем пользоваться следующими величинами плотностей различных растворов хлористого аммония:

Величина нормальности	Плотность
1	1.0153
2	1.0299
3	1.0438
4	1.0577

Если нужно узнать плотность трехнормального раствора бромистого кальция, то к 1.0438 следует прибавить утроенную сумму 0.0282 и 0.0370, именно 0.1956; получится число 1.2394, а экспериментально найденная величина равна 1.2395.

Найдено, что, кроме плотности, и другие свойства могут быть вычислены при помощи метода модулей. Взяв за образец некоторый раствор соли, из его величины можно получить величины для других солей, прибавив модуль кислотной части и модуль основной части рассматриваемой соли. Так, например, оптические вращения разбавленных соляных растворов могут быть вычислены, собственно говоря, при помощи модулей. Если мы возьмем за образец недеятельную соль, то можем получить величину вращения любой соли, сложив модули кислотной и основной части соли. Так, если для различных солей камфорной кислоты сравнить разбавленные растворы эквивалентной концентрации, то найдем, что все их вращения практически одинаковы и равны той величине, которую можно назвать модулем кислотной части соли, ибо все модули различных неактивных основных частей равны нулю.

Из вышесказанного явствует, что при растворении вещества в жидкости его свойства подвергаются вообще изменению. Как же следует рассматривать процесс растворения — как химический или как физический? Этот вопрос подвергался многократному обсуждению, и изменение величины вполне определенных свойств привело многих химиков к заключению, что растворение должно быть отнесено к химическим процессам. Легкость, с которой многие вещества кристаллизуются из водного раствора в виде гидратов, естественно указывает на существование соединений этих веществ и воды в самом водном растворе. Однако, чрезвычайно трудно установить, в каком количестве подобные гидраты существуют в растворе, или каков их настоящий состав. Не может быть сомнения в том, что растворяемое вещество и растворитель часто реагируют друг с

другом и оказывают взаимное влияние на их свойства; но в настоящее время у нас нет общей теории относительно причины или природы этого влияния; за немногими исключениями для некоторых специальных случаев, мы даже не знаем эмпирических правил, чтобы в каждом отдельном случае можно было предсказать, как вероятнее всего проявится данное влияние. С другой стороны, если мы рассмотрим разбавленные растворы с точки зрения соотношений объема, давления и температуры для растворенного вещества, то найдем, что можно совершенно пренебречь влиянием растворителя и получить простые законы, имеющие самое общее применение. Это мы увидим в следующих главах.

T. S. Patterson, „Influence of Solvents on the Rotation of Optically Active Compounds“, *Journal of the Chemical Society* (1901), 79, 167, 477; (1902), 81, 1097, 1134.

E. W. Washburn, „Hydrates in Solution“, *Technological Quarterly* (1908), 21, 360.

ГЛАВА СЕМНАДЦАТАЯ.

ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ И ГАЗОВЫЕ ЗАКОНЫ ДЛЯ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ.

В предыдущей главе мы видели, что в некоторых отношениях существует значительная аналогия между газообразным состоянием вещества и состоянием его в разбавленном растворе. В настоящей главе будет показано, что эта аналогия не только внешняя, и что для веществ в разбавленном растворе существуют законы, совершенно сходные с простыми газовыми законами. Эти газовые законы (ср. III гл.) связывают объем, давление и температуру газообразных веществ, к которым они применяются; поэтому прежде всего мы должны рассмотреть, что следует понимать под объемом, давлением и температурой вещества в растворе. Очевидно, температура вещества в растворе есть температура самого раствора. За объем газа мы принимаем объем, в котором вещество распределено равномерно в газообразной форме. Объем, в котором растворенное вещество распределено равномерно, есть объем раствора, так что этот объем соответствует газовому объему. Остается еще найти для растворов аналогию газового давления. В случае газов наблюдаемое нами давление представляет давление, действующее на стенки содержащего газ сосуда, и может быть непосредственно измерено. В случае же растворенных веществ дело обстоит иначе: здесь давление на стенки содержащего раствор сосуда есть не давление растворенного вещества, а давление, производимое совокупной силой тяжести растворителя и растворенного вещества. Поэтому для вещества в разбавленном растворе нет видимой величины, соответствующей газовому давлению; и пока эта величина не была открыта, теория разбавленных растворов не развивалась.

Один опыт с газами может дать указание, в каком направлении надо искать аналогию газового давления в растворе. В случае жидкого раствора мы имеем два вещества, и нам нужно определить давление одного из них. Подобно этому, имея смесь двух газов, можем ли мы найти метод непосредственного измерения не только полного давления обоих газов, но и парциального давления одного из них. Действительно, существует теоретический метод, позволяющий нам сделать это, и были поставлены опыты, подтверждающие теорию. Предположим, что из двух газов *A* и *B* через некоторую перегородку может проходить один только *B*. Пусть газ *A* заключен в сосуд, сделанный из вещества, через которое *A* не может проходить, и пусть сосуд соединен с манометром для измерения давления газа в нем. Предположим, что первоначальное давле-

ние газа *A* внутри сосуда равно половине атмосферы, и пусть сосуд с его содержимым погружен в газ *B*, давление которого поддерживается неизменно при одной атмосфере. По нашему предположению, *B* может свободно проходить через вещество, из которого сделан содержащий газ *A* сосуд, и это будет продолжаться до тех пор, пока его давление внутри сосуда не будет равно его же давлению вне сосуда, именно одной атмосфере. Если между газом внутри сосуда и тем же самым газом вне сосуда существует равновесие, то не должно быть разницы в давлении *B* во всем занимаемом им объеме, так как газ *A* не производит заметного влияния на *B*. Теперь внутри сосуда полное давление составляет полторы атмосферы: одна атмосфера — парциальное давление газа *B*, и половина атмосферы — парциальное давление газа *A*, которое, вследствие непроницаемости сосуда для этого газа, остаётся постоянным при первоначальной своей величине. Снаружи сосуда мы имеем еще давление одной атмосферы, так что внутреннее давление, отвечающее равновесию, на пол-атмосферы больше давления снаружи сосуда. Избыток давления внутри сосуда, понятно, создает газ *A*, который не может проходить через перегородку; поэтому, взяв разность давлений с обеих сторон перегородки, мы получим парциальное давление вещества, для которого перегородка непроницаема. Нелегко получить перегородку, вполне проницаемую для одного газа и совершенно непроницаемую для другого; но палладий при умеренно высокой температуре выполняет эти условия довольно хорошо. Палладий обладает свойством поглощать водород при обыкновенных температурах и выделять обратно поглощенный газ при нагревании в вакууме до температур выше 100°. Он не проявляет этого свойства по отношению к другим газам: при температурах около 200° он образует перегородку, проницаемую для водорода, но непроницаемую для таких газов, как азот; окись или двуокись углерода. Производились опыты с одним из этих газов внутри палладиевой трубки и с водородом вне трубки при известном давлении. Теоретически можно было ожидать, что внутреннее давление возрастет на величину, равную внешнему давлению водорода. Оказалось, что это оправдывается приблизительно, но не вполне: при различных опытах действительное увеличение составляет от 90% до 97% теоретического. Все-таки этот результат довольно точно указывает на то, что названный метод измерения давления, производимого веществом в смеси, с успехом может быть применен и в других случаях.

Возьмем теперь жидкий раствор, например, раствор тростникового сахара в воде. Если бы мы могли изготовить полупроницаемую перегородку надлежащего рода, т.е. такую, которая была бы проницаема для воды и непроницаема для сахара, то мы могли бы определить давление в растворе, обусловливаемое присутствием сахара, кроме того, мы могли бы найти, как это давление изменяется с концентрацией раствора, с температурой и т. д.

Ботаник Пфеффер, исследуя осмотические явления в растительных клетках, приготовил различные перепонки, которые оказались вполне проницаемыми для воды и непроницаемыми для некоторых веществ, растворенных в воде. Такие перепонки были раньше открыты Морицем Траубе, но он не придал им такой формы, чтобы удобно было с ними работать. Это — главным образом, осадочные перепонки, образование ко

торых легко наблюдать в маленькой чашке. Если к раствору железисто-синеродистого калия прибавить раствор уксуснокислой меди, то образуется шоколадно-бурый осадок железистосинеродистой меди; если оба раствора внести вместе в чашку очень осторожно, избегая механического смешения, то осадок примет форму тонкой пленки или перепонки, отделяющей оба раствора друг от друга и непроницаемой для обоих растворенных веществ. Опыт можно вести следующим способом, предложенным Траубе. Берется узкая стеклянная трубка, длиной в 15 см, открытая с одного конца и закрытая с другого куском каучуковой трубки, снабженной зажимом. Сжав каучуковую трубку ниже зажима пальцами и затем отняв их, в стеклянную трубку втягивают несколько капель 2.8% раствора уксуснокислой меди. После этого трубку погружают в пробирку, содержащую несколько кубических сантиметров 2.4% раствора железистосинеродистого калия. Если жидкость внутри трубки у отверстия образует ровную поверхность, которую можно получить посредством осторожного сжатия каучуковой трубки, то железистоцианистая медь осаждается в виде тонкой прозрачной пленки, которая закрывает отверстие трубки. Тот факт, что диффузия растворенных солей прекращается этой перепонкой, видно из следующего: перепонка остается прозрачной и чрезвычайно тонкой в течение значительного промежутка времени, указывая этим, что медная и калиевая соли не соприкасаются уже друг с другом. К одному из образующих перепонку растворов, — лучше к тому, который помещен во внутреннюю трубку, — можно добавить вещество вроде хлористого бария, малые количества которого легко могут быть определены, тогда окажется, что хлористый барий совершенно не пройдет через перегородку даже в том случае, если сила тяжести способствует смешению.

Хотя эти опыты доказывают возможность существования перепонки, проницаемых для жидкого растворителя, но не для веществ, растворенных в нем, но они не применимы для исследования давления, производимого растворенными веществами; причина заключается в том, что перепонки очень нежны и могут прорваться вследствие очень незначительного давления или механического сотрясения. Пфеффер разрешил эту задачу, осадив подобные пленки в порах неглазурированных сосудов из тонкой глины, подобных тем, которые употребляются для исследования диффузии газов. Для этого он помещал один из образующих перепонку растворов внутрь пористого сосуда, а другой снаружи. Проникая постепенно в стенки с противоположных сторон, оба раствора встречаются внутри стенок и тут в порах на месте встречи отлагают полупроницаемую перепонку. Хотя эта перепонка так же нежна, как и в предыдущем случае, но теперь, благодаря той опоре, которую представляет для нее вещество пористого сосуда, она способна выдержать гораздо большее давление. Если перепонка должна подвергнуться действию высокого давления, то при ее изготовлении следует соблюдать большую предосторожность, чтобы избежать всякой возможности разрыва перепонки; но если желательно показать это явление лишь качественно, то перепонку можно изготовить просто следующим образом.

Наиболее удобную форму пористого сосуда для данной цели представляет шарик, снабженный шейкой, в которую можно вставить каучуковую пробку. Эти шарики применяются при опытах с диффузией газов;

предварительно необходимо лишь промыть и пропитать их водой, вымачивая в проточной воде в течение дня. Шейка шарика высушивается и покрывается изнутри и снаружи расплавленным парафином, которому затем дают затвердеть. В шарик до уровня выше нижнего края парафинового слоя вводят раствор медного купороса (2.5 г на литр), и затем шарик помещают в стакан; в последний наливают раствор железистосинеродистого калия (2.1 г на литр), пока шарик не покроется до шейки. По истечении нескольких часов шарик вынимают из раствора, опорожняют и прополаскивают водой. Если теперь шарик наполнить раствором сахара и поместить в чистую воду, то вода будет проходить внутрь через полупроницаемую перепонку. Это можно видеть лучше всего, вставив в шейку хорошо пригнанную пробку, через которую проходит длинная узкая стеклянная трубка, открытая с обоих концов. По мере того, как вода проникает внутрь шарика, раствор поднимается в узкой стеклянной трубке, и увеличивается давление на внутреннюю поверхность полупроницаемой перегородки. Благодаря испытываемому водой сопротивлению при прохождении через мелкие поры шарика, процесс совершается медленно; но в течение часа можно наблюдать поднятие на несколько дюймов, и в 24 часа раствор может подняться в трубке на высоту от 2 до 3 метров. Обыкновенно, когда давление значительно превышает три метра воды, приготовленная таким образом, без особых предосторожностей, перепонка разрывается, и уровень жидкости больше не поднимается.

В случае совершенной перепонки, способной выдержать высокие давления, возникает вопрос: когда прекратится увеличение давления внутри шарика? Пфеффер исследовал этот вопрос и получил следующие результаты. Для данного раствора давление продолжает увеличиваться медленно, пока не достигается определенная максимальная величина, после чего оно остается постоянным. Это максимальное давление, названное Пфеффером осмотическим давлением, меняется с природой растворенного вещества. Следующая таблица содержит максимальные давления в сантиметрах ртутн, наблюденные для 1% растворов нижеупомянутых веществ:

Тростниковый сахар	47.1
Декстрин	16.6
Азотнокалиевая соль	178
Сернокалиевая соль	193
Камедь	7.2

Оказалось, что давление зависит от концентрации раствора и очень близко пропорционально ей; это можно видеть из следующей таблицы для тростникового сахара, в которой концентрации даны в процентах, а давление в сантиметрах ртутн:

Концентрация	Давление	Отношение
1	53.5	53.5
2	101.6	50.8
2.74	151.8	55.4
4	208.2	54.1
6	307.5	57.3



Для азотнокалиевой соли отношения менее постоянны.

Концентрация	Давление	Отношение
0.80	130.4	163
1.43	218.5	153
3.3	436.8	133

По мере увеличения концентрации здесь отношение давления к концентрации уменьшается, но Пфеффер показал, что в действительности это обусловливается перепонкой, которая не является совершенно непроницаемой для азотнокалиевой соли; вследствие этого небольшое количество этой соли проходило через нее, в особенности при высоких давлениях, и потому не достигалось надлежащего максимума.

На максимальное давление влияет также температура, как можно видеть из следующих результатов, полученных для однопроцентного раствора сахара:

Температура	Давление
6.8°	50.5
13.2	52.1
14.2	53.1
22.0	54.8

Здесь ясно видно правильное увеличение давления с повышением температуры.

Все эти опыты были выполнены Пфеффером в 1877 г., но лишь в 1887 году Вант-Гофф воспользовался ими, как экспериментальной основой, и опубликовал полную теорию разбавленных растворов. Проницаемая перепонка позволяет нам непосредственно измерять давление, вызываемое присутствием растворенного вещества, так что в разбавленных растворах мы можем считать его аналогичным газовому давлению.

Теперь у нас имеются все величины, необходимые для исследования соотношений между давлением, объемом и температурой веществ в разбавленных растворах и для сравнения числовых результатов с соответствующими соотношениями для газов. Рассматриваемое нами давление есть осмотическое давление, температура представляет температуру раствора, а объем — объем, занимаемый раствором.

Результаты Пфеффера показывают, прежде всего, что осмотическое давление при постоянной температуре пропорционально концентрации раствора, т.е. количеству вещества в данном объеме. Другими словами, осмотическое давление данного количества вещества обратно пропорционально объему содержащего его раствора. Таким образом, мы имеем закон, вполне аналогичный с законом Бойля для газов: объем изменяется обратно пропорционально давлению.

Следующая таблица для маннита, заимствованная из новейших экспериментальных данных Морза и его сотрудников, показывает точность, с которой соблюдается закон Бойля для растворов.

Граммов маннита в 100 гр. воды	Весовая моляр- ность раствора	Осмотическое да- вление при 10°	Осмотическое да- вление при 40°
1.82	0.1	2.314 атм.	2.557 атм.
3.64	0.2	4.609 "	5.107 "
5.46	0.3	6.940 "	7.664 "
7.28	0.4	9.209 "	10.216 "
9.10	0.5	11.613 "	12.804 "

Из этих чисел совершенно ясно, что осмотическое давление пропорционально концентрации, как это сказано выше. Весовым молярным раствором называется такой, который содержит грамм-молекулярный вес в 1000 граммах или 1 литре воды. Обычно молярным раствором считается такой, который содержит грамм-молекулярный вес в 1 литре раствора. Для очень разведенных растворов оба определения на практике совпадают, но для крепких растворов они значительно различаются. Весовые молярные растворы обычно применяются при определениях молекулярного веса веществ в растворах (ср. гл. XIX).

Из чисел Пфеффера Вант-Гофф показал, что осмотическое давление данного раствора приблизительно пропорционально его абсолютной температуре. Данные Морза для маннита вполне подтверждают это заключение. Если взять сумму осмотических давлений при 10° в приведенной выше таблице, то получается число 34.685, для 40° — получаем 38.348. Отношение этих чисел равно $38.348:34.685=1.106$, тогда как отношение соответствующих температур, выраженных в абсолютной шкале, также равно $313:283=1.106$. Таким образом, мы имеем второй точный закон, подобный закону для газов: при постоянном объеме давление пропорционально абсолютной температуре (ср. стр. 20). Из этого закона и закона Бойля можно вывести закон Гэи-Люссака для разведенных растворов, а именно: при постоянном осмотическом давлении объем раствора пропорционален абсолютной температуре.

Комбинируя оба эти закона для разбавленных растворов, мы можем сказать, что произведение осмотического давления на объем пропорционально абсолютной температуре, т.-е. для веществ в разбавленном растворе, как и для газов, мы можем написать уравнение

$$pv = RT.$$

Теперь остается лишь найти соотношение между константой R в данном случае и константой, соответствующей веществам в газообразном состоянии. На стр. 22 мы вычислили величину этой константы для грамм-молекулы газа; вычислим теперь ее из данных Пфеффера для грамм-молекулы сахара, растворенного в воде.

Для однопроцентного раствора тростникового сахара Пфеффер наблюдал при 0° осмотическое давление, равное 49,3 сантиметрам ртутного столба. Это соответствует давлению в 49.3×13.59 грамм-сантиметров (ср. стр. 3). Грамм-молекулярный вес тростникового сахара равен 342, и, следовательно, объем однопроцентного раствора, содержащий грамм-молекулярный вес, составляет 34 200 куб. см. Абсолютная температура раствора равна 273° , так что для константы мы имеем величину

$$R = \frac{49.3 \times 13.59 \times 34\,200}{273} = 83\,932.$$

Эта величина практически тождественна с величиной, полученной для газовой константы, которая, как мы видели, равна в тех же единицах 84700.

Можно сделать такое же вычисление из данных Морза для маннита. Экстраполируя результаты для 0.01 нормального раствора (концентрация, для которой оба определения нормальности совпадают), мы по-

лучаем осмотическое давление в 0.231 атм. при 10°C . Осмотическое давление в граммах-сантиметрах равно следовательно 0.231×1033 (ср. стр. 3); объем, содержащий одну грамм-молекулу растворенного вещества, приближенно равен 100 000 куб. см. Абсолютная температура равна 283° . Отсюда имеем

$$R = \frac{0.231 \times 1033 \times 100\,000}{283} = 84\,300,$$

т. е. число, практически тождественное с газовой константой.

В случае растворов тростникового сахара более высоких концентраций, чем те, с которыми имел дело Пфеффер, Морз нашел, что при низких температурах константа для растворов на 6—10% выше газовой константы, но при высоких температурах обе константы тождественны. Растворы глюкозы, подобно растворам маннита, точно подчиняются газовым законам.

Итак, в смысле соотношений давления, температуры и объема, между газами и веществами в разбавленном растворе существует полная аналогия. Тождество константы в обоих случаях указывает на то, что осмотическое давление растворенного вещества количественно равно тому газовому давлению, которое производило бы данное вещество, если бы оно в газообразном состоянии занимало такой же объем, как и раствор. Действительно, если вообразить, что устранен растворитель, то взамен осмотического давления на полупроницаемую перепонку мы будем иметь газовое давление равной величины. Это сходство между газообразным и растворенным веществом является чрезвычайно важным, так как оно дает нам возможность распространить на растворенные вещества заключения, выведенные из рассмотрения соотношений между температурой, объемом и давлением газов. Например, оно дает нам возможность сразу определить молекулярные веса растворенных веществ на основании одновременных измерений температуры, объема и осмотического давления раствора подобно тому, как из таких же величин определяются молекулярные веса газов и паров. Точное измерение осмотического давления представляет чрезвычайно трудную задачу, и выполнить ее пытались лишь один или два исследователя, так что молекулярные веса редко определяются непосредственно этим путем. Но существуют другие величины, поддающиеся легкому и точному измерению, которые, как оказывается, пропорциональны осмотическому давлению; ими и пользуются для определения молекулярных весов, как будет показано в одной из следующих глав.

В осмотическом давлении мы можем усматривать причину диффузии веществ в растворе. Подобно тому как в газах мы имеем движение из области высшего давления в область низшего, так и в растворах происходит движение из области высшего осмотического давления в область низшего. Поэтому мы принимаем осмотическое давление за движущую силу в растворах, и если измерить ее величину, то она окажется весьма значительной. Так, осмотическое давление какого-нибудь нормального раствора превышает 22 атмосферы (ср. стр. 22). Несмотря на эту большую движущую силу, процесс диффузии в растворе, как мы видели, совершается очень медленно. Нернст вычислил, что сила, необходимая для того, чтобы передвигать граммы растворенной мочевины через воду со

скоростью 1 см в секунду, равна весу в 40 000 тонн. Следовательно, сопротивление, которое оказывает вода движению растворенного вещества, чрезвычайно велико. Мы можем предполагать, что это обуславливается незначительными размерами растворенных частичек. Для того, чтобы вещество в виде тонкой пыли осело, требуется несколько дней, даже в совершенно спокойной атмосфере, между тем как вещество такого же самого веса в компактном виде падает на землю всего в несколько секунд. Движущая сила, именно притяжение данного вещества землей, одинакова в обоих случаях, но сопротивление, оказываемое воздухом малым частицам, несравненно больше того сопротивления, которое испытывает компактная масса.

Можно считать, что осмотическое давление всегда существует в растворе, независимо от того, можно ли его наблюдать при помощи полупроницаемой перегородки или нет. В обыкновенных реактивных склянках осмотическое давление доходит до 100 атмосфер. Конечно, этого давления не испытывают стенки склянки, и оно не проявляется на свободной поверхности жидкости. Там, где жидкость приходит в соприкосновение с содержащим ее сосудом, мы находим жидкую поверхность; исследование величины сил, действующих при явлениях поверхностного натяжения, приводит нас к заключению, что давление, действующее под прямым углом к свободной поверхности жидкости и направленное внутрь жидкости, измеряется сотнями и даже тысячами атмосфер. Таким образом, как бы осмотическое давление ни было велико в обычных растворах, в сравнении с поверхностным давлением в жидкостях оно незначительно, и, следовательно, его существование не проявляется на свободной поверхности жидкостей. Осмотическое давление мы можем измерить непосредственно лишь тогда, когда устраняется это поверхностное давление. Жидкий растворитель легко может проникать через полупроницаемую перегородку, благодаря чему на полупроницаемой перегородке нет жидкой поверхности в обычном смысле, и, следовательно, нет поверхностного давления обычного типа. Таким образом, эта непрерывность распределения жидкости через полупроницаемую перегородку дает нам возможность определять разность внутренних давлений между раствором и растворителем.

Для объяснения природы осмотического давления были предложены разные гипотезы, но ни одна из них не может считаться удовлетворительной. Они основаны на более или менее вероятных предположениях относительно характера движения растворенных молекул, степени притяжения между ними и частицами растворителя, капиллярных явлений в „порах“ полупроницаемой перегородки и т. п. Однако, мы так мало знаем об этих явлениях, что до сих пор не удалось вывести никаких важных заключений.

Относительно осмотического давления можно указать на одно обстоятельство, которое не зависит ни от какого предположения об его природе, и о котором было уже упомянуто в предыдущем изложении. Осмотическое давление какого-либо раствора не зависит от природы полупроницаемой перегородки. Кроме перепонки из железистосинеродистой меди, Пфеффер исследовал различные перепонки. Например, в пористом сосуде могут быть осаждены перепонки из берлинской лазури или из танниново-желатинного соединения по способу, описанному при

железистосинеродистой меди; они проявляют подобное же действие по отношению к воде и к растворенным в ней веществам. Пфеффер нашел, что, в общем, осмотическое давление всякого раствора изменяется с природой применяемой перегородки, но в действительности это обуславливалось тем, что перегородки не были совершенно непроницаемы по отношению к растворенному веществу: наблюдаемые максимальные давления не соответствовали действительному осмотическому давлению, но были несколько ниже, в зависимости от степени проницаемости перегородки. Можно привести теоретическое доказательство того, что природа перегородки не влияет на величину осмотического давления, если только она совершенно непроницаема по отношению к растворенному веществу и проницаема по отношению к растворителю. Допустим, что у нас имеются две перегородки (рис. 33), одна из которых, *A*, дает с данным раствором и растворителем большее осмотическое давление, чем другая, *B*. Если в сосуде, содержащем раствор, гидростатическое давление меньше осмотического, то жидкость будет проникать через перегородку из растворителя в раствор; если же оно больше осмотического давления, то

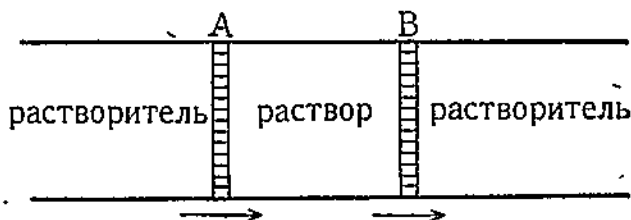


Рис. 33.

жидкость будет проникать из раствора в растворитель. Пусть раствор, растворитель и диафрагмы соединены в одну действующую систему, как показано на рисунке. Если первоначально раствор находится под большим гидростатическим давлением, чем осмотическое давление, соответствующее перегородке *B*, то растворитель будет вытекать через диафрагму, и внутри давление будет уменьшаться и стремиться уравнивать давление. Но как только давление понизится до величины, меньшей, чем осмотическое давление, соответствующее перегородке *A*, растворитель будет проходить через *A* в ячейку. Внутри давление делается опять слишком велико для *B*, и поэтому растворитель будет продолжать вытекать наружу. Таким образом, мы будем иметь непрерывный ток растворителя через ячейку слева направо; так как этот перенос не меняет условий, то ток будет продолжаться бесконечно, и им можно воспользоваться для производства работы, т.е. таким путем мы могли бы получить *perpetuum mobile* (ср. гл. XXXVI). Так как это невозможно, то наше предположение, что осмотические давления, соответствующие обеим перегородкам, различны, очевидно, неверно, поэтому мы приходим к заключению, что осмотическое давление раствора не зависит от применяемой при его измерении диафрагмы, если только эта диафрагма совершенно непроницаема для растворенного вещества.

Хотя непосредственное измерение осмотического давления сопряжено с большими затруднениями, но иногда можно легко определить, имеет ли

раствор большее или меньшее осмотическое давление, чем другой раствор того же самого или другого вещества, или же осмотические давления их равны. Это можно сделать либо с помощью такой осадочной перепонки, какую употреблял Траубе, либо с помощью естественной полупроницаемой перепонки. Когда на конце трубки образуется осадочная перепонка, как описано выше, оба раствора, образующие осадок, в общем случае имеют разные осмотические давления. Но растворитель-вода проникает через перепонку из раствора с меньшим осмотическим давлением в раствор, обладающий большим осмотическим давлением. Если раствор вне ячейки имеет большую концентрацию, то он обогащается водой, становится более разбавленным в непосредственном соседстве с перепонкой, и, благодаря своему меньшему удельному весу, поднимается во внешней жидкости. В этом легко убедиться при помощи прибора Теплера, обнаруживающего весьма малые разности преломляющей способности жидкостей. Если наружный раствор имеет меньшее осмотическое давление, чем внутренний, то вода будет проникать внутрь через перепонку, наружный раствор делается более концентрированным вблизи перепонки, причем изменение обнаруживается разницей в плотности и преломляющей способности, как и прежде. Наконец, если оба раствора обладают одинаковым осмотическим давлением, то переноса воды не наблюдается, и, следовательно, не меняется ни плотность ни преломляющая способность растворов. Таким образом, мы имеем способ, дающий возможность определять, когда два раствора, образующие перепонку, изоосмотичны, или изотоничны. Этот термин применяется к растворам, имеющим одинаковое осмотическое давление.

Способ, позволяющий пользоваться естественными полупроницаемыми перегородками, состоит в следующем. Известно, что протоплазма растительных клеток имеет особого рода оболочку, которая в известной степени играет роль полупроницаемой перепонки: она задерживает растворенные вещества в клеточном соку и свободно пропускает через себя воду. Поэтому, если протоплазму клетки привести в соприкосновение с чистой водой или с раствором, имеющим меньшее осмотическое давление, чем содержимое клетки, то вода будет проникать через оболочку в протоплазму. С другой стороны, если содержимое клетки имеет меньшее осмотическое давление, чем раствор, с которым протоплазма приводится в соприкосновение, то вода будет проникать наружу через оболочку. Наконец, если наружный раствор имеет такое же осмотическое давление, как и раствор внутри оболочки протоплазмы, то не будет обмена воды между клеткой и наружным раствором. В случае некоторых клеток, переход воды в клетку или из клетки легко наблюдать благодаря видимому увеличению или уменьшению объема. Так, если подходящую растительную клетку привести в соприкосновение с раствором, имеющим большее осмотическое давление, чем раствор внутри протоплазмы, то мы увидим, что зернистое или окрашенное содержимое клетки сжимается и отстает от клетки благодаря потере воды и сокращению объема. Путем разбавления наружного раствора легко найти концентрацию, при которой как раз прекращается это сжатие; тогда содержимое клетки изотонично с этим раствором. Точно таким же способом можно найти раствор другого вещества, изотоничный с той же клеткой: эти два раствора изотоничны

друг с другом. Это последнее положение доказано опытами, которые показывают, что два раствора, оказывающиеся изотоничными по отношению к клетке одного рода, изотоничны также и по отношению к клеткам других родов. Это опять-таки указывает на то, что природа перегородки не влияет на осмотическое давление, если только она непроницаема для растворенного вещества.

В последующем изложении практически везде будет принято, что осмотическое давление раствора в точности пропорционально его концентрации. Это соотношение однако не всегда является точным, и в действительности оправдывается лишь для разбавленных до определенной степени растворов. Причины, конечно, не приходится искать далеко. Как было уже выше указано, некоторые из обычных лабораторных растворов имеют осмотическое давление около 100 атмосфер. Концентрация раствора соответствует плотности в случае газа. Закон Бойля для газов гласит, что давление газа пропорционально его плотности, или, что то же самое, обратно пропорционально его объему. Но это далеко не оправдывается для давлений, доходящих до 100 атмосфер. Поэтому мы не можем ожидать, чтобы закон для растворов, предполагающий, что осмотическое давление пропорционально концентрации, — был в точности справедлив при таких высоких осмотических давлениях. В общем, мы не можем ожидать точной пропорциональности между осмотическим давлением и концентрацией, которая выше нормальной; мы очень часто убеждаемся в том, что следует рассматривать гораздо более разбавленные растворы, чтобы в точности можно было применить к ним простые газовые законы.

Сведения о приготовлении осмотических ячеек для точных измерений можно найти в следующих статьях:

H. N. Morse and J. C. W. Frazer, *American Chemical Journal*, 1902, 28, p. 1; 1905, 34, p. 1; 1908, 40, p. 266, 325.

H. N. Morse, "The osmotic pressure of aqueous solutions", *Carnegie Institute of Washington, Publications* № 198, 1914.

Earl of Berkeley and E. G. J. Hartley, *Philosophical Transactions*, 1906, 206, A, 481.

E. Fouard. *Journ al de physique* (1911) 5 Sér, 1; 627.

Для общего ознакомления с вопросом см.:

A. Findlay, *Osmotic Pressure*, London, 1919.

ГЛАВА ВОСЕМНАДЦАТАЯ.

ПРИЛОЖЕНИЯ ГАЗОВЫХ ЗАКОНОВ К РАЗБАВЛЕННЫМ РАСТВОРАМ.

При рассмотрении явлений испарения и затвердевания растворов, в главах VII и VIII, мы встретились с эмпирическими законами, теоретическую основу которых составляет понятие об осмотическом давлении. Сюда относятся законы, гласящие, что: 1) давление пара раствора меньше давления пара чистого растворителя на величину, которая пропорциональна концентрации раствора (стр. 73); 2) точка кипения раствора выше точки кипения растворителя на величину, пропорциональную концентрации раствора; 3) точка замерзания раствора ниже точки замерзания растворителя на величину, пропорциональную концентрации раствора.

Более точный термодинамический вывод этих соотношений из газовых законов для разбавленных растворов приводится в главе XXXVI, но в этой главе мы можем показать, по крайней мере приблизительно, соотношение величин. Прежде всего, мы рассмотрим связь между осмотическим давлением и относительным понижением давления пара.

На рисунке 34 *B* представляет пористый шарик с полупроницаемой перепонкой, осажденной внутри стенок (стр. 168). Он наполнен определенным раствором и погружен в чистый растворитель. Растворитель будет проникать в шарик, пока раствор не поднимется в трубке до той высоты, при которой разность уровней жидкостей внутри и снаружи шарика дает давление, равное осмотическому давлению раствора. Пусть это равновесие достигается в атмосфере, состоящей лишь из паров растворителя, и пусть разность уровней равна h . При этом предполагается, что температура везде остается при постоянной величине T по абсолютной шкале.

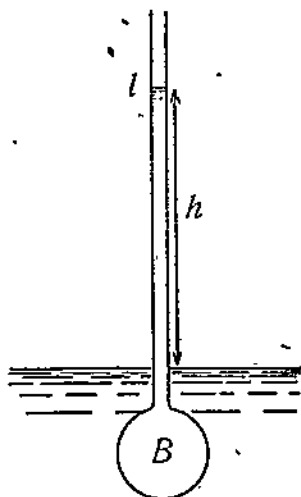


Рис. 34.

Заметим прежде всего, что давление пара на уровне l поверхности раствора должно быть одинаково внутри и снаружи трубки. В противном случае, — будь оно, допустим, больше внутри, чем снаружи, — пар переходил бы из области высшего давления в область низшего; благодаря

этому непосредственно над поверхностью раствора понизилось бы давление пара; вследствие этого испарилось бы некоторое количество растворителя, и давление достигло бы своей первоначальной величины, представляющей величину равновесия с раствором. Первоначальная величина снаружи трубки соответствует давлению пара чистого растворителя, так что приращение пара внутри трубки увеличило бы давление пара выше величины его равновесия, и, следовательно, некоторое количество пара сгустилось бы на поверхности чистого растворителя. Словом, данный процесс состоял бы в том, что некоторое количество жидкости испарялось бы внутри трубки и сгустилось бы в жидкость снаружи трубки. Понятно, это увеличило бы концентрацию раствора внутри шарика, и, таким образом, не было бы уже осмотического равновесия между раствором и растворителем. Чтобы восстановить осмотическое равновесие, некоторое количество растворителя проникло бы внутрь через перепонку и разбавило бы раствор до его первоначальной концентрации. Тогда жидкость в трубке достигла бы своей первоначальной высоты и первоначального давления пара, и вновь начался бы весь процесс. Таким образом, если допустить, что давление пара при l больше внутри трубки, чем снаружи на том же уровне, то мы будем иметь непрерывную циркуляцию растворителя от раствора к растворителю в виде пара и от растворителя к раствору в виде жидкости через полупроницаемую перепонку. Происходящий таким образом ток теоретически можно было бы применить для производства работы, и, следовательно, мы имели бы своего рода регретиум *mobile*, что невозможно. Подобным же образом, если предположить, что давление на уровне l больше снаружи трубки, чем внутри, то мы будем иметь непрерывную циркуляцию растворителя в противоположном направлении.

Итак, мы должны заключить, что давление внутри и снаружи трубки на одном и том же уровне l одинаково. Если теперь f есть давление пара растворителя при данной температуре, а f' — давление пара раствора, то разность $f - f'$, очевидно, есть разность давлений между уровнями обеих жидких поверхностей, т.е. между верхней и нижней поверхностью высоты h . Эта разность давлений обуславливается весом столба пара между обоними уровнями, действующим на квадратный сантиметр, и равна произведению высоты на абсолютную плотность столба пара, т.е. hd , где d представляет плотность, выраженную в граммах на кубический сантиметр.

Рассмотрим теперь грамм-молекулярный вес этого пара. Для него мы имеем

$$pv = RT,$$

где R есть обычная газовая константа. Плотность d равна весу, деленному на объем, т.е. $d = M/v$, где M представляет молекулярный вес растворителя в газообразном состоянии.

Давление газообразного растворителя есть f , так что мы получаем $v = RT/f$, и

$$d = \frac{fM}{RT}.$$

Выше мы видели, что $f - f' = hd$, или, подставив только что найденную величину d , получим $f - f' = h \cdot \frac{fM}{RT}$, откуда

$$\frac{f - f'}{f} = h \cdot \frac{M}{RT}$$

Далее, $f - f'$ есть понижение давления пара растворителя и поэтому $\frac{f - f'}{f}$ представляет пропорциональное или относительное понижение, которое и интересует нас. Таким образом, мы получили выражение для относительного понижения давления пара, состоящее из „осмотической высоты“ h и констант для газообразного растворителя. Теперь легко выразить h при помощи осмотического давления раствора и констант для жидкого растворителя.

Осмотическое давление, т.-е. избыток давления внутри ячейки, превышающий давление снаружи, равно высоте столба h , помноженной на абсолютную плотность жидкости. Эту плотность мы можем обозначить через s и принять ее равной абсолютной плотности чистого растворителя, ибо, если рассматриваемый раствор очень разбавлен, его плотность не будет сильно отличаться от плотности растворителя. Поэтому, если p представляет осмотическое давление, то мы имеем $p = hs$ или $h = \frac{p}{s}$.

Подставив это значение h в предыдущее уравнение, получим

$$\frac{f - f'}{f} = p \cdot \frac{M_2}{sRT} \quad (1)$$

В этой формуле относительное понижение выражено при помощи осмотического давления раствора и величин, относящихся к растворителю, которые при постоянной температуре постоянны. Ясно поэтому, что относительное понижение давления пара жидкости, происходящее вследствие растворения в ней какого-либо постороннего вещества при какой-нибудь температуре, пропорционально осмотическому давлению раствора независимо от природы растворенного вещества.

Пользуясь газовыми законами для растворов, мы можем исключить температуру из вышеприведенного выражения и представить его в более простой форме. Если мы выразим концентрацию раствора таким образом, чтобы n грамм-молекул растворенного вещества содержалось в W граммах растворителя, то для n грамм-молекул будем иметь уравнение

$$pv = nRT.$$

Далее, объем, в котором содержатся эти n грамм-молекул, равен весу растворителя W , деленному на плотность растворителя s , т.-е. $v = \frac{W}{s}$, так что

$$p = \frac{nsRT}{W}.$$

Подставив эту величину в предыдущее уравнение (1), получим

$$\frac{f-f'}{f} = \frac{nsRT}{W} \cdot \frac{M}{sRT}$$

или

$$\frac{f-f'}{f} = \frac{n}{W} \cdot M \quad (2)$$

Таким образом, относительное понижение выражается через концентрацию раствора и молекулярный вес растворителя в газообразном состоянии, который представляет постоянную величину. Согласно этому результату, температура не имеет влияния на величину относительного понижения. Это заключение находится в согласии с экспериментальными данными. Для данного количества любого растворителя относительное понижение пропорционально числу молекул растворенного вещества в растворе. Следовательно, если мы найдем, что для определенных количеств различных веществ, растворенных в одинаковом количестве одного и того же растворителя, относительное понижение давления пара растворителя одинаково, то мы придем к заключению, что эти количества содержат одинаковое число растворенных молекул; таким образом получается метод определения молекулярных весов веществ в растворе. Молекулярный вес растворенного вещества можно вычислить также с помощью относительного понижения давления пара, найдя новое значение для p из уравнения (1) и подставив полученное таким образом осмотическое давление в газовое уравнение.

Для данного количества одного и того же вещества, растворенного в одинаковом количестве различных растворителей, мы находим из уравнений (2), что относительное понижение пропорционально молекулярному весу растворителя в газообразном состоянии; при этом предполагается, что молекулярный вес растворенного вещества остается одним и тем же в различных растворителях.

Выражение относительного понижения принимает еще более простую форму, если вместо действительного веса мы введем число грамм-молекул растворителя. Вес растворителя можно представить в виде произведения числа молекул на грамм-молекулярный вес этого вещества в газообразном состоянии; т.-е. в виде MN , где N представляет число грамм-молекул растворителя в виде газа. Поэтому мы имеем

$$\frac{f-f'}{f} = \frac{n}{MN} \cdot M,$$

или

$$\frac{f-f'}{f} = \frac{n}{N} \quad (3)$$

Здесь относительное понижение выражено в виде отношения числа растворенных молекул к числу молекул, которое образовалось бы из растворителя при переходе его в пар.

Следует заметить, что число молекул N в вышеуказанном уравнении означает не число жидких молекул в растворителе, а лишь число газо-

образных молекул, могущих образоваться из жидкости. Это указание необходимо, ибо часто предполагалось, что это уравнение дает нам возможность определять молекулярный вес жидкого растворителя, что неверно. Как мы увидим, существуют методы определения молекулярных весов жидкостей, но данный метод не принадлежит к их числу.

При выводе вышеуказанных уравнений мы предполагали, что удельные веса рассмотренных растворов таковы же, как и соответствующих растворителей. Это предположение применимо лишь к очень разбавленным растворам, но оно дает достаточное приближение при практической работе, как показывают следующие числовые примеры.

Раствор 2.47 г бензойноэтилового эфира в 100 г бензола дал относительное понижение давления пара, равное 0.0123, т.-е., если давление пара чистого бензола 1, то давление пара раствора равно $1 - 0.0123$. Температура, при которой было произведено определение, равнялась 80°C ., и при этой температуре плотность бензола равна 0.812. Молекулярный вес газообразного бензола 78. Если подставить эти величины в уравнение (1), то получим

$$0.0123 = p \cdot \frac{78}{0.812 \times 84\,700 \times (273 + 80)},$$

откуда $p = 3880$ г на квадратный сантиметр, или около 3.7 атмосфер.

Если мы пожелаем вычислить молекулярный вес бензойноэтилового эфира из этих данных с помощью уравнения (2), то путем подстановки получим

$$0.0123 = \frac{n}{100} 78,$$

откуда $n = 0.0158$, т.-е. в 2.47 г бензойноэтилового эфира находится 0.0158 грамм-молекулы. Поэтому одна грамм-молекула растворенного бензойноэтилового эфира отвечает $2.47/0.0158 = 156$ г, или 156 представляет молекулярный вес бензойноэтилового эфира, растворенного в бензоле. Конечно, это число является лишь приближенным, но тем не менее оно дает указание на то, что молекулярный вес данного растворенного вещества практически равен молекулярному весу газообразного вещества, именно 150. Уравнение (3) приводит к такому же результату, ибо, чтобы получить число молекул N , мы должны разделить число взятых граммов, именно 100, на молекулярный вес, именно на 78.

Определение понижения давления пара слишком затруднительно и сложно, чтобы широко пользоваться им для определения молекулярных весов растворенных веществ; поэтому предпочтительно определять вместо него повышение точки кипения, которое в случае разбавленных растворов приблизительно ему пропорционально и поддается легкому и быстрому определению. Как известно, раствор нелетучего вещества при данной температуре имеет более низкое давление пара, чем чистый растворитель; поэтому понятно, для того, чтобы раствор и чистый растворитель могли иметь одинаковое давление пара, например, равное нормальному атмосферному давлению, необходимо нагреть раствор до более высокой температуры, чем растворитель. В силу этого точка кипения раствора всегда выше точки кипения чистого растворителя. Прилагаемая диаграмма

(рис. 35) показывает, что при малых изменениях понижение давления пара и повышение точки кипения приблизительно пропорциональны друг другу.

На рисунке три кривые линии представляют кривые давления пара чистого растворителя и двух растворов различных концентраций. При температуре t отрезок aa_1 представляет действительное понижение давления пара раствора 1, а отношение $aa_1 : ta$ — относительное понижение.

Для температуры T мы имеем соответствующие величины cc_1 и $cc_1 : Tc$. Так как для любого раствора относительное понижение не зависит от температуры, то мы имеем $aa_1 : ta = cc_1 : Tc$. Подобным же образом, для второго раствора $aa_2 : ta = cc_2 : Tc$, так что $aa_1 : aa_2 = cc_1 : cc_2$, или $aa_1 : a_1a_2 = cc_1 : cc_2$. Если бы кривые представляли прямые линии, то, в силу этих пропорций, они встретились бы в одной точке; но если мы рассмотрим очень малые понижения, наблюдаемые в разбавленных растворах, то их направления будут приблизительно и до такой степени

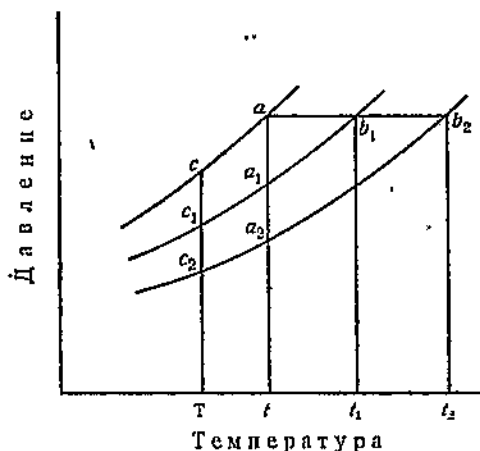


Рис. 35.

одинаковы, что на малых расстояниях их можно считать за параллельные прямые линии. Рассмотрим линию ab_2 , параллельную оси температур. Она представляет линию постоянного давления пара и пересекает кривые в точках, соответствующих температурам t_1 и t_2 . Отрезки ab_1 и ab_2 представляют повышения точек кипения, если точка кипения при атмосферном давлении равна t . Если бы данные кривые представляли параллельные прямые линии, то мы имели бы $aa_1 : aa_2 = ab_1 : ab_2$, т.-е. повышение точки кипения было бы пропорционально понижению давления пара, а следовательно, и осмотическому давлению.

Другая легко определяемая величина, пропорциональная осмотическому давлению, есть понижение точки замерзания в разбавленных растворах. При помощи диаграммы, подобной вышеприведенной, мы можем показать, что это понижение приблизительно пропорционально понижению давления пара, и таким образом косвенно установить связь с осмотическим давлением. На рис. 36 aO представляет кривую давления пара жидкого растворителя, например, воды, aO_1 — кривую давления пара твердого растворителя, льда. Температура t , при которой эти две кривые пересекаются, представляет точку замерзания чистого растворителя (ср. стр. 93). Кривые 1 и 2 представляют кривые давлений паров двух растворов, как и прежде. Они пересекают кривую льда в двух точках b_1 и b_2 , причем соответствующие температуры t_1 и t_2 представляют точки замерзания обоих растворов, т.-е. температуры, при которых лед и растворы находятся в равновесии, и при которых, следовательно, они имеют одинаковое со льдом давление пара. Далее, как и прежде, мы можем

считать кривые 0, 1 и 2 за три параллельные прямые линии, если будем рассматривать лишь слабые концентрации. Поэтому мы имеем $aa_1 : aa_2 = ab_1 : ab_2 = tt_1 : tt_2$. Но tt_1 есть понижение точки замерзания раствора 1, а tt_2 — понижение точки замерзания раствора 2. Следовательно, мы имеем понижения точек замерзания, пропорциональные понижениям давления паров aa_1 и aa_2 . Таким образом, понижения точек замерзания в разбавленных растворах пропорциональны осмотическим давлениям растворов, и потому вместо осмотических давлений ими можно пользоваться при определении молекулярных весов.

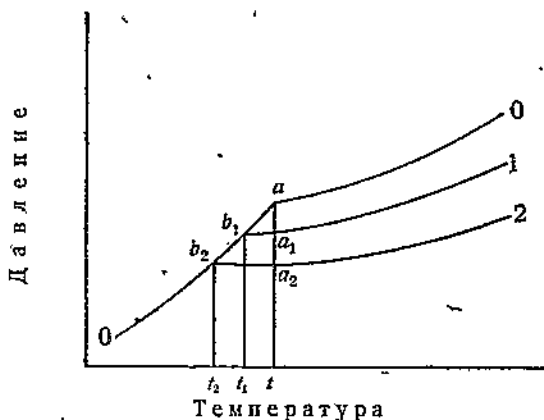


Рис. 36.

Путем приближенных допущений найдено, что

$$\text{повышение точки кипения} = cP$$

и

$$\text{понижение точки замерзания} = c'P,$$

где P представляет осмотическое давление, а c и c' — константы. Эти константы остаются постоянными для данного растворителя и приложимы для всех растворенных в нем веществ. По своей природе они соответствуют постоянному множителю в правой части уравнения (1) этой главы. Они находятся в зависимости от свойств растворителя, и вывод их из этих свойств будет изложен в главе XXXVI.

ГЛАВА ДЕВЯТНАДЦАТАЯ.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА.

1. Газообразные вещества. Плотность пара.

Когда возможно получить вещество в газообразном состоянии, то определение его молекулярного веса сводится, как мы видели в главе II, к нахождению веса пара в граммах, занимающего 22.4 литра при 0° и 760 мм, или веса пара в миллиграммах, занимающего 22.4 куб. см, если мы имеем дело с меньшими количествами. Вообще мы не можем взвешивать эти объемы пара при нормальных условиях. Например, в случае воды невозможно получить давление пара в 760 мм при 0° , так как давление паров воды при этой температуре измеряется лишь несколькими миллиметрами ртути. Но мы можем произвести действительное определение при любых условиях и затем при помощи газовых законов перечислить найденные результаты к нормальным условиям.

Поэтому практическая задача, подлежащая разрешению при определении плотности пара для нахождения молекулярных весов, состоит в измерении веса, объема, температуры и давления данного количества вещества в газообразном состоянии. Это можно выполнить различными путями, как показывает следующее краткое описание главных способов.

Способ Дюма. По этому способу определяют вес известного объема газа или пара: для этого наполняют газом шарик определенной емкости при атмосферном давлении и определенной температуре, запаивают, охлаждают и взвешивают. Объем шарика определяют, взвешивая его сначала пустым, а затем с водой. Вес шарика, наполненного воздухом, за вычетом веса содержащегося в нем воздуха (который можно вычислить из объема и известной плотности воздуха), дает вес пустого шарика. Вычтя последний вес из веса шарика, наполненного исследуемым газом, получим вес газа, наполняющего данный объем при данном давлении и данной температуре. Когда этот способ применяется к парам веществ, жидких при обыкновенной температуре, то он выполняется следующим образом. Емкость шарика равна 50—100 куб. см, и он имеет указанную на рисунке 37 форму. В шарик помещают несколько граммов жидкого вещества и затем погружают его в ванну постоянной температуры, которая приблизительно на 20° выше точки кипения данной жидкости. Жидкость в шарике закипает и вытесняет воздух, наполнявший прежде шарик. Когда пары перестанут выделяться, узкую шейку шарика запаивают около конца небольшим пламенем паяльной трубки. После этого в шарике

имеется определенный объем пара при известной температуре и известном давлении, так что остается только определить вес пара. Этот способ несколько затруднителен и обыкновенно применяется только к веществам, не-легко летучим.

Способ Гофмана. При этом методе, вместо того, чтобы определять вес известного объема пара, мы берем определенный вес вещества и измеряем объем, занимаемый им в виде пара, и давление, производимое паром. Употребляющийся для этой цели прибор представлен на рис. 38. Он состоит из внутренней трубки длиной около одного метра и с внутренним диаметром в 12 миллиметров; трубка эта разделена на кубические сантиметры. Ее наполняют ртутью и опрокидывают в ртутную ванну так, что в верхней части трубки образуется торричеллиева пустота. Снаружи этой трубки находится более широкая трубка, представляющая паровую муфту; пары кипящей жидкости проходят в нее через узкую трубку *d*

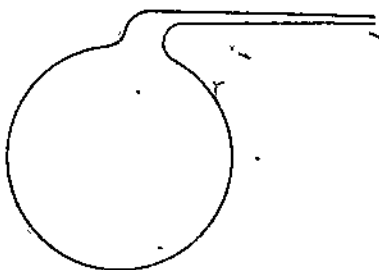


Рис. 37.

и выходят из нее вместе с стеснившейся жидкостью через боковую трубку, находящуюся над самой ртутью. Во внутреннюю трубку вводят в шарике или в очень маленькой закупоренной скляночке, сделанной для этой цели и вмещающей около десятой кубического сантиметра, взвешенное количество жидкости, плотность пара которой нужно определить. После этого внутреннюю трубку нагревают паром жидкости, кипящей в сосуде, соединенном с *d*; кипение продолжают до тех пор, пока пар не будет свободно выходить из нижней трубки, и уровень ртути во внутренней трубке не перестанет изменяться. Отвешенное количество вещества превращается таким образом в пар и занимает пространство над ртутью в верхней части градуированной трубки, при точке кипения взятой для нагревания жидкости и при давлении, равном атмосферному давлению, за вычетом высоты столба ртути *ab*.

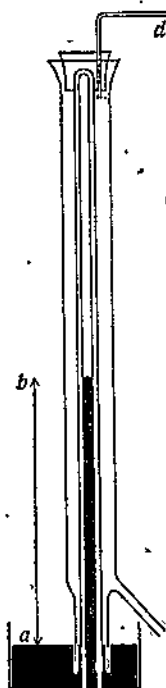


Рис. 38.

Наружная жидкость, употребляемая для нагревания внутренней трубки до постоянной температуры, есть обыкновенно вода. Понятно, последняя будет превращать в пары всякую жидкость, имеющую точку кипения ниже 100° , но на самом деле ею можно пользоваться и для жидкостей с гораздо более высокой точкой кипения, ибо во внутренней трубке испарение происходит под уменьшенным давлением.

Так, например, анилин с точкой кипения в 180° легко превращается в пары в приборе Гофмана действием кипящей воды, если взять такое количество, чтобы пары занимали лишь малую часть всего объема градуированной трубки.

Способ переменного давления. По этому способу известное количество вещества переводится в пары постоянного объема при определенной температуре, и отмечается увеличение давления, обусловливаемое превращением вещества в пары. Этот способ в разное время предлагался различными исследователями, но лишь в недавнее время обратил на себя должное внимание. Описываемая здесь форма прибора выработана Лемсденом.

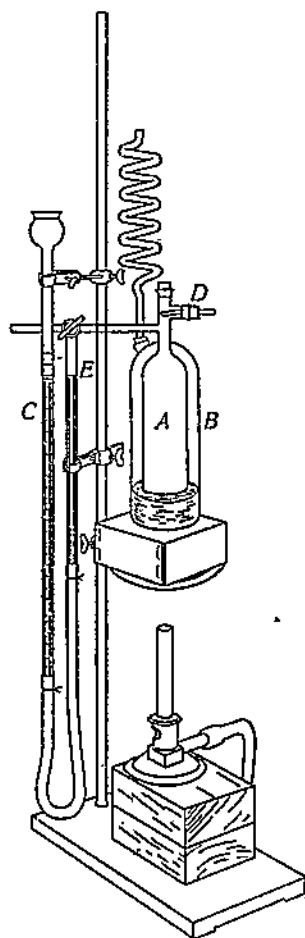


Рис. 39.

Испарительный цилиндр *A* (рис. 39), емкостью около 100 куб. см, впаян в окружающую паровую муфту *B*, в которой кипятится жидкость с подходящей точкой кипения. Боковая трубка с узким отверстием соединяется посредством трехходового крана с манометром *CE*, в котором ртуть всегда доводят до метки *E*, прежде чем делать отсчет. Шейка испарительного цилиндра имеет диаметр в 8 мм и снабжена короткой боковой трубкой для вставки пробки со стеклянной палочкой; последняя служит поддержкой для маленькой скляночки, содержащей взвешенное вещество. Шейка защищена от излишнего нагревания ширмой из асбестовой бумаги (не показанной на рисунке), находящейся наверху паровой муфты.

Чтобы выполнить опыт, жидкость в муфте кипятят минут пятнадцать на пламени бунзеновской горелки, нагревающей сетчатое дно асбестового ящика, в отверстии крышки которого находится паровая муфта. После этого температура делается постоянной, и ртуть доводят до метки *E*, причем все части прибора свободно сообщаются с воздухом через трехходовой кран. Затем капсулю, содержащую вещество, помещают в *D*, шейку прибора закрывают каучуковой пробкой, и кран поворачивают так, чтобы сохранить сообщение с манометром, устранив сообщение с воздухом. При поворачивании стеклянной палочки в *D* капсуля освобождается и падает в цилиндр, где тотчас начинается испарение. Пока вещество превращается в пары, постепенно поднимают подвижное градуированное колено манометра, чтобы в другом колене ртуть

стояла на уровне *E*. Через минуту давление делается постоянным, ртуть доводят точно до метки и отсчитывают разность уровней. Эта разность обуславливается давлением испарившегося вещества. Поэтому, если мы знаем объем прибора, точки кипения жидкости в муфте, вес вещества и вызванное им давление, то мы имеем все данные для вычисления его молекулярного веса. Правда, пары не распределяются равномерно в цилиндре, но так как не может быть изменения давления, если диффузия произойдет вплоть до достижения равномерности состава, то увеличение давления

непосредственно после испарения представляет давление, которое произвели бы пары, если бы они равномерно наполняли весь прибор.

В данном случае можно применить принцип, служащий часто для упрощенного определения молекулярного веса и других подобных вычислений. Если в этом случае температура и объем постоянны, т.-е. если пользоваться одним и тем же прибором и одной и той же жидкостью в муфте, то молекулярные веса двух веществ будут прямо пропорциональны взятым их количествам и обратно пропорциональны произведенным давлениям, т.-е.

$$\frac{M_1}{M_0} = \frac{w_1}{w_0} \cdot \frac{p_0}{p_1}$$

или

$$M_1 = \frac{M_0 p_0}{w_0} \cdot \frac{w_1}{p_1} = c \cdot \frac{w_1}{p_1}$$

Поэтому, если мы возьмем вещество известного молекулярного веса M_0 и определим давление p_0 , вызываемое испарением данного его количества w_0 , то мы можем найти, при помощи вышеприведенной формулы, „константу“ c для прибора, зависящую от объема и температуры; при этом нет надобности знать последние, если только при исследовании вещества с неизвестным молекулярным весом M_1 они сохраняют свои первоначальные значения. Этот способ является особенно подходящим для высоких температур, когда гораздо легче поддерживать температуру в течение некоторого времени постоянной, чем определять ее точно. Этот способ исключает также поправки на объем при расширении цилиндра вследствие увеличения температуры и на разность температур между самим цилиндром и соединенными с ним частями.

Способ Виктора Мейера. Этот способ сходен со способом Гофмана, ибо при его выполнении переводится в парообразное состояние отвешенное количество жидкости, но он отличается от других способов следующим: газ, которого объем, температура и давление определяются в действительности, представляет не исследуемые пары, а равный объем воздуха, вытесненного парами. Благодаря простоте прибора и удобству манипуляции, этот способ широко применяется на практике, когда не требуется большой точности. (Рис. 40).

Прибор состоит из цилиндрического сосуда, емкостью около 100 куб. см с длинной шейкой, верхняя часть которого снабжена двумя боко-

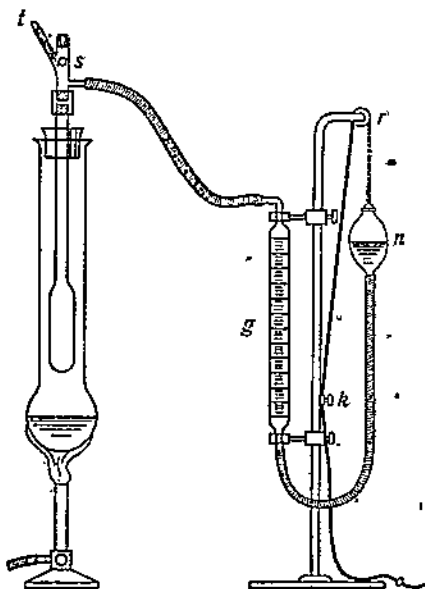


Рис. 40.

выми трубками. Одна из этих боковых трубок служит отводной трубкой; она соединена посредством куска толстостенной, узкой каучуковой трубки с измерительной трубкой *g*, которая в начале опыта наполняется водой. Через другую боковую трубку в шейку вдвинута стеклянная палочка, которая вставлена при помощи короткого куска каучуковой трубки, позволяющей ей свободно поворачиваться. Отвешенное количество жидкости, плотность пара которой требуется определить, содержится в маленьком шарике *s*, который удерживается посредством палочки *t*. Главная трубка наверху закрыта пробкой, а на дне ее находится небольшое количество асбеста для предохранения стекла от разбивания при падении шарика. Широкая цилиндрическая часть и большая часть шейки нагревается посредством жидкости, кипящей в наружном цилиндре с шарообразным дном. Чтобы выполнить опыт, уровень воды в измерительной трубке приводят к нулю, двигая резервуар *n*, шарик кладут на свое место и начинают нагревать прибор, причем верхнее отверстие трубки остается открытым. Когда температура всего прибора делается постоянной, трубку закрывают и в течение нескольких минут наблюдают уровень воды в измерительной трубке. Если он незначительно изменяется, то его вновь приводят к нулю и дают упасть шарiku, быстро отодвинув назад палочку *t*. Жидкость тотчас же начинает испаряться, и воздух переходит в измерительную трубку. Чтобы держать газы в приборе под атмосферным давлением и таким образом предотвратить утечку, воду в резервуаре держат на том же уровне, как и в измерительной трубке, все время опуская резервуар. Испарение заканчивается обыкновенно приблизительно в течение одной минуты; если после двух-трех минут уровень воды не изменится в измерительной трубке, то отсчитывают объем и в то же самое время отмечают барометрическое давление, а также температуру по термометру, находящемуся вблизи измерительной трубки. Если взять для опыта такое вещество, как бром, который дает окрашенные пары, то легко видеть распределение испарившегося вещества в приборе.

Распределение температуры по всему прибору одинаково в начале и после испарения вещества; поэтому объем собранного воздуха таков же, как и объем образовавшихся паров, после приведения к температуре и давлению, при которых измеряется собранный воздух. При этом температура представляет температуру воды, давление — давление атмосферы за вычетом упругости паров воды; упругость паров воды, над которой собран газ, и давление самого газа составляют вместе все давление, равное давлению, указываемому барометром.

Пользуясь прибором простейшей формы, газ собирают в градуированной трубке над водой, находящейся в чашке, причем в этом случае применяется длинная боковая трубка; она имеет узкое отверстие и согнута подходящим образом для выпуска газа.

Легко видеть, что при этом способе определения плотности пара не требуется знания температуры, при которой происходит испарение; так как изменение температуры одинаково влияет на все газы, то сжатие данного объема горячего воздуха при охлаждении таково же, как и сжатие, претерпеваемое самими парами. Таким образом, вместо измерения объема при температуре испарения мы определяем уменьшенный объем при температуре воздуха. Применяемая для нагревания жидкость должна иметь в

общем точку кипения по крайней мере такую же высокую, как и точка кипения исследуемого вещества, и кипение нагревающей жидкости должно быть настолько интенсивным, чтобы пары сгущались на протяжении двух третей наружной трубки.

Способ вычисления молекулярного веса из наблюдаемых данных плотности пара можно видеть на следующем примере. Шарик содержал 0.1008 г хлороформа с точкой кипения в 61° и был брошен в трубку, нагреваемую парами кипящей воды. Собранный воздух составлял 22 куб. см, температура была равна 16.5° и высота барометра 707 мм. Давление паров воды при 16.5° равно 14 мм, так что действительное давление газа было $707 - 14 = 693$ мм. Теперь остается решить следующую пропорцию: если 100.8 мг паров хлороформа при 16.5° и 693 мм занимают объем 22 куб. см, то какое число миллиграммов будет занимать 22.4 куб. см при 0° и 760 мм? Иначе говоря, нужно вычислить выражение

$$\frac{100.8 \times 22.4 \times (273 + 16.5) \times 760}{22 \times 273 \times 693}$$

Полученный результат равен 119, а истинный молекулярный вес хлороформа, вычисленный по его формуле, немного выше 118.

Следует помнить, что при определении молекулярных весов по плотности пара получаются лишь приближенные результаты: мы предполагаем, что пары в точности подчиняются простым газовым законам, но это далеко не справедливо, когда пары имеются при температуре, лишь незначительно отличающейся от точки кипения жидкости, из которой они образовались. Однако, так как плотность пара только дополняет результаты анализа при установлении точной величины молекулярного веса, то ошибка в 5% или даже в 10% этой величины не важна; число, полученное по плотности пара, просто определяет выбор между весом, отвечающим простой формуле, и его кратным. Молекулярный вес хлороформа в вышеуказанном примере может по результату анализа равняться лишь 118 или кратному от 118, и определение плотности пара ясно указывает, что простейшая формула в данном случае моно-молекулярная.

2. Растворенные вещества. Осмотическое давление.

Принимая полное сходство соотношений давления, температуры и объема веществ в разбавленном растворе и в газовом состоянии, мы, очевидно, можем определить молекулярный вес растворенного вещества путем одновременного исследования его веса, температуры, объема и осмотического давления.

Пфеффер нашел, например, что однопроцентный раствор тростникового сахара при 32° имеет осмотическое давление в 544 мм. Один грамм или 1000 мг тростникового сахара занимают в этом случае приблизительно 100 куб. см. Поэтому мы попрежнему имеем следующую пропорцию: если 1000 мг сахара занимают 100 куб. см при 32° и 544 мм, то какое число миллиграммов будет занимать 22.4 куб. см при 0° и 760 мм? Ответ таков:

$$\frac{1000 \times 22.4 \times (273 + 32) \times 760}{100 \times 273 \times 544} = 347$$

Молекулярный вес тростникового сахара, вычисленный по формуле $C_{12}H_{22}O_{11}$,

равен 342. Ясно, следовательно, что молекулярная формула тростникового сахара в водном растворе отвечает наиболее простой формуле, выражающей результаты анализа.

Если бы не было чрезвычайно трудно приготовление перепонки, совершенно непроницаемых для растворенного вещества, то этот способ был бы наиболее подходящим и наиболее точным для определения молекулярных весов веществ в сильно разбавленном растворе.

Быстрые и точные определения осмотического давления производятся при помощи полупроницаемых перепонки, отложенных в коллоидных пленках, поддерживаемых цилиндрами из металлической сетки. Исследуемое осмотическое давление уравнивается изотоническим раствором сахара. Если известны концентрации обоих растворов, находящихся в равновесии, то легко вычислить отношение определяемого молекулярного веса к молекулярному весу сахара (342). На опыте найдено было, например, что концентрации изотонических растворов маннита и тростникового сахара равны соответственно 1.5 и 2.8; следовательно, молекулярный вес маннита

равен $\frac{342 \times 1.5}{2.8} = 183$, тогда как вес, отвечающий формуле $C_6H_{14}O_6$ равен 182. Этот метод применим к очень разбавленным растворам.

3. Растворенные вещества. Понижение давления пара.

Пример того, каким образом этим способом можно определить молекулярный вес растворенного вещества, был дан в предыдущей главе (стр. 181). Этот метод до сих пор не имеет большого практического значения и почти никогда не применяется.

Метод Барджера. При этом методе пользуются тем принципом, что эквимольные растворы имеют одинаковое понижение упругости пара, и что раствор высшей молярной концентрации поглощает пар растворителя, стоящий в равновесии с раствором более слабой молярной концентрации. Раствор определенной концентрации исследуемого вещества испытывают последовательно по отношению к серии стандартных растворов известной молекулярной концентрации. Оба раствора, подлежащие сравнению, вводятся в виде перемежающихся капель в горизонтальный стеклянный капилляр, причем капли разделены воздушными промежутками. Длина столбиков жидкости в капилляре измеряется при помощи микроскопа, снабженного шкалой в окуляре. Капли эквимольных растворов сохраняют свою длину постоянной. Если же молярные концентрации различны, то капли более концентрированного раствора постепенно возрастают в своей длине за счет капель слабого раствора. Повторными опытами можно установить два раствора с определенными близкими друг к другу молярными концентрациями, из которых один поглощает воду из исследуемого раствора, а другой — отдает ему воду. Тогда молярная концентрация вещества, молекулярный вес которого хотят определить, определяется этими двумя стандартными растворами, и, следовательно, можно приблизительно вычислить молекулярный вес растворенного вещества.

4. Растворенные вещества. Повышение точки кипения.

Этот способ применяется для определения молекулярных весов веществ в растворе и все больше и больше входит во всеобщее употребление.

Для его применения существенным является условие, чтобы само растворенное вещество не образовывало значительного количества паров при точке кипения растворителя. Поэтому он применим к веществам, имеющим сравнительно высокую точку кипения, например, выше 200° ; его нельзя применять к таким летучим веществам, как спирт, бензол или вода. Опишем две формы прибора, отличающиеся главным образом по способу нагревания.

Прибор Бекмана. В приборе этой системы раствор доводится до точки кипения путем нагревания горелкой. При установлении точки кипения чистой жидкости обыкновенно помещают термометр не в самую кипящую жидкость, а в получающиеся из нее пары. Этим способом предотвращается перегревание. Сама жидкость может быть при температуре значительно выше ее истинной точки кипения, но термометр, помещенный в пары, почти совершенно не будет указывать этого перегрева.

Однако, этот способ нельзя применять для определения точки кипения раствора. Пары, получающиеся из раствора нелетучего вещества, представляют пары растворителя, часть которых сгущается в жидкость на шарике термометра. Температура, при которой сгущенный и парообразный растворитель находятся в равновесии на шарике термометра, есть точка кипения растворителя, но не раствора; поэтому температура, указываемая термометром, помещенным в пары кипящего раствора, представляет точку кипения растворителя, слегка повышенную, быть может, благодаря лучеиспусканию более горячего раствора. Поэтому необходимо погрузить шарик термометра прямо в кипящий раствор, если требуется определить точку кипения последнего, т.е. температуру, при которой раствор и пары растворителя находятся в равновесии. Таким образом, когда источник теплоты действует извне и в силу необходимости имеет более высокую температуру, чем искомая точка кипения, то следует соблюдать самую строгую предосторожность, чтобы предотвратить перегревание жидкости, точка кипения которой исследуется. В приборе Бекмана это выполнено следующим образом. Кипятильная трубка *A* (рис. 41) имеет диаметр около 2,5 см и снабжена толстой платиновой проволокой, впаянной в ее дно; она наполнена приблизительно до 4 см стеклянными бусами. Платиновая проволока служит для проведения внешней теплоты в раствор; этим спо-

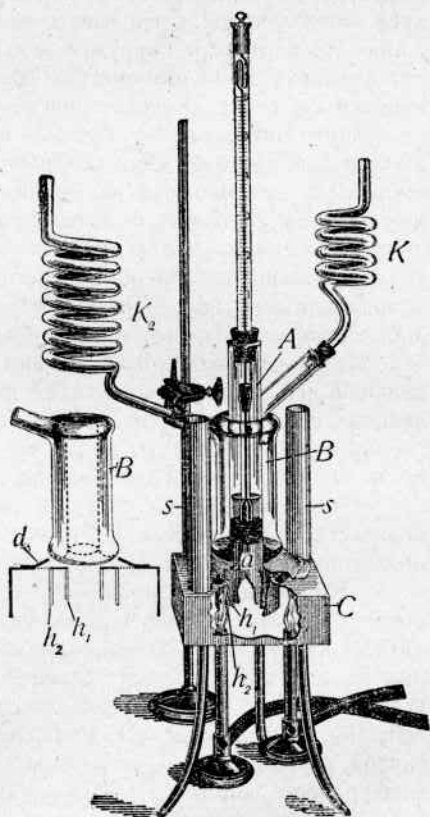


Рис. 41.

дующим образом. Кипятильная трубка *A* (рис. 41) имеет диаметр около 2,5 см и снабжена толстой платиновой проволокой, впаянной в ее дно; она наполнена приблизительно до 4 см стеклянными бусами. Платиновая проволока служит для проведения внешней теплоты в раствор; этим спо-

собою получают пузырьки пара главным образом в одном месте и предотвращается перегревание. Стеклообразные бусы служат для разделения больших пузырьков пара на меньшие, так что этим путем достигается более тесное соприкосновение раствора и паров растворителя. Более действительным способом предотвращения перегрева является употребление вместо бус бекмановских платиновых тетраэдров. Последние изготовляют, свернув туго тонкий платиновый лист в трубку и изрезав ножницами полученный таким образом цилиндр на куски, равные приблизительно диаметру трубки, при этом цилиндр поворачивают после каждого перерезывания на 90° . Куски нарезанной таким образом платины имеют форму тетраэдров, которые, благодаря большой поверхности, острым углам и хорошей теплопроводности, значительно облегчают кипение. Взамен платиновых тетраэдров можно брать алюминиевые, если ни растворитель, ни растворенное вещество не действуют на алюминий. Термометр с сотыми долями градуса, позволяющий отсчитывать тысячные доли, помещают так, чтобы его шарик был отчасти погружен в стеклообразные бусы или тетраэдры. Способ пользования таким термометром для растворителей, значительно различающихся по точке кипения, описан в 5 отделе этой главы.

Внутренний сосуд окружен паровой муфтой, заключающей около 20 куб. см растворителя, который кипятят во время опыта. Эта муфта уменьшает до минимума излучение наружу; благодаря этому приспособлению, раствору должно быть сообщено лишь сравнительно небольшое количество теплоты, чтобы привести его в кипение, и в силу этого значительно уменьшается опасность перегрева. Оба сосуда снабжены обратными холодильниками; последние могут быть либо воздушными, как на рисунке, либо водяными обыкновенного типа, сообразно с летучестью растворителя.

Маленький асбестовый нагревательный ящик С имеет два асбестовых кольца h_1 и h_2 , которые защищают кипящий сосуд от непосредственного действия пламени горелки, и две асбестовые трубки ss, отводящие продукты горения. Теплота горелки достигает жидкости в паровой муфте через кольцо проволочной сетки, которое на разрезе видно при d, как пунктирная линия.

Чтобы выполнить опыт, в кипящую трубку вводят отвешенное количество растворителя (15 — 20 г), начинают нагревать и отсчитывают показания термометра, когда температура делается постоянной, на что требуется не менее одного часа. Сжатый растворитель должен стекать обратно из холодильника лишь очень медленно, и потому не следует усиливать нагревание большим пламенем. После этого снимают холодильник K_1 и в трубку вносят отвешенное количество испытуемого вещества; если последнее представляет твердое вещество, то оно вносится в виде лепешки, а если жидкость, то посредством пипетки особой формы с изогнутой трубкой. Тогда наблюдают, что точка кипения повышается, и термометр через короткое время вновь устанавливается. Разность между первым и вторым показанием термометра представляет повышение точки кипения. Можно добавить вторую отвешенную порцию вещества и вновь отметить температуру равновесия. Это даст вторую величину для определения молекулярного веса.

Прибор Ландсбергер. Так как точка кипения раствора нелетучего вещества представляет температуру, при которой раствор находится в равновесии с парами растворителя, то мы можем довести раствор

до точки его кипения путем непрерывного пропускания через него струи паров кипящего растворителя. Пока раствор находится ниже точки кипения, некоторое количество паров будет сгущаться, и скрытая теплота сжижения будет идти на нагревание раствора, пока, наконец, не будет достигнута точка кипения; тогда пары будут проходить через раствор без дальнейшего сгущения, если теплота не теряется во внешнее пространство. При такой постановке опыта мало риска относительно возможности перегрева, так как пары, нагревающие раствор, вначале находятся при более низкой температуре, чем сам раствор; таким образом, если окружить раствор муфтой парообразного растворителя, то мы будем иметь все условия для действительного равновесия, по крайней мере постольку, поскольку требуется точность при определении молекулярных весов. Прибор Ландсбергера удовлетворяет этим условиям весьма просто; несколько видоизмененная форма его показана на рис. 42.

Этот прибор состоит из колбы *F*, внутренней трубки *N* с шарообразным расширением, которая содержит раствор, и более широкой трубки *E*, соединенной с либиховским холодильником *C*. Пар разливается в *F* (где находится кипящий растворитель), проходит через раствор в *N*, откуда выходит через отверстие *H*, образуя паровую муфту между обеими трубками, и, наконец, поступает в холодильник. Нижний конец отводной трубки *R*, по которой пар проходит в раствор, снабжен кольцеобразно расположенными маленькими отверстиями, благодаря чему пар хорошо распределяется в жидкости. Шарообразное расширение предохраняет частицы жидкости от выбрасывания через *H* при сильном кипении.

Сначала определяют точку кипения растворителя; для этого в *N* вводят такое количество чистого растворителя, чтобы шарик термометра как раз был покрыт жидкостью после установления равновесия. Это количество обыкновенно составляет 5—7 куб. см. После этого соединяют части прибора и начинают кипятить растворитель в *F*. Чтобы установить правильное кипение, необходимо положить в *F* несколько кусков пористой глины, которые должны меняться каждый раз, когда прерывается кипение.

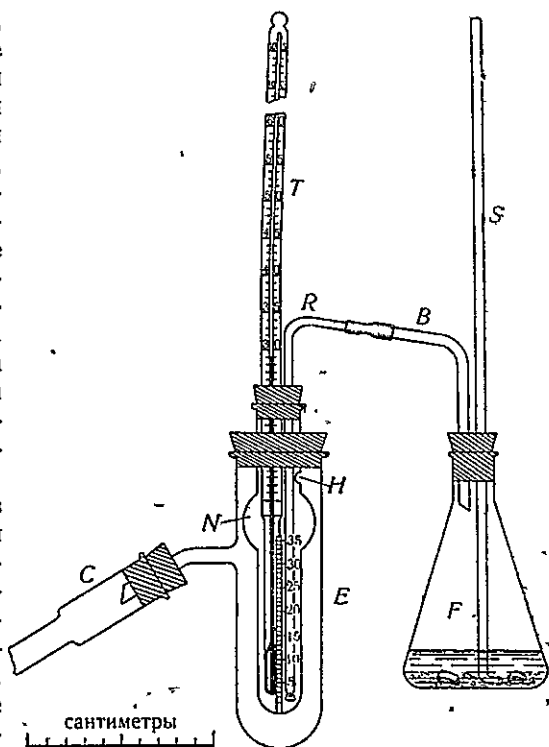


Рис. 42.

Если кипение происходит энергично, то пар нагревает жидкость в N до точки кипения в течение нескольких минут; это доказывается показаниями термометра, который быстро устанавливается на определенной точке. Тогда кипячение прекращают, трубку опорожняют и весь процесс повторяют, добавив отведенное количество испытуемого вещества к 5—7 куб. см растворителя в N . Разность между наблюдаемой теперь и прежней температурой представляет повышение точки кипения; остается лишь определить вес взятого растворителя. Для этого вынимают внутреннюю трубку N с термометром и отводной трубкой¹ и взвешивают с точностью до сантиграммов. Если из этого веса вычесть вес взятого вещества, тару трубок и проч., то мы получим вес наличного количества растворителя при температуре равновесия.

Если не требуется большой точности, то можно произвести несколько последовательных определений с одним и тем же количеством вещества; для этого вновь вставляют трубку с ее содержимым и продолжают пропускать пар, прерывая кипение от времени до времени, чтобы определить наличное количество растворителя в момент отсчета температуры. В этом случае вместо определения веса раствора удобнее отсчитать его объем в кубических сантиметрах, имея надлежащим образом градуированную трубку N , как показано на рисунке; чтобы отсчитать объем, нужно вынимать термометр и отводную трубку во время каждого перерыва. Последовательные определения менее точны вследствие того, что наблюдение точек кипения производится при условиях, несколько отличающихся друг от друга; например, давление столба раствора увеличивается по мере сгущения растворителя в N ¹). Для обычных лабораторных работ достаточно точным является термометр, разделенный на пять части градуса.

Вычисление молекулярного веса производится следующим образом. Для каждого растворителя существует константа, которая представляет повышение точки кипения, отвечающее растворению грамм-молекулы любого вещества в одном грамме растворителя. Конечно, подобное повышение является чисто фиктивным, но оно приобретет реальное физическое значение, если принять, что оно в тысячу раз больше того повышения, которое произойдет при растворении грамм-молекулы вещества в 1000 г растворителя. Сотую часть этой константы, т.-е. повышение, обусловливаемое растворением 1 грамм-молекулы в 100 г растворителя, часто называют молекулярным повышением. Для обычных растворителей мы имеем следующие константы:

Растворитель	k	k_1
Спирт	1150	1560
Эфир	2110	3030
Вода	520	540
Ацетон	1670	2220
Хлороформ	3660	2600
Бензол	2670	3280

¹) Повышение точки кипения под влиянием одного только давления столба жидкости указано в следующей таблице в долях градуса для столба в 1 см высотой:

Хлороформ	0.032	Бензол	0.017
Вода	0.022	Эфир	0.016
Ацетон	0.018	Спирт	0.013

Константы первого столбца относятся к 1 г растворителя, а константы второго — к 1 куб. см растворителя при его точке кипения и применяются в том случае, когда вместо определения веса раствора мы измеряем его объем.

При вычислении мы предполагаем точную пропорциональность между концентрацией раствора и повышением точки кипения. Таким образом, для молекулярного веса мы получаем выражение

$$M = \frac{s}{L} \cdot \frac{k}{\Delta},$$

где Δ есть повышение точки кипения, s — вес вещества, а L — вес растворителя, выраженные в граммах, или

$$M = \frac{s}{V} \cdot \frac{k_1}{\Delta},$$

где V представляет объем раствора в кубических сантиметрах.

В виде примера вычисления можно привести повышение точки кипения, вызываемое камфорой в ацетоне. Повышение на 1.09° произошло при растворении 0.674 г камфоры в 6.81 г ацетона. Поэтому мы имеем

$$M = \frac{0.674 \times 1670}{6.81 \times 1.09} = 151.$$

Молекулярный вес камфоры, согласно формуле $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, равен 152. Вычисление по объему дало следующий результат. Повышение на 1.47° было найдено для 8.1 куб. см ацетонного раствора, содержащего 0.829 г камфоры. Отсюда получается

$$M = \frac{0.829 \times 2220}{8.1 \times 1.47} = 154.$$

Таким образом, молекулярный вес камфоры в ацетонном растворе совпадает с простейшей формулой, выражающей ее эмпирический состав.

5. Растворенные вещества. Понижение точки замораживания. Способ Рауля.

Прибор, который преимущественно употребляется для определения молекулярных весов по точке замораживания или по криоскопическому способу, выработан Бекманом; он представлен на следующем рисунке (рис. 43). Этот прибор состоит из толстостенной пробирки A , которая снабжена боковой трубкой и вставлена в более широкую пробирку B , так что первая окружена слоем воздуха. Все вместе укреплено в крышке толстостенного стеклянного цилиндра, наполненного веществом с температурой на несколько градусов ниже точки замораживания растворителя. Внутренняя трубка закрыта пробкой, через которую проходят мешалка и термометр бекмановского типа. Этот термометр имеет шкалу в шесть градусов и разделен на сотые доли градуса, но количество ртути в шарике

может меняться с помощью ртути, находящейся в маленьком резервуаре в верхней части шкалы; таким образом, этим прибором можно пользоваться в случае растворителей, имеющих самые различные точки заморозания.

Чтобы произвести опыт, в *A* помещают отвешенное количество (15—20 г) растворителя и наружную ванну устанавливают на несколько градусов ниже точки заморозания растворителя. Так, если растворитель есть вода, то в наружный цилиндр *C* нужно поместить охлаждающую смесь, имеющую приблизительно — 5°. Температуру трубки *A* понижают, вынув ее из воздушной муфты и погрузив непосредственно в охлаждающую смесь, пока не появится немного льда. Тогда ее вновь ставят в воздушную муфту и жидкость в ней сильно помешивают. Так как всегда наблюдается переохлаждение, пока лед и вода совершенно не смешиваются, то во время помешивания термометр повышается, это продолжается до тех пор, пока не будет достигнута точка заморозания, после чего температура остается постоянной. Тогда отмечают эту постоянную температуру.

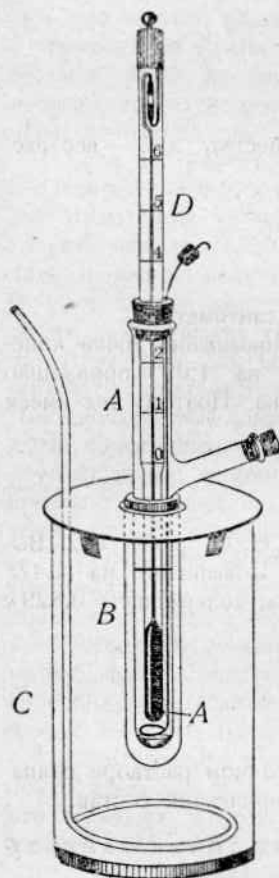


Рис. 43.

После этого трубку *A* вынимают из охлаждающей смеси, в нее вносят отвешенное количество исследуемого вещества и растворяют при помешивании; при этом дают расплавиться всему льду, за исключением небольшого остатка. Тогда трубку вставляют вновь в воздушную муфту и заставляют температуру понизиться, чтобы жидкость могла слегка переохладиться. Затем вновь начинают помешивать. Температура повышается, остается на очень короткое время постоянной и затем медленно понижается. Отмечают максимальную температуру и принимают ее за точку заморозания раствора. Причина последующего понижения температуры равновесия ясна. Пока раствор остается в охлаждающей смеси, лед продолжает выделяться. Благодаря этому, остальной раствор делается более концентрированным, чем первоначальный, так что температура его равновесия с отвердевшим растворителем понижается (ср. стр. 56). Поэтому наивысшая отмеченная температура ближе всего соответствует точке заморозания раствора, концентрация которого выражается весовыми количествами взятого вещества и растворителя; впрочем, понятно, и эта температура недостаточно высока, так как некоторое количество растворителя выделяется в виде льда, прежде чем вообще может быть достигнуто равновесие.

Вычисление точно таково же, как и при повышении точки кипения. Каждый растворитель имеет свою собственную константу, которая пред-

ставляет воображаемое понижение точки замерзания, вызываемое растворением одной грамм-молекулы вещества в одном грамме растворителя. Сотая часть этой константы, т.-е. понижение, происходящее при растворении 1 грамм-молекулы вещества в 100 граммах растворителя, обыкновенно называется молекулярным понижением. Для наиболее употребительных растворителей мы имеем следующие константы:

Растворитель	k'
Вода	1870
Уксусная кислота	3880
Бензол	4900
Фенол	7500

Для вычисления служит формула

$$M = \frac{s}{L} \cdot \frac{K}{\Delta},$$

где M представляет молекулярный вес растворенного вещества, s — его вес в граммах, L — вес растворителя в граммах, а Δ — наблюдаемое понижение. Возьмем пример. Раствор 1.458 г ацетона в 100 г бензола дал понижение на 1.22 градуса, откуда получается молекулярный вес

$$\frac{1.458 \times 4900}{100 \times 1.22} = 58.6.$$

По формуле же C_3H_6O требуется 58.

Необходимое условие применения этого способа заключается в том, чтобы растворитель выделялся в чистом виде, без примеси твердого растворенного вещества. Если этого нет, то данный способ неприменим для определения молекулярных весов.

6. Чистые жидкости. Поверхностное натяжение.

В 1886 г. венгерский физик Этвёш предложил способ определения молекулярного веса чистых жидкостей, отличающийся от методов, применяемых для растворов; но на этот способ не обратили внимания, пока его практическим применением не занялись Рамзай и Шилдс в 1893 г.

На основании теоретических соображений Этвёш пришел к заключению, что в случае всех нормальных жидкостей выражение

$$\gamma (Mv)^{\frac{2}{3}}$$

где γ представляет поверхностное натяжение, M — молекулярный вес, а v — удельный объем, должно испытывать одно и то же изменение при одинаковом изменении температуры.

Согласно с простыми газовыми законами, на выражение

$$p (Mv)$$

одинаково влияет температура для всех газов. Между этими двумя выражениями существует явная аналогия. Вместо давления p в одном из них,

мы имеем поверхностное натяжение γ — в другом. Молекулярному

объему Mv в одном, соответствует молекулярная поверхность $(Mv)^{\frac{2}{3}}$ — в другом.

В случае газов мы можем вычислить молекулярный вес из вышеуказанного выражения следующим образом. Отношение данного выражения к соответствующему изменению температуры будет

$$\frac{p_0(Mv_0) - p_1(Mv_1)}{t_0 - t_1} = c \text{ откуда } M = \frac{c(t_0 - t_1)}{p_0v_0 - p_1v_1},$$

где c есть константа, имеющая одинаковую величину для всех газов. Если мы определим раз навсегда эту константу для одного газа, взятого за образец, то мы можем вычислить молекулярные веса других газов по молекулярному весу взятого за образец газа. Подобным же образом, для жидкостей мы имеем

$$\frac{\gamma_0(Mv_0)^{\frac{2}{3}} - \gamma_1(Mv_1)^{\frac{2}{3}}}{t_0 - t_1} = k, \text{ откуда } M = \left\{ \frac{k(t_0 - t_1)}{\gamma_0v_0 - \gamma_1v_1} \right\}^{\frac{3}{2}},$$

где k представляет константу, имеющую одинаковую величину для всех жидкостей. Таким образом, если мы определим числовую величину этой константы для одной жидкости, принятой за образец, то мы будем иметь возможность вычислить молекулярный вес других жидкостей через посредство молекулярного веса этой жидкости. Следует помнить, что оба вышеприведенных выражения имеют силу лишь в том случае, если молекулярный вес не меняется с температурой; они неприменимы к таким газам, как двуокись азота, и к жидкостям, подобным воде, для которых происходит такого рода изменение.

Способ определения поверхностного натяжения, примененный Рамзаем и Шилдсом, состоял в измерении капиллярного поднятия жидкости в узкой трубке. Простейшая форма прибора, которым они пользовались, представлена на рисунке 44. FG есть капиллярная трубка, открытая наверху, а внизу выдутая в маленький шарик, в котором имеется маленькое отверстие для впуска содержащейся в широкой трубке A жидкости. D представляет закрытый цилиндр из очень тонкого стекла, который содержит спираль железной проволоки и соединен с капилляром посредством тонкой стеклянной палочки. Капиллярную трубку и исследуемую жидкость вводят в A через трубку C , пока последняя еще не оттянута и не запаивана. Оттянув трубку C при I , открытый конец ее соединяют с воздушным насосом, и жидкость в трубке кипятят под уменьшенным давлением, если нужно, при

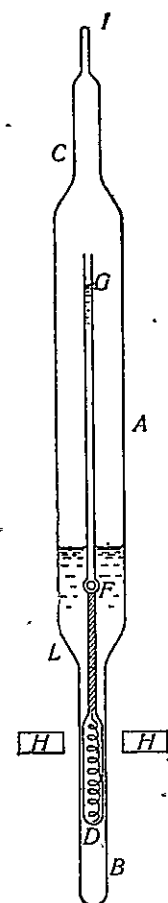


Рис. 44.

нагревании. Пока парь выходят из трубки, быстро запаивают узкую часть I . Теперь трубка содержит лишь жидкость и ее пары и готова для

опыта. Чтобы поддерживать жидкость при постоянной температуре, трубку выше L^1 окружают муфтой, через которую циркулирует струя воды, нагретой до желаемой температуры. HH представляет в разрезе магнит, который, притягивая железную спираль, позволяет устанавливать уровень капилляра так, чтобы жидкость в нем всегда была на одном и том же месте G , на расстоянии нескольких миллиметров от его конца; калибр капилляра определяется предварительно при помощи микроскопа и микрометрической шкалы. Разность уровней жидкости внутри и снаружи капилляра отсчитывается при помощи зрительной трубы и шкалы, приделанной к прибору. Затем меняют температуру и делают новый отсчет, чтобы установить изменение уровня с температурой.

Для вычисления поверхностного натяжения γ из наблюдаемого поднятия жидкости в капилляре мы имеем приближенную формулу

$$\frac{1}{2} g r d h = \gamma,$$

где g равно 981, ускорению силы тяжести в $\frac{см}{сек^2}$, h представляет высоту жидкости в капилляре в сантиметрах, r —радиус капиллярной трубки при G в сантиметрах, а d —плотность жидкости при температуре наблюдения. Таким образом для γ получается величина в динах на сантиметр.

Рамзай и Шилдс нашли следующие величины для сернистого углерода:

Радиус капилляра	0.0129 см	
Температура	19.4° = t_0	46.1 = t_1
Высота жидкости в капил.	4.20 см	3.80 см
Плотност	1.264	1.223

Из этих чисел мы получаем следующие поверхностные натяжения:

$$\gamma_0 = 0.5 \times 981 \times 0.0129 \times 1.264 \times 4.20 = 33.58 \text{ при } 19.4^\circ$$

$$\gamma_1 = 0.5 \times 981 \times 0.0129 \times 1.223 \times 3.80 = 29.41 \text{ при } 46.1^\circ.$$

Средняя величина k для различных жидкостей равна —2.12, так что для молекулярного веса сероуглерода мы имеем (помня, что $v = \frac{1}{d}$)

$$M = \left\{ \frac{-2.12 (19.4 - 46.1)}{33.58 / 1.264^{\frac{2}{3}} - 29.41 / 1.223^{\frac{2}{3}}} \right\}^{\frac{3}{2}} = 81.5.$$

Молекулярный вес сернистого углерода, соответствующий формуле CS_2 , равен 76. Разница между молекулярным весом, теоретическим и вычисленным из данных изменения поверхностного натяжения с температурой, значительна; она связана с тем фактом, что константа k не имеет в точности одинаковую величину для всех жидкостей, но меняется в пределах 20%, хотя большинство жидкостей дает константы, не очень разнящиеся от средней величины —2.12. Если бы мы вычислили молекулярные веса газов, как выше указано, на основании изменения с температурой произ-

ведения давления на молекулярный объем, то мы нашли бы подобные же отступления, ибо лишь для трудно сжимаемых газов мы имеем приблизительно одинаковый температурный коэффициент. Так, наблюдается разница в 6% между коэффициентами расширения водорода и двуокиси серы, и это привело бы к соответствующей ошибке при вычислении молекулярного веса одного из этих веществ, отнесенного к молекулярному весу другого, если бы мы воспользовались способом, аналогичным тому, который был применен Рамзаем и Шилдсом к жидкостям.

Как мы видим, способ поверхностного натяжения определяет лишь молекулярный вес одной жидкости по сравнению с молекулярным весом другой жидкости, и сам по себе не дает нам указания относительно соотношения между молекулярным весом вещества в жидком состоянии и молекулярным весом того же самого вещества в газообразном состоянии. К этому вопросу мы вернемся в ближайшей главе.

7. Объемный способ Траубе.

Исидор Траубе открыл способ определения молекулярных весов, отличающийся в принципе от всех прежде упомянутых способов. Как и в предыдущих случаях, этот способ основан на числовом определении величины одного физического свойства, именно плотности, но кроме того, способ Траубе предполагает знание состава и строения вещества, молекулярный вес которого подлежит определению. Этого не требуется для применения ни одного из других способов.

Вместо того, чтобы подобно Коппу рассматривать молекулярные объемы жидкостей при их собственных точках кипения (ср. стр. 134), Траубе применяет данные, получаемые для плотности жидкостей при постоянной температуре, и приходит к следующей системе. Как мы раньше видели, молекулярный объем жидкости состоит из суммы атомных объемов содержащихся в ней атомов, но (и в этом заключается особенность способа Траубе) к сумме атомных объемов всегда нужно прибавлять постоянную величину, называемую молекулярным ковалентом. Следующая таблица содержит величины некоторых атомных объемов Траубе при 15°, причем для сравнения приведены и копповские числа при температурах кипения.

	Атомные объемы	
	Траубе при 15°	Копп при т. к.
C	9.9	11.0
H	3.1	5.5
O (в первой гидроксильной группе) . .	2.3	7.8
O (в следующих гидроксильных группах)	0.4	7.8
O (в группе CO)	5.5	12.2
O (связанный с различными C)	5.5	7.8
S (несвязанная с O)	15.5	22.6
Молекулярный ковалент	25.9	0

Ясно, что между обоими рядами чисел параллелизм неполный, и что при способе Траубе необходимо точнее знать строение вещества, чем при способе Коппа.

Из копповского уравнения молекулярного объема невозможно вычислить молекулярный вес, так как все члены зависят только от величин атомов. Из данных же Траубе мы можем сделать такое вычисление, так

как здесь, кроме величин атомов, мы имеем один член — коволюм, — который зависит не от атомов, а от молекул, и имеет постоянную величину в 25.9 куб. см для каждого грамм-молекулярного количества.

Способ вычисления Траубе можно показать лучше всего на конкретном примере. Известно, положим, что некоторая жидкость имеет эмпирическую формулу $C_8H_{14}O_3 = 158$; известно также, что весь кислород соединен только с углеродом. Плотность ее при 15° равна 0.957. Молекулярная формула должна быть $(C_8H_{14}O_3)_n$, а молекулярный вес $158n$; требуется найти n . Согласно Траубе мы имеем уравнение

$$\frac{158n}{0.957} = n \{ (8 \times 9.9) + (14 \times 3.1) + (3 \times 5.5) \} + 25.9,$$

откуда $n = 0.995$. Так как n практически равняется 1, то молекулярный вес жидкости тот же, что и вес, отвечающий эмпирической формуле.

Вообще, если E представляет вес, отвечающий эмпирической формуле данной жидкости, d — плотность при 15° , а Σv — сумму атомных объемов в эмпирической формуле, то

$$\frac{nE}{d} = n\Sigma v + 25.9$$

или

$$n = \frac{25.9}{E/d - \Sigma v}.$$

Траубе применяет свой способ к растворам следующим образом. Возьмем количество S раствора, содержащее вес, отвечающий эмпирической формуле E растворенного вещества в граммах. Если d представляет плотность раствора, то S/d будет занимаемый им объем. Далее, если D есть плотность растворителя, то $\frac{S-E}{D}$ будет объем, который может занимать количество растворителя, содержащееся в растворе S . Разность между объемом раствора и содержащегося в нем растворителя

$$V = \frac{S}{d} - \frac{S-E}{D}$$

можно назвать „объемом эмпирической формулы раствора“ растворенного вещества; она соответствует величине E/d — „объему эмпирической формулы“ чистой жидкости. Вычисление можно произвести точно так же, как и прежде. Для неводных растворов при 15° мы имеем

$$n = \frac{25.9}{V - \Sigma v}.$$

Когда растворителем является вода, величина молекулярного коволюма в разбавленном растворе равна не 25.9, но 12.4, так что для разбавленных водных растворов

$$n = \frac{12.4}{V - \Sigma v}.$$

Способ Траубе дает как для растворов, так и для жидкостей результаты, которые в общем вполне хорошо согласуются с молекулярными весами, полученными при помощи других способов, но иногда эти результаты являются совершенно отличными от них. Следует помнить, что в уравнении Траубе существенным членом является коволюм; он представляет сравнительно небольшой остаток, который получается из сложной системы атомных объемов, установленных более или менее произвольно. Поэтому, когда этот способ дает аномальную величину для n , то эта аномалия может быть либо реальной, либо она может обуславливаться некоторым конститутивным влиянием, непринятым во внимание; в силу этого вопрос является неопределенным.

8. Другие способы.

Кроме уже упомянутых, существуют еще и другие способы определения молекулярных весов веществ в растворе, основанные на теории осмотического давления. Эти способы не вошли во всеобщее употребление, но иногда они дают ценные указания, когда обычные способы неприменимы. Если взять такую жидкость, как эфир, лишь отчасти смешивающийся с водой, и определить его растворимость в воде, то мы найдем следующее: если мы растворим в эфире вещество, которое при этом не растворимо в воде, то растворимость эфира в воде уменьшается. Подобно тому, как растворение какого-нибудь вещества в эфире уменьшает давление паров последнего, оно уменьшает также его растворимость во всякой жидкости, с которой он смешивается лишь отчасти; подобно уменьшению давления паров, уменьшение растворимости дает нам возможность определить молекулярный вес вещества, растворенного в эфире. В случае жидкостей этот способ не имеет особенного значения, но для твердых растворов полученные при его помощи результаты могут представлять некоторый интерес.

Твердые растворы, с которыми мы главным образом имеем дело, представляют изоморфные смеси, т.-е. кристаллы, которые однородно составлены из двух кристаллических веществ, обнаруживающих сходство как по кристаллической форме, так и по химическому составу (ср. стр. 63). Такие смешанные кристаллы в некотором смысле можно сравнить с жидкими растворами: можно сказать, что одно кристаллическое вещество растворено в другом. Способ уменьшенной растворимости можно применять для нахождения молекулярного веса растворенного вещества. Если смешанный кристалл состоит из большого количества вещества A , в котором растворено немного вещества B , то можно определить молекулярный вес B ; найдя вызываемое последним уменьшение растворимости A в каком-либо растворителе. При практическом применении этого способа мы встречаем затруднение, так как и A и B обыкновенно растворимы в одних и тех же растворителях, благодаря их химическому сходству, без чего вообще не может быть изоморфной смеси. В таком случае вычисление становится более сложным и результаты являются сомнительными.

Для более подробного описания данных способов см.:

A. Findlay, *Practical Physical Chemistry*, London (1911).

Ramsay and Shields, *Journal of the Chemical Society*, 63 (1893), p. 1089.

„The Molecular Complexity of Liquids“.

Walker and Lumsden, *ibid* 73 (1898), p. 502. „*Determination of Molecular Weight—Modification of Landsberger's Boiling-Point Method*“; также

H. N. Mac Coy, *American Chemical Journal*, 23 (1900), 353.

J. S. Lumsden, *Journal of the Chemical Society*, 83 (1903), 342. „A New Vapour Density Apparatus“.

I. Traube, *Raum der Atome*, Stuttgart, 1899.

М. Центнершвер, *Практическое введение в физическую химию и электрохимию*, Рига, 1913.

S. Fouard, *Journ de Physique* (1911), 5 sér. 1, 627..

P. Blackman, *Chemie. News*, 101 (1910), 121. „A convenient Modification of Hofmann's Method“.

G. Barger, *Journ. of the Chemie. Soc.*, 85 (1904), 286. „A microscopica Method of determining molecular Weights“.

ГЛАВА ДВАДЦАТАЯ.

КОМПЛЕКСНЫЕ МОЛЕКУЛЫ.

Молекулярные веса, определенные какими-либо из способов, изложенных в предыдущей главе, представляют средние молекулярные веса. Действительно, эти способы вообще дают не непосредственно молекулярные веса, а число грамм-молекул в данном количестве граммов рассматриваемого вещества (ср. вычисление на стр. 180—181). Обыкновенно, все молекулы всякого вещества при данных условиях имеют одинаковую величину, так что найденный молекулярный вес во многих случаях является вполне точным. Но даже в газах нам иногда приходится иметь дело с молекулами определенного вещества, которые имеют неодинаковую величину; благодаря этому, найденный опытным путем молекулярный вес не представляет собою вес, общий для всех молекул какого-нибудь вида, но вес средний между действительными крайними величинами. Так, молекулярный вес двуокиси азота, выведенный из плотности ее пара при атмосферном давлении и 4° , равен 74.8, между тем как под атмосферным давлением при 98° он равен 52. Следовательно, такой молекулярный вес не может принадлежать молекулам одного рода, ибо молекулярный вес, соответствующий простейшей формуле NO_2 , равен 46, между тем как ближайшей простейшей формуле N_2O_4 соответствует вдвое большее число, т.-е. 92. Поэтому ясно, что при данных условиях мы имеем дело со смесью простых и сложных молекул, и что найденный молекулярный вес представляет просто средний молекулярный вес всех имеющихся налицо молекул. Таким образом, мы имеем случай вещества, существующего при одних и тех же условиях по крайней мере в двух состояниях сложности (комплексности) молекул. Опыт показывает, что повышение температуры или уменьшение давления благоприятствует существованию простых молекул, а понижение температуры или увеличение давления — существованию комплексных молекул.

Образование сложных, обыкновенно двойных молекул, часто наблюдается в парах при температурах, близких к точкам кипения жидкостей, из которых они образуются. Например, пары жирных кислот вблизи точек кипения их жидкостей имеют молекулярные веса, которые значительно выше молекулярных весов, находимых в случае определения плотности пара при более высокой температуре. Однако, следует заметить, что это совершенно не относится ко всем жидкостям и, вообще говоря, представляет исключение, хотя для плотности пара мы очень редко получаем числа, в точ-

ности равные теоретической величине, если пары находятся вблизи точки сжижения.

Общая аналогия между веществами в газообразном и растворенном состоянии дает нам возможность сравнивать их молекулярные веса в этих двух состояниях. Вообще, мы можем сказать, что молекулярный вес в разбавленном растворе таков же, как и молекулярный вес вещества в парообразном состоянии. Но, так как даже в случае парообразных веществ мы находим изменение молекулярного веса при различных условиях, то тем более нельзя ожидать, чтобы в каждом случае газообразные и растворенные молекулы были тождественны. В общем, мы можем сказать, что вещества, склонные образовывать в газообразном состоянии сложные молекулы, проявляют ту же склонность и в растворах, при этом степень образования сложных молекул в широкой мере зависит от природы растворителя, а также от температуры и осмотического давления (концентрации) раствора.

Числа следующей таблицы дают процентное количество двуокиси азота, существующей в виде двойных молекул в различных растворителях, причем концентрация в каждом случае соответствует осмотическому давлению приблизительно в семь атмосфер. При этом давлении и при указанных в таблице температурах газообразное вещество почти целиком должно было бы существовать в виде двойных молекул; действительно, при этих условиях указанное вещество является жидким и имеет молекулярную формулу N_2O_4 , как найдено по способу Рамзая и Шилдса.

Растворитель	Двойные молекулы при 20°	Двойные молекулы при 90°
Уксусная кислота	97.7	95.4
Хлористый этилен	95.8	91.3
Хлороформ	92.3	85.5
Сернистый углерод	87.8	77.5
Четыреххлористый кремний	84.3	74.0

Вопрос о влиянии растворителя на молекулярный вес растворенного вещества имеет практическое значение при выборе растворителя, в котором определяется молекулярный вес данного вещества по точке замерзания или кипения. Обыкновенно нам желательно получить наименьший молекулярный вес, и поэтому необходимо выбрать растворитель, в котором по возможности мало выражена склонность к образованию сложных молекул. Из обыкновенных растворителей вода и спирт относятся к таким, в которых менее всего наблюдается образование сложных молекул; в виду этого воду можно выбрать преимущественно для криоскопического способа, а спирт для способа точки кипения. За ними идет ацетон, который пригоден для определения повышения точки кипения; уксусная кислота является подобным же растворителем для криоскопического способа. В эфире, хлороформе и бензоле склонность простых молекул к ассоциации часто бывает значительна, в силу чего этими растворителями не следует пользоваться, если вообще предполагается склонность вещества к образованию сложных молекул.

Среди веществ, проявляющих склонность к образованию сложных молекул, чаще всего встречаются органические соединения, содержащие гидроксильную группу (OH) и группу циана (CN). Так, спирты и карбо-

кислые кислоты в таком растворителе, как бензол, почти всегда склонны образовывать сложные молекулы. Это свойство могут показать прилагаемые таблицы, в которых приведены результаты, полученные по способу точки замораживания, причем растворителем служит бензол. В первом столбце дано число граммов вещества, растворенное в 100 г бензола.

Этиловый спирт, $C_2H_5(OH) = 46$		Фенол, $C_6H_5(OH) = 94$	
Концентрация	Молекулярный вес	Концентрация	Молекулярный вес
0.494	50	0.387	144
1.088	61	1.199	153
2.290	82	2.481	161
3.483	100	3.970	168
8.843	159	7.980	188
14.63	208	17.29	223
Уксусная кислота, $CH_3(COOH) = 60$		Бензойная кислота, $C_6H_5(COOH) = 122$	
Концентрация	Молекулярный вес	Концентрация	Молекулярный вес
0.465	110	0.567	223
1.195	115	1.444	228
2.321	117	2.603	232
4.470	122	4.725	236
8.159	129		

Следует заметить, что, за исключением этилового спирта, молекулярный вес даже в самых концентрированных растворах не превышает значительно удвоенной величины простейшей молекулы, которая соответствует общепринятой формуле. В случае этилового спирта образование сложных молекул идет гораздо дальше, если мы примем, что простые газовые законы применимы к растворам исследуемых концентраций.

Чтобы дать представление о свойстве вещества, не проявляющего склонности к образованию комплексных молекул, ниже приведены числа для растворов фенола. Это вещество есть простой этиловый эфир фенола и имеет формулу $C_6H_5(OC_2H_5)$; его молекулярный вес равен 122. Растворителем служит опять-таки бензол; с исчезновением из частицы гидроксильной группы исчезает также способность к образованию ассоциированных молекул.

Фенетол, $C_6H_5(OC_2H_5) = 122$	
Концентрация	Молекулярный вес
0.651	120
2.589	119
7.255	121
10.85	122
16.55	125
23.30	128

Даже в тех растворах, которые должны считаться очень концентрированными, молекулярный вес не очень отличается от нормальной величины, соответствующей эмпирической формуле.

Растворимые соли, сильные кислоты и сильные основания в разбавленных водных растворах неизменно дают слишком малые молекулярные веса, каким бы способом их ни определять — при помощи ли способа осмотического давления, давления паров, точки замораживания или точки кипения. Нормальный молекулярный вес хлористого натрия, соответствующий формуле $NaCl$, должен быть 58.5, но все вышеуказанные способы

в водном растворе дают для его молекулярного веса числа, близкие к 30, т.е. около половины нормальной величины. Здесь мы имеем дело не с ассоциацией простейших молекул, а с диссоциацией. Понятно, что если мы не разделим пополам атомных весов натрия и хлора и не напишем формулу в виде $na\ Cl$, где na и Cl представляют половинные атомные веса, то две молекулы, на которые диссоциирует нормальная молекула хлористого натрия, не могут быть одинаковыми. Наиболее вероятное предположение, которое мы можем сделать, состоит в том, что атомные веса удерживают свою обыкновенную величину, но что нормальная молекула расщепляется на две отдельные части: Na и Cl . В таком случае, если бы диссоциация была полная, средний молекулярный вес хлористого натрия в растворе равнялся бы половине нормального молекулярного веса, соответствующего простейшей формуле. Это предположение о диссоциации на атомы мы должны предпочесть предположению о том, что наши обыкновенные атомные веса вдвое больше их настоящей величины, ибо, как оказывается, в других случаях такое предположение не могло бы объяснить наблюдаемых молекулярных весов. Так, в очень разбавленных растворах серной кислоты или сернонатриевой соли атомный вес, выведенный на основании точки кипения или замерзания, значительно меньше половины нормального молекулярного веса; поэтому деление пополам атомных весов, составляющих данное соединение атомов, было бы недостаточно для того, чтобы дать наблюдаемый в действительности низкий молекулярный вес. Предположение о том, что происходит диссоциация на части различного рода, находит себе подтверждение в изученных нами свойствах соляных растворов. Относительно свойств солей в растворах следует принять во внимание, что очень часто положительные и отрицательные их радикалы, повидимому, действуют независимо друг от друга (ср. стр. 163). Таким образом, если мы примем, что эта независимость обуславливается действительным расщеплением соли на эти радикалы, каждый из которых действует, как отдельная молекула, поскольку дело касается осмотического давления и выводимых из него величин, то мы будем иметь объяснение как особенностей физических свойств водных соляных растворов, так и низких молекулярных весов растворенных солей. Вопрос о диссоциации в соляных растворах будет рассмотрен более подробно в одной из следующих глав.

Хотя диссоциация в наибольшей степени проявляется в водных растворах, но она не ограничивается ими, а наблюдается также, например, в спиртовых и ацетонных растворах. Следующие числа, полученные по способу точки кипения, показывают ненормально малые молекулярные веса в водных и спиртовых растворах солей.

Уксусонатриевая соль в воде $C_2H_3O_2Na = 82$		Иодистый натрий в спирту $NaI = 150$	
Концентрация	Молекулярный вес	Концентрация	Молекулярный вес
1.01	46	1.56	109
4.19	48	5.00	118
6.32	46	8.22	115
10.69	45	14.35	108

Как мы видели в главе о растворах, вещество распределяется между двумя несмешивающимися растворителями таким образом, что получается

постоянное отношение концентраций вещества в обоих растворах, зависящее от растворимости вещества в каждом растворителе отдельно. Однако, этот постоянный коэффициент распределения наблюдается лишь в том случае, когда растворенное вещество имеет одинаковый молекулярный вес в обоих растворителях. Например, если мы взболтаем небольшое количество уксусной кислоты с бензолом и водой, то мы не получим постоянного коэффициента распределения кислоты между обоими растворителями, независимого от общего количества уксусной кислоты, как этого следовало бы ожидать, если бы молекулярный вес был одинаков в обоих растворителях; в данном случае мы получим отношение концентраций, изменяющееся вместе с изменением величин самих концентраций. Это обуславливается тем, что уксусная кислота состоит в бензольном растворе практически из двойных молекул, между тем как в водном растворе из одиночных молекул. В таком случае существует следующее правило для концентраций в двух растворителях. Возьмем растворители A и B и обозначим концентрации растворенного в них вещества соответственно через C_A и C_B . Если растворенное вещество в растворителе A имеет в n раз больший молекулярный вес, чем в растворителе B , то отношения

$$\sqrt[n]{C_A/C_B} \text{ или } C_A/C_B^n$$

постоянны. Легко видеть, что когда молекулярный вес одинаков в обоих растворителях, то мы получаем простой коэффициент распределения $\left(\frac{C_A}{C_B}\right)$, как частный случай общего правила. В вышеупомянутом примере распределения уксусной кислоты между бензолом и водой, когда молекулярный вес в бензоле приблизительно вдвое больше, чем в воде, отношение C^2_W/C_B должно было быть приблизительно постоянно. Следующие опыты показывают, что это действительно так. В первом столбце мы имеем концентрации уксусной кислоты в бензоле, во втором столбце — концентрации в воде, а третьем — отношение этих концентраций, а в четвертом — выражение, которое должно было бы быть приблизительно постоянно.

C_B	C_W	C_W/C_B	C^2_W/C_B
0.043	0.245	5.7	1.40
0.071	0.314	4.4	1.39
0.094	0.375	4.0	1.49
0.149	0.500	3.4	1.69

Как показывает третий столбец, в данном случае нет постоянного коэффициента распределения.

Было уже указано (стр. 52), что существует большая аналогия между коэффициентом распределения вещества между двумя растворителями и коэффициентом растворимости (или, короче, растворимостью) газа в жидкости, согласно закону Генри; один этот закон может служить достаточным указанием на то, что для веществ, к которым он применим, комплексность молекул в растворенном и газообразном состоянии одна и та же. Если комплексность молекул вещества в газообразном состоянии иная, чем при растворении в данном растворителе, то уже неприменим

закон Генри, гласящий, что количество растворенного газа пропорционально давлению, т.-е., что отношение концентраций вещества постоянно в обоих состояниях. Так, растворимость двуокиси углерода в воде не точно пропорциональна давлению, а изменяется в пределах 100% при изменении давления от 1 до 30 атм. Без сомнения, это обуславливается образованием газообразных молекул, C_2O_4 , под большим давлением, как можно заключить на основании определенных плотности пара. Если мы примем во внимание это увеличение комплексности молекул газообразной фазы при увеличении давления, по сравнению с растворенной фазой, то найдем, что теоретическое выражение, где n меняется с давлением, дает хорошее приближение к постоянной величине.

Сравнивая друг с другом некоторые свойства веществ в жидком состоянии, мы находим, что жидкости, содержащие гидроксильную группу, как то: спирты, вода и жирные кислоты, обладают совершенно исключительным характером. Прежде всего следует отметить, что точки кипения таких соединений являются исключительно высокими, и одно это может заставить нас предполагать наличие у них очень высокого молекулярного веса в жидком состоянии. Вообще, сравнивая точки кипения сходных соединений, мы находим, что соединение с высшим молекулярным весом имеет самую высокую точку кипения. Если заместить группу C_2H_5 группой CH_3 , то, согласно общему правилу, произойдет понижение точки кипения; подобное же явление будет наблюдаться и при замещении CH_3 водородом H. Но если эти группы связаны через атом кислорода, то в то время как замещение C_2H_5 группой CH_3 понижает точку кипения, замещение CH_3 водородом H сильно ее повышает. Следующие вещества дают такого рода примеры:

		Точка кипения	Разность
Этил-метилловый эфир . . .	$C_2H_5 \cdot O \cdot CH_3$	11°	
Диметилловый эфир	$CH_3 \cdot O \cdot CH_3$	-24°	-35
Метилловый спирт	$CH_3 \cdot O \cdot H$	$+66^\circ$	+90
Вода	$H \cdot O \cdot H$	100°	+34

		Точка кипения	Разность
Уксуснопропиловый эфир .	$CH_3 \cdot COOC_2H_5$	102°	
Уксусноэтиловый эфир. . .	$CH_3 \cdot COOC_2H_5$	77°	-25
Уксуснометилловый эфир . .	$CH_3 \cdot COOCH_3$	57°	-20
Уксусная кислота	$CH_3 \cdot COOH$	118°	+61

Другой случай, когда органические соединения с гидроксильной группой отличаются от большинства других жидкостей, состоит в следующем. Если бы вещество в точности подчинялось газовым законам, то легко можно было бы вычислить его плотность при критической температуре и критическом давлении по закону Авогадро. Однако, все жидкости имеют гораздо большую критическую плотность, чем вычисленная величина; для большинства из них истинная критическая плотность в 3,77 раза больше теоретической. Но для гидроксильных соединений

названный фактор еще больше этой величины, причем он варьирует между 4 и 5. Это указывает на ассоциацию простых молекул при критических условиях.

С другой стороны, кривые давления паров большинства жидкостей не пересекаются друг с другом на одной и той же диаграмме, а кривые гидроксильных соединений часто пересекают как друг друга, так иногда и кривые других жидкостей. Это исключительное свойство еще раз указывает на существование в жидкостях комплексных молекул, которые с повышением температуры постепенно распадаются.

Как мы видели в предыдущей главе, способ поверхностного натяжения для определения молекулярного веса дает константу, приблизительно равную для большинства жидкостей — 2.1. Константы некоторых веществ гораздо ниже этой средней величины и меняются с температурой; к этим веществам относятся: спирты, жирные кислоты, вода, ацетон, пропионитрил и нитроэтан. Молекулярный вес таких веществ нельзя вычислить по формуле, данной на страницах 197—198, ибо эта формула допускает, что в пределах исследуемой температуры молекулярный вес остается постоянным. Однако, изменив надлежащим образом формулу, мы можем получить вероятные значения для веществ, молекулярный вес которых меняется с температурой; некоторые из них указаны в следующей таблице, где t обозначает температуру, а n — фактор ассоциации, т. е. число, показывающее во сколько раз молекулярный вес данной жидкости больше молекулярного веса, соответствующего обыкновенной формуле.

Вода		Уксусная кислота	
t	n	t	n
0°	1.71	20°	2.13
20	1.64	60	1.99
60	1.52	100	1.86
100	1.40	140	1.72
140	1.29	280	1.30

Метиловый спирт		Этиловый спирт	
t	n	t	n
— 90°	2.65	— 90°	2.03
+ 20	2.32	+ 20	1.65
110	2.06	100	1.39
180	1.86	180	1.15
220	1.75	220	1.03

Во всех случаях наблюдается уменьшение n с повышением температуры, указывающее на то, что по мере повышения температуры ассоциированные молекулы распадаются. Во всех вышеуказанных случаях, за исключением воды, фактор ассоциации иногда больше 2, так что мы вероятно имеем дело и с более сложными молекулами, чем двойные.

Способ Траубе также приводит к заключению, что молекулы этих веществ являются сложными, хотя величина n для них в общем ниже, чем та, которая получается по способу Рамзая и Шилдса.

Рассматривая факты, указывающие на склонность обычных растворителей к ассоциации, мы находим, прежде всего, что гидроксильные растворители, как вода и спирт, сами по себе склонны к образованию ком-

плексных молекул; но, как растворители, они характеризуются диссоциирующей способностью, т.е. они не только препятствуют ассоциации растворенных в них молекул, но и вызывают диссоциацию молекул солей на еще более простые молекулы. С другой стороны, углеводороды, как бензол, которые сами не образуют комплексных молекул, вызывают ассоциацию растворенных в них молекул и никогда не проявляют диссоциирующего действия, подобного диссоциирующему действию другого класса растворителей. Эти факты можно согласовать друг с другом до известной степени путем следующего рассуждения. Самоассоциирующая жидкость имеет молекулы, обладающие известной способностью соединяться друг с другом; поэтому нет ничего невероятного, что эта способность к соединению может влиять на молекулы веществ, растворенных в данной жидкости, противодействуя самоассоциирующей силе, которую могут обладать эти молекулы. Это объяснение согласуется, например, с нормальным молекулярным весом спирта в водном растворе. С другой стороны, можно предполагать, что молекула такого растворителя, как бензол, не проявляющая склонности соединяться с другими подобными себе молекулами, не действует и на молекулы растворенных в этой жидкости веществ; таким образом, подобные молекулы не мешают этим веществам проявлять некоторую склонность к ассоциации, которой они могут обладать в нерастворенном состоянии. Свойства спирта и фенола в бензольном растворе мы можем объяснить именно таким образом. Итак, мы можем различать растворители двух родов: инертные растворители, не обладающие способностью к ассоциации и не действующие на растворенные вещества, и активные растворители, которые являются самоассоциирующими и обладают склонностью входить в соединение с растворенными в них веществами. Насыщенные углеводороды представляют типичный пример первого класса растворов, а вода — второго.

Поучительный пример влияния растворителя на вещество представляет раствор иода. Пары иода фиолетового цвета, и поэтому можно ожидать, что в случае растворения иода в абсолютно инертном растворителе цвет раствора будет также фиолетовый. Как известно, это приблизительно наблюдается в случае насыщенных углеводородов, хлороформа и сернистого углерода. В виду этого можно предполагать, что эти растворители оказывают мало влияния на растворенный в них иод. С другой стороны, вода и спирт дают бурые растворы, и поэтому мы имеем основание предполагать, что они образуют некоторого рода соединение с иодом, так как здесь нет указания на наличие диссоциации. Раствор иода в ледяной уксусной кислоте при обыкновенной температуре бурого цвета, но при нагревании до точки кипения кислоты он принимает явственно розовую окраску. Это явление может служить указанием на то, что соединение иода с уксусной кислотой, стойкое при обыкновенной температуре, разлагается при нагревании приблизительно до 100° .

Смеси инертных растворителей, не проявляющие склонности к самоассоциации, в общем обладают свойствами, которые можно вычислить из свойств и соотношений компонентов. Так, объем смеси равен сумме объемов компонентов; содержание энергии в смеси равно сумме количеств энергии компонентов, т.е. при смешении не происходит изменения температуры; теплоемкость смеси равна сумме теплоемкостей компонентов и т. д.

В этом отношении смеси неассоциированных жидкостей сходны со смесями газов, которые вполне подчиняются закону Дальтона, (стр. 73) не только по отношению к давлению или объему, но и по отношению к большинству других свойств.

Могут возразить, что, сравнивая молекулярные веса жидкостей только между собой, мы не имеем права отождествлять молекулярный вес вещества в жидком состоянии с молекулярным весом того же вещества в растворенном или газообразном состоянии. Одного только факта существования непрерывности газообразного и жидкого состояния (гл. VIII) недостаточно, чтобы служить доказательством того, что молекулярное состояние в обоих случаях одинаково; напротив, там, где способ поверхностного натяжения показывает, что молекулярный вес жидкостей соответствует комплексной молекуле, мы находим свойства, соответствующие гораздо более сложным законам, чем те, которые применимы к большинству жидкостей. В виду этого мы можем предполагать, что наличие сравнительно простых законов следует искать именно в случаях тождественности молекулярного состояния в жидком и парообразном состояниях, так как если бы молекулярные веса в обоих состояниях были различны даже для нормальных жидкостей, то трудно было бы объяснить отступления, проявляемые такими жидкостями, как спирт. Тождественность в нормальных случаях молекулярного веса в растворе и в газообразном состоянии практически является установленной приложимостью к растворам закона Генри и полной аналогией между соотношениями давления, объема и температуры для растворенных и газообразных веществ (ср. гл. XXXVI).

ГЛАВА ДВАДЦАТЬ ПЕРВАЯ.

КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ.

В последние годы коллоидные растворы сделались предметом многочисленных исследований, ибо они не только представляют большой теоретический интерес, но имеют и большое практическое значение в медицинской и технической химии. Эти растворы характеризуются очень малым значением осмотического давления и получающихся из него величин, способностью переходить в студень (гель) или коагулировать, а также отсутствием определенной точки насыщения. Как мы видели в предыдущих главах, растворенные частицы в истинных растворах принимаются за молекулы самого растворенного вещества, существующие либо отдельно, либо в соединении друг с другом или несколькими молекулами растворителя. Частицы в коллоидных растворах представляют в общем большие агрегаты, чем в истинных растворах, но возможно, что растворы обоих типов постепенно переходят друг в друга, и потому между ними нельзя провести резкой границы. Для отличия коллоидных растворов от истинных первые часто обозначают термином *золь*.

Мы до сих пор смотрели на истинные растворы, как на системы совершенно однородные и состоящие из одной фазы. Коллоидные растворы рассматриваются, как состоящие из двух фаз: одна — растворитель, другая — растворенная, или лучше сказать дисперсная фаза. Для истинного раствора не может быть речи о поверхности раздела между двумя компонентами. В золе некоторые дисперсные частицы обладают достаточными размерами, чтобы обнаружить, в обычном смысле этого слова, поверхность раздела по отношению к остальной системе; благодаря этому развиваются соответствующие силы, свойственные пограничным поверхностям, и этим силам должны быть приписаны многие свойства коллоидных растворов. Присутствие относительно очень сильно раздробленной фазы может быть обнаружено опытом Тиндалля. Если пучек лучей света от дуговой лампы проходит через раствор, совершенно лишенный пыли (взвешенных частичек), и если его наблюдать под прямым углом к его направлению на темном фоне, то он практически остается невидимым, тогда как при проходе через коллоидальный раствор он ясно заметен (как это было бы в жидкости, содержащей взвешенными частички пыли) и при этом наблюдение с призмой Николья обнаруживает поляризованность лучей. Это исследование очень точно, но нельзя рассматривать его как безусловное доказательство различия между коллоидными и истинными растворами.

Практически удобно расчленить золи на два класса в зависимости от того представляет ли дисперсная фаза твердое или жидкое вещество. Если дисперсная фаза твердая, то золь напоминает собой суспензию с очень мелко раздробленными частицами, и потому он называется суспензидом. Если же дисперсная фаза жидкая, золь походит на эмульсию очень мелких капелек и потому его называют эмульсоидом.

Коллоидные растворы металлов в воде и органических растворителях, благодаря простоте своего состава, представляют лучшие примеры для изучения суспензидных растворов. Их можно приготовить либо путем восстановления соли данного металла в водном растворе, например, посредством восстановления золота из хлорного золота щелочью и формальдегидом, либо посредством электрического распыления металла, причем последний метод применяется особенно часто. Например, если между двумя толстыми платиновыми проволоками под чистой водой образуется volta дуга, причем концы проволоок достаточно сближены для прохождения разряда, то от платины отделяются мельчайшие частички и распыляются в воде так, что образуется бурый коллоидный раствор платины. Полученный таким образом раствор устойчив, под микроскопом не обнаруживает видимых частичек и через обыкновенные фильтрующие вещества проходит без изменения. Это растворенное вещество не есть соединение платины, образовавшееся, например, действием платины на воду или на растворенные газы; это доказывается тем фактом, что платина в коллоидном растворе сохраняет всю каталитическую активность металлической платины, чего не бывает у платиновых соединений. Этот коллоидный раствор отличается от истинного раствора, так как при прибавлении небольшого количества сильного электролита немедленно осаждается содержащаяся в нем платина. Подобное осаждение посредством электролитов часто происходит в коллоидных растворах, оно называется коагуляцией золя.

Величину частичек платины можно определить в таком растворе при помощи прибора, известного под именем ультрамикроскопа. Этот прибор состоит из сильного микроскопа, им исследуется раствор, через который горизонтально проходит узкий, но интенсивный пучок лучей. При обыкновенном освещении частички платины не видны в микроскоп вследствие их малых размеров; но если их осветить сильно, поместив на пути пучка ярких лучей, то они становятся видимыми в виде точек, благодаря отражению и рассеянию света. Точно так же и звезды, имеющие

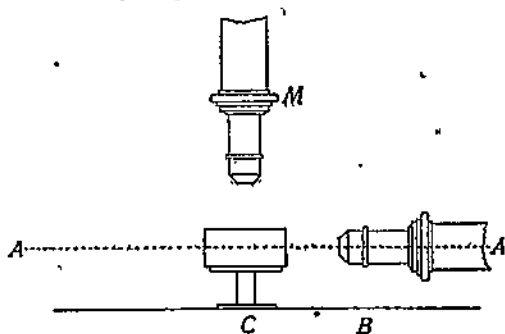


Рис. 45.

слишком малые угловые размеры для того, чтобы их можно было видеть непосредственно, становятся видимыми, как световые центры на темном поле; и подобно тому, как звезды не видны при дневном свете, так и металлические частички остаются невидимы в пучке лучей, проходящем через раствор, пока не будет тщательно устранен свет от

всех других источников. Сущность прибора схематически показана на рис. 45. Через раствор, находящийся в сосуде *C*, пропускают очень узкий горизонтальный пучок лучей *AA*, причем объектив микроскопа в *B* служит конденсатором для лучей света в сосуде. Путь луча в сосуде рассматривается вертикальным микроскопом *M*. Вид пучка в сосуде, как он виден в микроскоп, представлен на рисунке 46, где круг изображает поле зрения в сосуде *C*. Если в этом сосуде находится чистая вода или истинный раствор, то путь пучка практически невидим, так как тогда не происходит отражения и рассеяния света. Но если в сосуд налит коллоидный раствор, то частички данного коллоида обнаруживаются в виде маленьких точек света, находящихся в быстром движении во всех направлениях.

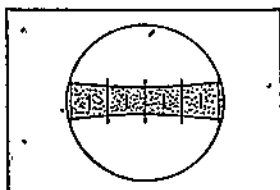


Рис. 46.

При помощи показанной на рисунке микрометрической шкалы можно сосчитать число частичек в определенном объеме раствора, и, зная концентрацию раствора, мы можем определить средний вес частичек. Предполагая, что частички имеют ту же плотность, что и массивный металл, мы таким образом можем узнать объем и средний диаметр частичек. Этим способом найдено, что диаметр частичек в коллоидном растворе платины равен приблизительно $45 \mu\text{m}$ или $45 \times 10^{-6} \text{ мм}$.

Если разбавленный раствор хлорного золота сделать щелочным, прилив углекалиевой соли, и затем восстановить формальдегидом, гидразином или эфирным раствором фосфора, то получатся коллоидные растворы золота; при этом размеры частичек варьируют сообразно с концентрацией взятых растворов и с условиями восстановления. Цвет коллоидных растворов золота подвержен значительным колебаниям, переходя от синего оттенка, через бурый, зеленый, рубиновокрасный и желтокрасный в красножелтый. Диаметр частичек меняется от $300 \mu\text{m}$ до размеров, меньших $10 \mu\text{m}$, что составляет предел разрешающей силы ультрамикроскопа. Впрочем, тем, что пучок представляется диффузно освещенным, этот прибор указывает еще на присутствие частичек меньших, чем те, которые можно открыть отдельно. Это соответствует тому, как отдаленное звездное скопление кажется нам туманностью в телескопе, недостаточно сильным для того, чтобы разложить его на отдельные светящиеся точки. Как мы увидим в главе XXXII, диаметр молекулы имеет размеры $1 \mu\text{m}$; таким образом, в частичках раствора золота, которые не могут быть определены с помощью ультрамикроскопа, мы имеем приближение к частичкам молекулярных размеров.

Соотношение между размерами частиц и цветом раствора является неопределенным. Красные и синие золь золота могут иметь частицы одинакового размера. Переход от красного цвета к синему, который сопровождается частичной коагуляцией обыкновенно приписывают скоплению индивидуальных частиц в хлопья, однако эти хлопья в синем растворе могут и не иметь больших размеров, чем индивидуальные частицы в красном растворе.

Только что было сказано, что частички металла в коллоидном растворе, рассматриваемые в ультрамикроскоп, находятся в состоянии быстрого.

дрожания, оно носит название брауновского движения. Это брауновское движение свойственно всем дисперсным частичкам, имеющим диаметр менее 3000μ ; оно становится тем более быстрым, чем меньше частички и чем выше температура. На основании кинетической молекулярной теории можно вычислить перемещения мелких супсендированных частичек, вызываемые толчками окружающих их молекул. Между вычисленными и наблюдаемыми перемещениями получается удовлетворительное совпадение, так что брауновское движение мы с уверенностью можем приписать ударам молекул. Путь индивидуальной частицы может быть зафиксирован при помощи ультрамикроскопа и кинематографического аппарата.

Многие металлы получены в виде суспензидов не только в воде, но и в органических растворителях. Общий способ получения их в последних, например, в эфире, состоит в том, что маленькие куски металла покрывают чистым эфиром и затем вместо вольтовой дуги применяют колебательный разряд высокого напряжения. Разряд производят, погрузив в эфир концы индукционной спирали, соединенной параллельно с несколькими лейденскими банками. Колебательный разряд проходит в виде дуги между кусками металла, который быстро распыляется. Большинство полученных этим способом растворов металлов бурого цвета, но эфирные растворы щелочных металлов ярко окрашены.

Было уже указано, что суспензиды коагулируют и осаждаются при прибавлении электролитов к раствору. Это осаждение необратимо, т. е. сгусток или осадок, раз образовавшись, не может быть вновь переведен обратно в тонкодисперсное состояние. Такого рода коллоиды, которые не растворяются вновь после коагуляции, носят название л и ф о б н ы х или необратимых. Осаждающее действие сильно ионизированных электролитов несомненно связано с тем фактом, что частички металла в суспензидном растворе электрически заряжены по отношению к растворителю. Что они заряжены, можно доказать, погрузив два электрода в раствор; тогда частички перемещаются к аноду, указывая этим, что они несут отрицательный заряд. Большинство сильных электролитов вызывает осаждение, причем необходимые для этого концентрации обыкновенно невелики. В случае частичек, несущих отрицательный заряд, осаждение, повидимому, производится главным образом положительным ионом, и оно происходит тем легче, чем больше валентность положительного иона. Так, раствор хлористого кальция действует сильнее, чем эквивалентный раствор хлористого натрия.

В чистой воде почти все суспензиды заряжены отрицательно; главное исключение между неорганическими веществами составляют гидраты окисей металлов, имеющие положительный заряд. В последнем случае валентность отрицательного иона определяет собой коагулирующую силу электролита. Так, золь гидроокиси железа легче коагулирует при действии серноокислого, чем хлористого натрия. При смешении двух суспензидных растворов, имеющих противоположные электрические заряды, частички тотчас же осаждают друг друга.

Типичный обратимый эмульсионный раствор, например, раствор желатинный или агар-агара, показывает под ультрамикроскопом неоднородность, но по своим свойствам сильно отличается от суспензидного раствора,

Суспензионный раствор подвижен, между тем как эмульсионный раствор вязок даже при слабых концентрациях, а при более сильных концентрациях при охлаждении переходит в густой студень. Далее, эмульсионный раствор не свертывается при прибавлении небольших количеств электролитов; прибавление же больших количеств нейтральных солей может вызвать коагуляцию; но в этом случае действие обратимо, т.е. свернувшееся вещество вновь может быть переведено в эмульсионный раствор в чистой воде. Такого рода коллоиды носят название лиофильных или обратимых.

Если охлаждать теплый раствор желатины, то при достаточной концентрации золь он застывает в студень или в гель. Ультрамикроскопические частицы яснее всего видимы в растворах приблизительно 0.5—1%-ной концентрации, которые на холоду принимают консистенцию мягкого студня. При высшей или меньшей концентрации частицы становятся менее ясно видимыми. Переход от золь в гель можно рассматривать как процесс частичной кристаллизации или, вернее, как явление, которое наблюдается при охлаждении раствора анилина в воде и сопровождается разделением на две жидкие фазы (стр. 45—46). Золь желатины с концентрацией в 0.5%, который представляется почти гомогенным при высокой температуре, обнаруживает при достаточном охлаждении ультрамикроскопические частицы в состоянии беспорядочного движения; при дальнейшем охлаждении они соединяются в относительно крупные хлопья, причем движение частиц постепенно прекращается. Разделение на две жидких фазы обнаруживает под ультрамикроскопом подобные же явления, с той только разницей, что в этом случае мелкие ультрамикроскопические частицы, появляющиеся около точки расслоения двух фаз, сливаются в жидкие капли конечных размеров. В геле хлопья образуют своего рода сеть, и которой остающееся вещество заключено, как вода в губке. Водный гель слабой концентрации оказывает лишь немногим большее сопротивление при диффузии и электропроводности растворенных в нем солей, чем чистая вода, что доказывает непрерывность водных промежутков в геле.

На первый взгляд может показаться удивительным, что две жидкие фазы способны давать начало образованию студня со многими механическими свойствами твердого вещества. Но такого рода явление становится обычным, если присутствует, кроме того, газообразная фаза, которая сама по себе не прибавляет твердости. Так в пене, например, в сбитых сливках или майонезе (яйца и масло) при достаточном механическом раздроблении жидкой фазы, несмотря на присутствие газообразной фазы, можно получить более или менее твердую массу, очень отличающуюся по своим механическим свойствам от образовавших ее фаз. Практически твердые мази могут быть получены при тесном смешении минерального масла с небольшими количествами (около 1%) мыльного раствора. Надо иметь в виду, что, имея дело с ультрамикроскопическими частицами, встречаются с необычайными затруднениями при желании различить твердое и жидкое состояние (стр. 55), если частицы не имеют кристаллического строения.

Мыльные растворы образуют интересный и важный класс обратимых коллоидов. Мыла суть соли и потому их растворы обнаруживают электрическую проводимость, вызванную ионизацией (гл. XXII) и так как кислоты их образующие принадлежат к числу слабых, то соли их в водных

растворах частью распадаются на свободные кислоты и основания (гл. XXVIII), хотя степень этого гидролиза относительно не велика. Если взять как пример мыла олеиновокислый натрий, то мы найдем, что один и тот же раствор при определенной температуре может существовать в виде жидкого золь, прозрачного упругого геля и белой непрозрачной творожистой массы. Помимо различия в механической твердости золь и гель имеют одинаковые физико-химические свойства, т.е. их электропроводности, их показатели преломления и их осмотические свойства, измеряемые по понижению давления пара, тождественны. Напротив, творожистая масса обнаруживает гораздо меньшую электропроводность, так как часть мыла выделилась в виде белых волокон, в промежутках между которыми содержится раствор более слабой концентрации, чем исходный золь или гель.

Эмульсоиды вообще оказывают защитное действие на суспензоиды при осаждении их электролитами. Так, прибавление очень малого количества желатины к коллоидному раствору золота предохраняет частички золота от коагуляции и осаждения при действии какого-либо электролита. Обычно приводимое объяснение этого влияния состоит в следующем: жидкие частички эмульсоида обволакивают твердые частички суспензоида и таким образом мешают им соединяться в более крупные агрегаты.

Степень защитного действия, которое обнаруживают различные коллоиды, часто выражают так называемым золотым числом, т.е. весом вещества в миллиграммах, который как раз препятствует переходу золь золота от красного цвета к фиолетовому, характерному для частичной коагуляции, при прибавлении 1 куб. см 10%-ного раствора хлористого натра к 10 куб. см золь золота с содержанием около 0.0055%. Чем меньше золотое число данного вещества, тем сильнее его защитное действие. Золотые числа обычных коллоидов колеблются в пределах от 0.005 для желатины, до 5.0 для крахмала.

Способность веществ образовывать гели и студенистые осадки является гораздо более общей, чем когда-то думали. Главное условие образования студней, повидимому, заключается в следующем: концентрация при образовании геля путем осаждения должна быть значительно больше, чем его истинная растворимость в жидком растворителе. Например, хотя невозможно получить в воде студень такого растворимого кристаллического вещества, как хлористый натрий, но в органической жидкости, например, в бензоле, в котором хлористый натрий нерастворим, легко получить его в студенистом виде. Далее, сернобариевая соль, осажденная из водных растворов обыкновенной концентрации, не представляет собой студня, но если смешать сильно концентрированные растворы какой-либо бариевой и какой-нибудь сернокислой соли, то сернокислый барий получится в студенистом виде. Например, если взболтать почти насыщенные растворы серномарганцовой соли и роданистого бария, то получается густой студень, как при осаждении кремневой кислоты из растворимого силиката. В отличие от желатины или агара такого рода гели необратимы и не могут быть переведены в золь путем нагревания или разбавления.

Характерной особенностью суспензоидов или эмульсоидов является малая диффузионная способность их частичек сравнительно с молекулами истинного раствора. Грэм, которому принадлежат первые исследования этого вопроса, разделил растворенные вещества на два класса — кристал-

лоиды и коллоиды, на основании того, насколько быстро или медленно они диффундируют в воде. Следующая таблица дает типичные примеры коэффициентов диффузии.

Кристаллоиды	Коллоиды
Азотная кислота. . . 2,1	Пепсин 0,07
Хлористый натрий . . 1,0	Яичный белок . . . 0,06
Мочевина 0,9	Карамель. 0,05
Тростниковый сахар . 0,4	Эмульсин 0,04

Кристаллоиды можно отличить также от коллоидов по их способности проходить через известные перепонки животного и растительного происхождения; на этом различии Грэм основал процесс отделения обоих классов, названный им диализом. При прохождении через влажную пергаментную перепонку животного или растительного происхождения кристаллоид встречает небольшое сопротивление, а коллоид, если и проходит через такую перепонку, то очень медленно. Поэтому, если с одной стороны перепонки поместить смесь растворов кристаллоида и коллоида, а другую сторону обмывать чистой водой, то кристаллоид будет постепенно проходить через перепонку и оставлять коллоидный раствор¹⁾.

В последнее время к коллоидным растворам стали применять способ, известный под именем ультрафильтрации, сходный с диализом. Обыкновенную фильтровальную бумагу пропитывают желатиной и затем уплотняют в растворе формальдегида (формалина); при этом получается перепонка, которая, подобно пергаменту, непроницаема для коллоидов. Если эту перепонку закрепить надлежащим образом, и на коллоидный раствор производить давление, то можно выжать растворитель вместе с любым растворенным в нем кристаллоидом, и таким образом можно выполнить процесс, сходный с фильтрованием. Для данного коллоида можно найти определенную концентрацию желатины, необходимую для изготовления перепонки, которая при соответствующем давлении (около 5 атм.) вполне может задержать коллоид. Более разбавленная желатина будет пропускать коллоид. Так, 2% раствор желатины задерживает коллоидную платину, приготовленную по способу Бредига (по способу распыления электричеством), но пропускает кремневую кислоту, для задержания которой требуется бумага, пропитанная 4,5% раствором желатины. Это приводит к заключению, что частички кремневой кислоты в ее коллоидном растворе мельче частичек коллоидной платины. При помощи этого способа мы можем расположить коллоидные растворы в порядке средней величины их частичек; полученные результаты большей частью согласуются с результатами ультрамикроскопического исследования и определения молекулярного веса.

¹⁾ Следует иметь в виду, что современный взгляд на постепенность перехода от грубых суспензий к коллоидным растворам и даже к истинным растворам, в зависимости от относительной величины частиц дисперсной фазы и окружающей ее среды, приводит к выводу, что гораздо правильнее говорить о коллоидном состоянии любого вещества, чем об отдельном классе коллоидов. Заметим попутно, что коллоидное состояние не требует непременно наличия жидкого растворителя (как и истинный молекулярный или ионный раствор); твердые или жидкие дисперсные частицы могут быть распределены в газообразной сфере (дым, туман). Возможны и другие сочетания. Н. Ш.

К коллоидным растворам обоих типов можно применить обычные способы определения молекулярного веса в растворе. Как мы можем представить себе на основании медленной диффузии в этих растворах, найденные молекулярные веса оказываются очень большими. Они не только чрезвычайно велики, но во многих случаях оказываются очень изменчивыми и неопределенными, благодаря неизбежному присутствию небольших количеств растворенных кристаллоидов; последними в значительной мере может обуславливаться наблюдаемая величина (например, понижение точки замерзания), служащая для определения молекулярного веса. Молекулярный вес декстрина, который не совсем задерживается ультрафильтром, сделанным из 10% желатины, оказывается равным почти 1000, а молекулярный вес кремневой кислоты около 50 000. Неизвестно, в какой степени мы вправе на основании этого экспериментального результата выводить заключение о молекулярном весе, ибо не установлено определенного соотношения между концентрацией коллоида и соответствующим понижением точки замерзания или подобной этому величине.

Важное выяснение вопроса о строении и величине коллоидных частиц принес с собой анализ при помощи X-лучей. В главе XXXII мы увидим, что гомогенный лучок X-лучей может быть применен для выяснения внутреннего строения кристаллов. Благодаря остроумному приспособлению этот метод можно применить не только к индивидуальному, определенным образом ориентированному кристаллу, но также к стержню, спрессованному из кристаллических частиц со всевозможной ориентацией. Путем измерения линий, полученных на фотографической пленке, можно прийти к заключению о строении кристалликов и их размерах. Жидкости и действительно аморфные твердые вещества, напр. стекло, не дают линий, характерных для кристаллов. Исследование показало, что частицы коллоидного раствора золота, защищенного желатиной и выпаренного до суха в действительности имеют кристаллическую структуру, тождественную с массивными кристаллами золота. Величина коллоидных частиц, определенная этим методом, точно совпала с числами, полученными другими способами. Коллоидальная кремневая кислота, повидимому, в большей своей части аморфна, но содержит много кристаллических частиц. Желатина оказалась вполне аморфной.

W. W. Taylor, *The Chemistry of Colloids*, 1921.

E. Hatschek, *Introduction to the Physics and Chemistry of Colloids*, 1919

Wolfgang Ostwald; *Grundriss der Kolloid-Chemie* (существует русский перевод 1912).

R. Zsigmondy, *Kolloidchemie*, 1920. К этому труду приложена статья P. Scherger'a об определении структуры и размеров коллоидных частиц при помощи X-лучей (готовятся русский перевод).

British Association Reports. 1917, 1919, 1920: „*Colloid Chemistry and its general and industrial Applications*“ I, II, III. Эти статьи напечатаны отдельно.

M. E. Zaing and J. W. Mc-Bain „*Sodium-Oleate Solutions*“. Journ. of the Chem. Soc., 117 (1920), 1505.

Вольфганг Оствальд, *Мир-обойденных величин*, 1923.

ГЛАВА ДВАДЦАТЬ ВТОРАЯ.

ЭЛЕКТРОЛИТЫ И ЭЛЕКТРОЛИЗ.

Если мы соединим платиновые проволоки, идущие от полюсов электрической батареи, то найдем, что через эту систему идет электрический ток, не сопровождающийся каким-либо передвижением весомой материи. Если погрузить свободные концы соединенных с полюсами проволок в воду, подкисленную серной кислотой, то окажется, что электрический ток также течет через систему, но прохождение тока теперь сопровождается химическими явлениями и передвижением материи. На погруженной в раствор части одной проволоки появляется кислород, а на другой водород. Если мы будем продолжать пропускать ток, принимая меры против механического перемешивания раствора, то найдем, что вокруг той проволоки, на которой выделяется кислород, накапливается серная кислота.

В виду этого мы различаем двоякого рода электропроводность, именно — проводимость металла, не сопровождающуюся изменением материи, и проводимость электролита, которая по существу связана с движением и, обыкновенно, химическим изменением вещества. В этой главе мы займемся рассмотрением электропроводности электролитов и сопровождающих ее явлений и сначала определим, какие вещества являются проводниками в этом смысле.

Сравнительно немного чистых веществ являются электролитическими проводниками; таковыми являются, например, расплавленные соли и основания. Расплавленное хлористое серебро свободно проводит электричество и само разлагается во время этого процесса; это вещество обладает заметной электропроводностью даже в твердом состоянии при температурах, близких к точке его плавления. Многие из металлов были получены впервые именно посредством электролиза расплавленных солей. Например, литий и магний легко можно получить при пропускании электрического тока через их расплавленные безводные хлористые соли. Дэви открыл щелочные металлы именно посредством электролиза расплавленных оснований — гидратов окисей калия и натрия. В настоящее время алюминий готовится в громадных количествах электролизом расплавленной соли алюминия, и подобные же процессы находят себе много других технических применений.

При электролизе таких автолитических проводников до сих пор обнаружено мало правильностей, дающих материал для теоретической разработки с химической точки зрения, и этот вопрос до сих пор не разработан систематически. Вследствие этого наше систематическое знакомство с

электролизом мы почти ограничим вторым классом электролитов, именно растворами и главным образом водными растворами.

Чистую воду едва ли можно назвать электролитом, так как ее электропроводность чрезвычайно мала. Точно так же безводную жидкую хлористоводородную кислоту нельзя считать электролитом. Но если смешать эти два вещества, то полученный раствор хлористоводородной кислоты окажется прекрасным проводником электричества, и при электролизе он претерпевает разложение. Поэтому проводимость есть свойство не какой-либо составной части раствора, а самого водного раствора. Не всякий растворитель приобретает проводящую способность, когда в нем растворяется такое вещество, как хлористый водород. Например, ни сам хлороформ, ни раствор хлористоводородной кислоты в хлороформе не проводят электричества. Поэтому природа растворителя играет важную роль при решении вопроса о том, будет ли полученный раствор проводником или нет. Если водный раствор какого-нибудь вещества представляет электролит, то раствор того же вещества в этиловом и метиловом спирте также будет проводить электричество, но не так хорошо, как водный раствор. Ацетон в этом отношении занимает одинаковое место со спиртами. За ними следует эфир, а растворы в хлороформе или бензоле и других углеводородах почти совершенно не проводят тока. Следовательно, инертные растворители (ср. стр. 211) не дают проводящих ток растворов, а активные растворители образуют растворы, которые проводят электричество в большей или меньшей степени.

Гернст и Томсон установили, что существует соотношение между величиной диэлектрической постоянной растворителя и его общей ионизирующей способностью. Это соотношение основано на том, что чем выше диэлектрическая постоянная растворителя, тем слабее взаимное притяжение находящихся в нем противоположно заряженных ионов. В следующей таблице даны диэлектрические константы некоторых обычных растворителей:

Вода	80
Метиловый спирт	33
Этиловый спирт	25
Ацетон	17
Эфир	4.5
Бензол	2.2

Из этой таблицы видно, что диэлектрическая постоянная имеет большое влияние на ионизирующую силу растворителя.

Проводящая способность зависит не только от природы растворителя, но и от природы растворенного вещества. В общем, мы можем сказать, что те вещества, которые проявляют проводимость в водном растворе в заметной степени, представляют собой соли, кислоты и основания; из них соли и основания проводят ток также и автолитически при высоких температурах, в расплавленном состоянии. Напротив, водный раствор сахара или спирта почти так же плохо проводит ток, как и сама вода, и не может быть назван электролитом в обычном смысле. Следует заметить, что, строго говоря, электролитом является проводящий ток раствор, но в виду удобства этот термин часто применяется к растворенному веществу, причем за растворитель в таких случаях принимается вода.

Поэтому мы называем кислоты, основания и соли электролитами, подразумевая под этим, что их водные растворы проводят электричество.

Часто бывает полезно различать между собою три класса веществ — электролиты, полуэлектролиты и неэлектролиты. К первому классу относятся практически все соли вместе с сильными кислотами и основаниями, например, хлористоводородная и серная кислоты, едкое кали и едкий натр. Полуэлектролиты представляют слабые кислоты и основания, например, уксусная и бензойная кислоты, аммиак и гидразин. Неэлектролиты суть нейтральные вещества, которые не являются солями, например, сахар, спирт, мочеви́на. Строго говоря, между этими классами нет резкой границы, ибо существуют промежуточные вещества, которых нельзя отнести к какому-либо определенному классу. Разница сводится к степени проводимости; при этом не замечается резкого перехода, но мы можем сказать, что нормальные водные растворы электролитов проводят электричество хорошо, такие же растворы полуэлектролитов — значительно хуже, а неэлектролитов — очень слабо, или практически совершенно не проводят тока. Так, электропроводность нормального раствора хлористоводородной кислоты в двести раз больше электропроводности нормального раствора уксусной кислоты, а электропроводность последней, в свою очередь, в несколько сот раз больше электропроводности нормального водного раствора спирта. Следует сейчас же заметить, что хотя слабые кислоты и основания представляют лишь полуэлектролиты, их соли являются хорошими электролитами. Например, нормальный раствор уксуснокалиевой соли обладает в пятьдесят раз большей электропроводностью, чем уксусная кислота, а электропроводность нормального раствора хлористого аммония более, чем в сто раз превышает электропроводность нормального раствора аммиака. Невнимательное отношение к этому обстоятельству часто ведет к серьезным ошибкам, и потому следует твердо это запомнить.

При электролизе водного раствора серной кислоты с помощью платиновых или других стойких электродов, как мы говорили, на одном электроде выделяется кислород, а на другом водород. Тот электрод, на котором появляется кислород, называется положительным электродом или анодом, и соединен с положительным полюсом батареи, которая дает ток; а тот электрод, на котором выделяется водород, называется отрицательным электродом или катодом; он соединен с отрицательным или цинковым полюсом батареи. Фарадэй наблюдал, что количество разложившегося током электролита пропорционально количеству проходящего через него электричества. Таким образом, мы имеем прямую пропорциональность между количеством вещества и количеством электричества. Например, каждый грамм водорода, выделяемого электрическим током, соответствует 96 540 кулонам или 1 фарадэю, проходящим через электролит. При этом безразлично, сильный ли ток выделяет водород или слабый, много или мало времени идет на разложение, более или менее концентрирован раствор серной кислоты, — результат всегда один и тот же: данное количество электричества выделяет в каждом случае одно и то же количество водорода. То, что справедливо по отношению к водороду, справедливо так же и по отношению к другим элементам или группам элементов. Данное количество электричества, проходя через раствор серно-медной соли, всегда выделяет на катоде одно и то же количество меди.

На этом основано употребление водородного или медного вольтамметра, при помощи которого измеряют количество электричества, определив количество выделенных им водорода или меди.

На количество водорода, выделяемого данным количеством электричества, не влияет не только концентрация, температура и т. п. раствора электролита, но и природа растворенного вещества, если только это вещество такого рода, что оно вообще способно выделять водород. Так, если один и тот же ток проходит последовательно через разбавленные растворы серной кислоты, соляной кислоты и сернонатриевой соли, то мы найдем, что этот ток в каждом растворе выделяет одно и то же количество водорода.

Если сравнить объемы кислорода и водорода, выделившихся одновременно на аноде и катоде из раствора серной кислоты, то объем водорода окажется вдвое больше объема кислорода, если устранены влияния всех побочных реакций. Таким образом, эти газы выделяются в той пропорции, в какой они соединяются друг с другом, т.-е. в химически эквивалентных количествах. То же самое наблюдается и для других растворов. Количество меди, выделившейся на катоде из раствора серномедной соли, в точности эквивалентно количеству кислорода, выделенного тем же током на аноде. Косвенным следствием этого является следующее: если пропустить одно и то же количество электричества через растворы серной кислоты и серномедной соли, то количество меди, осажденной током в одном растворе, будет эквивалентно количеству водорода, выделенного тем же током в другом. Поэтому количество электричества, равное 1 фарадею, осаждает из раствора медной соли 31.7 г меди, так как это количество эквивалентно в этой соли 1 грамму водорода.

Вообще мы можем сказать, что электрохимические эквиваленты веществ тождественны с их химическими эквивалентами, если электрохимический эквивалент будем определять, как количество вещества, выделяемое тем количеством электричества, которое способно выделить 1 г водорода. Это соотношение вместе с пропорциональностью, установленной между количеством электричества и химическим действием, дает самое общее выражение закона Фарадея.

Если мы зададим себе вопрос, что происходит в растворе электролита во время электролиза, то чтобы объяснить изменение концентрации вокруг электродов, мы должны принять, что вместе с электричеством перемещается вещество. Фарадэй ввел термин *ион*, обозначая этим вещество, перемещающееся в электролите; так как в каждом растворе вещества перемещаются к тому и другому электроду, то термин *анион* был введен для обозначения вещества, передвигающегося к аноду, а термин *катион* для обозначения вещества, передвигающегося к катоду. Нелегко определить в каждом данном случае, что в действительности представляют собою ионы, и современные взгляды не совсем согласуются со взглядами Фарадея. Однако, следующая система является последовательной и не включает в себе противоречия, так как она дает удовлетворительное объяснение большинству явлений. В водном растворе кислот катионом служит водород, а анионом кислотный радикал. В растворе основания катион представляет металл или металлический радикал, например, аммоний, NH_4 , а анион — гидроксил, OH . В растворе соли катионом

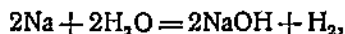
бывает металл или металлический радикал, а анионом кислотный радикал. Катионы несут положительное электричество и поэтому передвигаются к отрицательному электроду или катоду. Анионы несут отрицательное электричество и в силу этого передвигаются к положительному электроду или аноду. Некоторые факты, относящиеся к скорости передвижения ионов, легче всего объяснить, допуская, что ионы в водном растворе „гидратированы“¹⁾ или окружены „водяной атмосферой“, отличной от остального количества воды, служащего растворителем, эта оболочка перемещается вместе с ионом. Однако, в большинстве случаев мы можем рассматривать ионы, как свободные положительные и отрицательные радикалы.

Количественную сторону явлений электролиза можно объяснить, допуская, что в случае одноосновных кислот и оснований и их солей каждый грамм-ион заряжен одним фарадеем электричества, которое он теряет, дойдя до противоположно заряженного электрода. Возьмем, например, разбавленный водный раствор хлористоводородной кислоты. Положительным ионом в этом случае является водород, а отрицательным хлор, причем предполагается, что вода не принимает участия в электропроводности. Каждый грамм водородного иона заряжен одним фарадеем положительного электричества и передвигается к отрицательному электроду. Здесь он разряжается и становится обыкновенным водородом, который выделяется на электроде. В то время, как это происходит на отрицательном электроде, на положительном электроде должно нейтрализоваться такое же количество отрицательного электричества, так как через всю систему проходит один и тот же ток. Это количество отрицательного электричества доставляется грамм-эквивалентом отрицательного радикала, именно 35,5 г хлора. Потеряв свой электрический заряд, хлор, как таковой, вообще не появляется на положительном полюсе полностью. Если раствор хлористоводородной кислоты концентрирован, то большая часть разряженного хлора освобождается, в разбавленных же растворах он действует на растворитель — воду, соединяется с водородом и освобождает эквивалентное количество кислорода. Обыкновенно выделяются и кислород и хлор, но если их определить точно, то найдем, что они вместе эквивалентны водороду, выделившемуся на отрицательном полюсе.

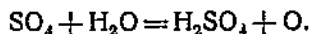
Если электролизу подвергается раствор сернонатриевой соли, то положительным ионом является натрий, а отрицательным SO_4 . Из формулы сернонатриевой соли видно, что один ион SO_4 эквивалентен двум ионам натрия. Так, на каждые 23 г иона натрия, теряющего один фарадэй положительного электричества, один фарадэй отрицательного электричества отдается половиною 96 г сульфат-иона. Рассматривая электролиты, часто находят удобным указывать в формулах заряды ионов. Заряд в один фарадэй положительного электричества обозначается точкой при символе положительного иона, а заряд в один фарадэй отрицательного электричества — черточкой при символе отрицательного иона. Например, сернонатриевая соль пишется в виде $\text{Na}_2 \cdot \text{SO}_4$, а хлористый натрий в виде $\text{Na} \cdot \text{Cl}$.

¹⁾ В настоящее время более употребителен термин „сольватированы“. Этот термин дает возможность различить „сольваты“ от истинных гидратов, образованных согласно стехиометрическим соотношениям. *Н. Ш.*

Ни натрий, ни радикал SO_4 не способны существовать самостоятельно в присутствии воды, так что они не получаются в виде продуктов электролиза; вместо них образуются продукты их действия на воду. Натрий действует на воду, образуя водород и гидрат окиси натрия по уравнению,



а радикал SO_4 , действуя на воду, образует серную кислоту и кислород:



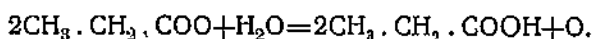
Эти уравнения представляют действие на воду эквивалентных количеств потерявших заряды ионов, причем количества образующихся при этом водорода и кислорода также эквивалентны. В силу этого раствор около анода должен сделаться кислым, а около катода щелочным. Справедливость этого легко доказать, и если соблюсти надлежащие предосторожности для устранения диффузии внутри жидкости, то окажется, что количество образующейся у анода серной кислоты в точности эквивалентно количеству едкого натра, образующегося у катода.

Удобно иметь систему таких названий ионов, образующихся из кислот, оснований и солей, которые бы обозначали ионы в зависимости от состава образующих их ионизированных веществ. Предложена следующая номенклатура, в которой названия происходят прямо от названий ионизированных солей. Положительные ионы получают свои названия от положительных радикалов солей, кислот или оснований путем прибавления слова ион, например: водород-ион или водородный ион H^+ , натрий-ион Na^+ , кальций-ион Ca^{++} , аргент-ион или ион серебра Ag^+ , аммоний-ион NH_4^+ и т. д. Если какой-нибудь радикал, например, железо Fe , дает два ряда солей, то положительные ионы этих солей можно различать друг от друга изменением гласной перед словом ион, например, ферро-ион (ион двухвалентного железа) Fe^{++} , ферри-ион (ион трехвалентного железа) Fe^{+++} . Названия всех отрицательных радикалов оканчиваются на ат, ит, ид или ил. Таким образом, мы получаем названия: сульфат-ион SO_4^{--} , сульфит-ион SO_3^{--} , сульфид-ион S^{--} , гидросульфид-ион HS^- , карбонат-ион CO_3^{--} , хлорат-ион ClO_3^- , гидроксил-ион OH^- , хлор-ион Cl^- , циан-ион CN^- и т. д. Применяя эти названия, мы можем сказать, что раствор хлористого натрия, содержит на литр столько-то граммов неионизированного хлористого натрия, столько-то граммов натрий-иона и столько-то граммов хлор-иона. Эта номенклатура продуктов ионизации удобна во многих отношениях.

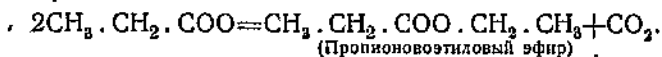
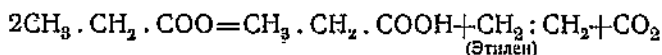
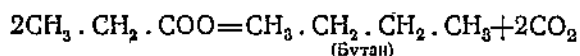
В вышеизложенном предполагалось, что потерявшие свой заряд ионы не действуют на вещество электродов; на практике это условие соблюдается, если электроды сделаны из платины или, как часто бывает, из плотного, проводящего ток, угля. Если мы подвергнем электролизу раствор какой-нибудь соли серебра, например, азотносеребряной, между серебряными электродами, то найдем, что ион серебра разряжается и отлагается в виде серебра на отрицательном полюсе. В то же время на положительном серебряном электроде разряжается эквивалентное количество отрицательного нитрат-иона NO_3^- . В этом случае радикал NO_3 не освобождается и не действует на воду. Он соединяется с серебром, образуя азотнокислое серебро, так что здесь весь электролитический процесс состоит в переносе

серебра от анода к катоду и в изменении концентрации азотносеребряной соли около электродов. Этим процессом пользуются в гальванопластике, причем анод состоит из серебра, а катод из предмета, который нужно посеребрить. Серебряную соль выбирают такую, чтобы получалась на поверхности данного предмета ровная пленка серебра; в качестве такой соли применяют обыкновенно двойную цианистую соль калия и серебра.

Ясно, что при образовании водородного газа из ионов водорода соляной кислоты происходит соединение двух потерявших заряды атомов, ибо каждая молекула соляной кислоты может дать лишь один атом водорода. Следовательно, строго говоря, происходит взаимодействие теряющих свои заряды ионов. Это явление обычное и часто наблюдается при выделении на электродах отрицательных ионов карбоксильных кислот. Наприм., если взять пропионовокалиевую соль и подвергнуть ее электролизу, то положительный ион K^+ направится к катоду, а отрицательный ион $CH_3 \cdot CH_2 \cdot COO^-$ — к аноду. Калий-ион при разряде по обыкновению действует на воду, образуя гидрат окиси калия и выделяя водород, отрицательный же ион, теряя заряд, вступает в различные реакции. Часть его, действуя на воду, образует кислоту и освобождает кислород;



При благоприятных условиях, теряющие свои заряды анионы вступают в реакцию друг с другом по следующим уравнениям:

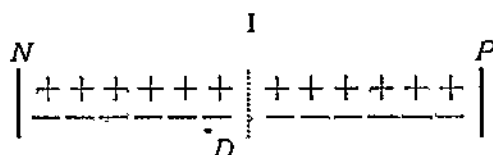


Количество образующегося сложного эфира невелико, но и в других случаях соответствующее соединение образуется в значительном количестве. Бутан также представляет лишь побочный продукт, а главными веществами, образующимися при этом, являются двуокись углерода и этилен. При других кислотах соединения, соответствующие бутану, могут составлять главную часть продукта взаимодействия анионов¹⁾.

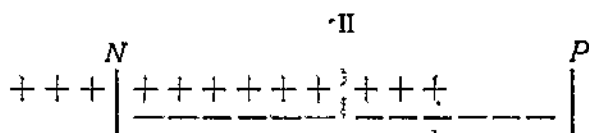
Законы передвижения ионов к электродам в противоположных направлениях были экспериментально установлены Гитторфом (Hittorf). Как было уже сказано, при электролизе раствора азотносеребряной соли между серебряными электродами изменение состоит исключительно в переносе серебра от анода к катоду и в изменении концентрации серебряной соли около обоих электродов. Если при помощи особого рода прибора предотвратить механический перенос растворенной соли между обоими электродами, то можно определить в точности изменение концентрации вблизи электродов, и из этого изменения вычислить относительные скорости обоих ионов.

1) Характерный процесс наблюдается при электролизе сериокислых щелочей: при определенных условиях два аниона, теряя каждый один заряд, соединяются в анион надсерной кислоты ($H_2S_2O_8$): $2SO_4^{--} = S_2O_8^{--}$. Н. III.

На первый взгляд можно было бы думать, что анион и катион должны передвигаться с одинаковой скоростью, так как они освобождаются на противоположных электродах в эквивалентных количествах. Например, в растворе азотносеребряной соли на каждый ион серебра, выделяющийся на катоде, приходится один NO_3^- -ион, выделяющийся на аноде. Однако, эквивалентность разряда ионов может сохраняться при любой относительной скорости движения обоих ионов, как показывает следующая схема. На ней положительные ионы обозначены знаком $+$, а отрицательные знаком $-$. P представляет положительный электрод, или анод, N — отрицательный электрод, или катод, а D — пористую перегородку, служащую для предотвращения конвекционных токов. Пусть вначале с каждой стороны перегородки находится по 6 молекул, как указано на схеме I.

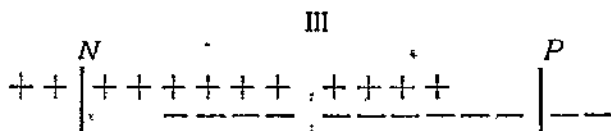


Концентрация в каждом отделении до прохождения тока может быть представлена числом 6. Пусть теперь через раствор проходит ток, и пусть один только положительные ионы обладают способностью двигаться, а отрицательные ионы остаются в своих первоначальных отделениях. Состояние раствора после перехода 3-х катионов через перегородку из анодного отделения в катодное представлено на схеме II.



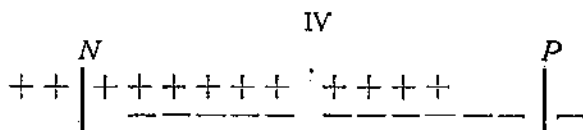
Мы предполагаем, что каждый ион, не имеющий пары, разряжается и освобождается; легко видеть, что хотя отрицательный ион совершенно не передвигается, но число теряющих заряды положительных и отрицательных ионов одинаково. Число целых молекул в катодном отделении не изменилось, а число целых молекул в анодном отделении уменьшилось до 3-х.

Предположим теперь, что оба иона движутся с одинаковой скоростью, т. е. в то время, как один отрицательный ион проходит через перегородку вправо, один положительный ион проходит через нее влево. Если разрядятся четыре иона каждого рода, то получится состояние раствора, указанное на схеме III.



Концентрация в обоих отделениях уменьшилась на одинаковое количество, именно с 6 до 4.

Наконец, пусть положительный ион движется вдвое быстрее отрицательного, т.е. один отрицательный ион передвигается через перегородку вправо в то время, когда два положительных иона передвигаются через нее влево. После разряда трех ионов каждого рода мы получим схему:



Концентрация падает с 6 до 5 в катодной части, и с 6 до 4 в анодной.

Из этих диаграмм видно, что понижение концентрации в каждом отделении пропорционально скорости иона, покидающего данное отделение. Так, в последнем случае анодное отделение лишается катионов вдвое скорее, чем катодное отделение лишается анионов, так что падение концентрации около анода вдвое больше падения концентрации вокруг катода в одно и то же время. Если оба иона движутся с одинаковой скоростью, то концентрации в обоих отделениях падают с одинаковой скоростью, как в случае III. Поэтому из наблюдения уменьшений концентрации около обоих электродов мы получаем отношение скоростей обоих ионов следующим образом:

$$\frac{\text{уменьшение около анода}}{\text{уменьшение около катода}} = \frac{\text{скорость катиона}}{\text{скорость аниона}}$$

Следует помнить, что катион покидает анод и вызывает уменьшение концентрации вокруг этого электрода.

На практике условия обыкновенно несколько отличаются от вышеуказанных. Например, относительные скорости ионов азотносеребряной соли удобно определять в приборе такой формы, какая указана на рис. 47. В этом приборе не требуется перегородки, так как устройство самого сосуда в достаточной степени устраняет диффузию. Сосуд состоит из двух частей, соединенных короткой широкой трубкой, причем длинное колено на нижнем конце снабжено краном. Катод *C* в коротком колене состоит из куска серебряного листа, соединенного с полюсом батарей серебряной проволокой. Анод *A* состоит из серебряной проволоки, свернутой в виде плоской спирали. Часть его, образующая ствол, заключена в узкий стеклянный капилляр, погруженный в раствор азотносеребряной соли. Через раствор азотносеребряной соли, налитый в сосуд, пропускают слабый ток между электродами, причем количество проходящего электричества измеряется вольтметром или

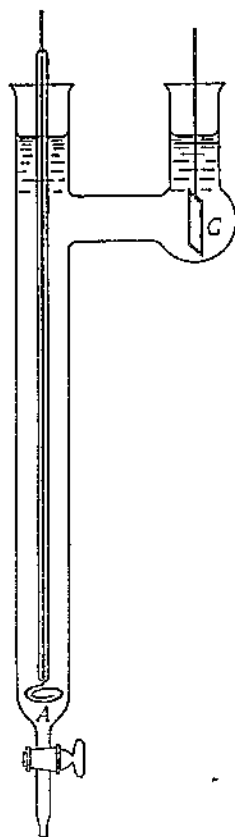
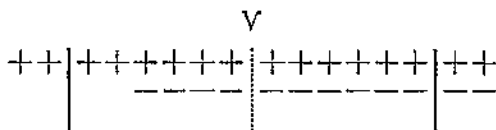


Рис. 47.

другим подходящим прибором. Через несколько часов открывают кран при аноде, осторожно выпускают половину раствора и путем анализа определяют количество серебра, заключающееся в растворе; первоначальную же концентрацию азотносеребряной соли устанавливают предварительно.

В этом случае концентрация около анода совершенно не уменьшается: хотя ионы серебра покидают анодное колено, но каждый NO_3^- -ион, приходя в соприкосновение с анодом, растворяет с него один ион серебра и образует азотносеребряную соль. Предполагая, что ионы движутся с одинаковой скоростью, состояние раствора можно представить в виде схемы V, которую мы можем сравнить со схемой III:



Концентрация у катода понизилась, как и прежде, с 6 до 4, но у анода повысилась с 6 до 8, причем общее число целых молекул остается одно и то же до и после прохождения тока. Легко определить, сколько катионов прошло через перегородку влево, и найти, таким образом, каково было бы уменьшение концентрации около анода, если бы на электроде не растворялось серебро. Показания вольтметра дают нам количество электричества, прошедшее через раствор, т.-е. число отрицательных ионов, потерявших заряды на аноде. В вышеуказанном случае оно равно 4. Далее, на аноде получается молекула азотносеребряной соли взамен каждого разрядившегося отрицательного иона. Если бы катионы вовсе не покидали анодного отделения, то там произошло бы увеличение концентрации на 4; но действительное увеличение равно лишь 2; поэтому, если бы на аноде не растворялось серебро, то там уменьшилась бы концентрация на 2; значит, 2 катиона прошли через перегородку влево в то время, когда 2 аниона прошли через нее вправо.

В одном опыте через раствор азотносеребряной соли, помещавшийся в приборе, сходном с указанным на рис. 47, прошел ток, выделивший 32.2 мг серебра в серебряном вольтметре. Уменьшение концентрации на катоде соответствовало 16.8 мг серебра в виде азотносеребряной соли, а увеличение концентрации у анода — тому же количеству, ибо общее количество азотносеребряной соли в растворе оставалось неизменным. Если бы ионы серебра не передвигались с анода, то повышение концентрации было бы равно 32.2, так что понижение, обусловливаемое передвижением катионов, равно $32.2 - 16.8 = 15.4$. Поэтому мы имеем:

$$\frac{\text{скорость катиона, Ag}^+}{\text{скорость аниона, NO}_3^-} = \frac{\text{уменьшение около анода}}{\text{уменьшение около катода}} = \frac{15.4}{16.8} = 0.917.$$

Из отношения скоростей ионов любого вещества легко вычислить то, что Гитторф назвал числами переноса ионов данного вещества. Если передвигается лишь положительный ион вещества, как указано на схеме II, то этот ион является переносчиком всего электричества, а отри-

цательный ион не принимает участия в его переносе. Если же движутся оба иона, то оба участвуют в переносе, и так как каждый эквивалент ионов несет на себе одинаковый заряд, то ясно, что участие каждого из них в переносе пропорционально скорости его движения. Если u и v суть соответственно скорости передвижения положительного и отрицательного ионов, то $\frac{u}{u+v}$ выражает, какое участие принимает в переносе катион, а

$\frac{v}{u+v}$ выражает участие аниона. Это и есть числа переноса Гитторфа. Принято обозначать число переноса аниона через n . Поэтому число переноса катиона равно $1-n$, ибо сумма обоих чисел переноса $\frac{u}{u+v}$ и $\frac{v}{u+v}$ равна 1.

Как выше было указано, отношение чисел переноса ионов представляет отношение их скоростей, так что мы имеем

$$\frac{u}{v} = \frac{1-n}{n}.$$

Если мы пожелаем выразить n через посредство отношения скоростей $u/v=r$, то из только что приведенного уравнения получим

$$n = \frac{1}{1+r}.$$

Для числового примера мы можем взять опять азотосеребряную соль. Для последней мы имеем

$$n = \frac{1}{1+0.917} = 0.522.$$

Разумеется, эту величину можно получить прямо из уменьшения концентрации около электродов, которое пропорционально скоростям ионов. Мы имеем

$$n = \frac{v}{u+v} = \frac{16.8}{15.4+16.8} = 0.522.$$

Исследуя электропроводность разбавленных соляных растворов, Колърауш установил весьма простое соотношение, связывающее числа переноса и молекулярную электропроводность растворенного вещества. Под молекулярной электропроводностью μ раствора разумеют его удельную электропроводность k (см. стр. 6), умноженную на объем-раствора, выраженный в кубических сантиметрах и содержащий грамм-молекулярный вес растворенного вещества. В сильно разбавленных растворах солей величина молекулярной электропроводности не зависит от концентрации раствора; Колърауш нашел, что эта постоянная величина для различных солей складывается аддитивно из двух членов, один из которых зависит от положительного, а другой от отрицательного радикала, т.-е. от положительного и отрицательного ионов. При исследовании различных

солей он нашел, что отношение этих членов для обоих ионов представляет отношение скоростей передвижения ионов. Поэтому с помощью надлежащего выбора единиц оказалось возможным установить для сильно разбавленных соляных растворов, молекулярная электропроводность которых не зависит от дальнейшего разбавления, простое соотношение

$$\mu = u + v,$$

где μ есть молекулярная электропроводность, а u и v — числа, пропорциональные скоростям положительного и отрицательного ионов. Конечно, числа u и v не представляют истинных скоростей ионов, если пользоваться обычными единицами для молекулярной электропроводности. Однако, абсолютные величины скоростей можно определить в известных случаях и из них вычислить другие величины. При определенных условиях можно наблюдать и измерить скорость движения окрашенного иона в воде или в студне, обусловливаемую некоторой разностью потенциалов; можно измерить даже скорость бесцветных ионов путем исследования изменения показателя преломления, когда ионы передвигаются из одной части раствора в другую. Полученные таким образом относительные величины вполне согласуются с величинами, найденными Кольраушем при определении молекулярной электропроводности.

Следующая таблица содержит скорости главных одновалентных ионов в разбавленном водном растворе при 18° при разности потенциалов в 1 вольт между электродами, находящимися друг от друга на расстоянии 1 см. Скорости передвижения даны в сантиметрах в час.

Катионы		Анионы	
H	10.8	OH	5.6
K	2.05	Cl	2.12
NH ₄	1.98	J	2.19
Na	1.26	NO ₃	1.91
Ag	1.66	C ₂ H ₃ O ₂	1.04

Как видно из этой таблицы, движение ионов в практически чистой воде происходит очень медленно. Если вычислить силу, необходимую для того, чтобы двигать 1 г иона водорода через воду со скоростью в 1 см в секунду, то она окажется равной приблизительно 320 000 тоннам. Принимая во внимание сказанное на стр. 171—173, мы найдем, что это число того же порядка, как соответствующее число, полученное из скорости диффузии мочевины на основании теории осмотического давления, именно 40 000 тонн.

Несколько странным является следующий факт: если сравнить скорости передвижения ряда ионов, как, например, ионов щелочных металлов, то оказывается, что металлы с самыми большими атомными весами движутся с наибольшей скоростью. Так, калий-ион обладает большей скоростью передвижения, чем натрий-ион, а последний, в свою очередь, большей скоростью, чем литий-ион, а цезий-ион, самый тяжелый из ионов щелочных металлов, движется быстрее всех. Для объяснения этого явления обыкновенно предполагают, что степень гидратации или „сольватации“ литий-иона больше, чем натрий-иона, а степень гидратации последнего, в свою очередь, больше, чем калий-иона и т. д. С этой точки зрения положительный ион литиевых солей есть не только самый литий-ион, но литий-

ион сольватированный сравнительно большим количеством воды, передвигающейся вместе с ним и таким образом уменьшающей его скорость.

Совпадение величин движущих сил приводит нас к предположению, что сопротивление, которое испытывают диффузия веществ в воде и движение ионов в ней под влиянием электрических сил, одного и того же рода, и дальнейшее исследование подтверждает это предположение. Сопротивление находится в связи с вязкостью или внутренним трением жидкости; последнее можно измерить, зная время, в течение которого жидкость вытекает через узкую трубку при данных условиях. Когда возрастает трение жидкости, то увеличивается сопротивление, испытываемое веществами при прохождении через нее; вследствие увеличения сопротивления, испытываемого частицами при движении в жидкости, уменьшается скорость диффузии и передвижения ионов. Прибавление к воде такого вещества, как спирт, увеличивает ее вязкость. Сообразно с этим, независимо от растворенного вещества, скорость диффузии меньше, когда вещество растворено в воде, содержащей немного спирта, чем в том случае, когда растворителем служит одна только вода. Подобным же образом, скорость ионов в воде, содержащей спирт, меньше, чем в чистой воде.

Далее, с повышением температуры воды уменьшается ее вязкость. Соответственно с этим, по мере повышения температуры увеличивается скорость диффузии и передвижения ионов. Существует даже приблизительно пропорциональность между этими величинами. Так, при обыкновенной температуре вязкость воды уменьшается приблизительно на 2% на каждый градус. В близком соответствии с этим, скорость движения ионов в воде при 15° увеличивается приблизительно на 2% при повышении температуры на 1 градус. Если рассматривать лишь медленно движущиеся ионы, то влияние температуры на электропроводность водных растворов и на вязкость воды оказывается почти одинаковым в широких пределах, причем и электропроводность и текучесть, повидимому, исчезают при температуре около —35°, С другой стороны, предположение о том, что ионы сольватированы, дает возможность объяснить это близкое совпадение: мы предполагаем, что медленно движущиеся ионы наиболее сольватированы, так что сопротивление, испытываемое ими при прохождении через воду, практически представляет трение их „водяной атмосферы“ о воду, т.е. именно то, что определяет и вязкость чистой воды.

Определение молекулярной электропроводности в химических лабораториях обыкновенно производится следующим образом. Применяемый для этой цели принцип основан на определении сопротивления данного раствора при помощи так называемого мостика Уитстона (Wheatstone) (рис. 48). На этом рисунке R представляет магазин сопротивлений, при помощи которого можно вводить в цепь сопротивления определенной величины. W есть измеряемое сопротивление, например, кусок

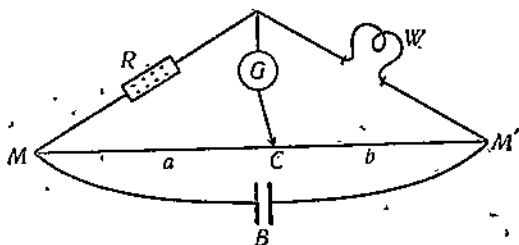


Рис. 48.

На этом рисунке R представляет магазин сопротивлений, при помощи которого можно вводить в цепь сопротивления определенной величины. W есть измеряемое сопротивление, например, кусок

проволоки; G —гальванометр, а B —элемент, служащий источником тока. MM' —платиновая проволока, имеющая везде одинаковое сопротивление, натянутая на линейку в 1 метр, разделенную на миллиметры. Гальванометр соединяют с какой-либо точкой этой проволоки при помощи скользящего контакта C . Ток вообще идет через гальванометр, но в определенном случае, когда сопротивление R относится к сопротивлению W , как сопротивление a к сопротивлению b , тока в G нет, и гальванометр не отклоняется. Для определения сопротивления W в ящике R берут известное сопротивление и передвигают C вдоль платиновой проволоки до тех пор, пока гальванометр не перестанет отклоняться. Тогда получается

$$R:W=a:b.$$

Но платиновая проволока обладает на всем протяжении одинаковым сопротивлением, так что сопротивление a относится к сопротивлению b , как длина a к длине b ; а эти длины можно непосредственно отсчитать по шкале, вдоль которой натянута проволока.

Когда измеряемое сопротивление представляет электролит, вообще невозможно пользоваться гальванометром вследствие поляризации электродов при прохождении через электролит постоянного тока. Поляризацию можно устранить, если вместо постоянного тока пользоваться переменным, но тогда неприменим гальванометр для обнаружения переменного тока. Как показал Кольрауш, гальванометр можно заменить телефоном, который умолкает, когда ток не проходит через него, и издает звук, когда через него проходят переменные токи. Переменный ток идет из вторичной обмотки маленькой индукционной катушки, приводимой в действие

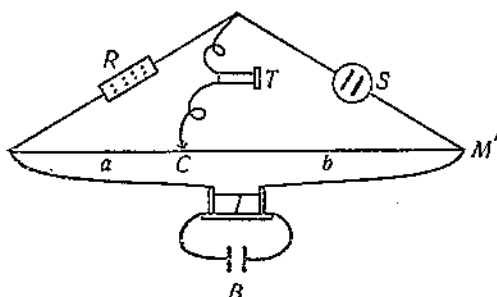


Рис. 49.

батареи B , которая обыкновенно состоит из одного аккумулятора или звоночного элемента. Видоизмененное расположение приборов показано на рис. 49, где S представляет раствор электролита, T —телефон, а I —индукционную катушку.

Сосуд, содержащий раствор, обыкновенно бывает того типа,

который был предложен Аррениусом (Arrhenius). Он показан на рис. 50 в натуральную величину. Электроды состоят из толстых платиновых кружков, вставленных вплотную в цилиндрический сосуд. От каждого кружка идет короткий платиновый стержень, впаянный в стеклянную трубку, которая прочно держится в эбонитовой крышке C . Соединительные проволоки опущены в стеклянные трубки; они приходят в соприкосновение с платиновыми проволоками через посредство капли ртути, налитой в каждую трубку. Эта форма является наиболее подходящей для веществ с малой электропроводностью. Для растворов же с большей электропроводностью можно пользоваться видоизмененным прибором, суженным в нижней части; он имеет то преимущество, что, благодаря гораздо меньшим размерам платиновых электродов, стоит значительно дешевле. Если платиновые элек-

троды гладки, то ни при каком положении скользящего контакта не бывает резкого минимума телефонного звука. Поэтому необходимо покрыть поверхность платины слоем губчатой платины; успех этого метода в значительной степени зависит от того, как выполнено платинирование электродов. Если тонкий бархатистый слой платиновой черни не вполне покрывает внутренние поверхности электродов, то минимум звука оказывается более или менее неопределенным вследствие поляризации от индукционных токов замыкания и размыкания, не вполне нейтрализующих друг друга; благодаря этому, измерения сопротивления становятся более или менее сомнительными. Платинирование производится путем электролиза раствора хлорной платины между электродами посредством постоянного тока. Для этой цели лучше всего пользоваться раствором, содержащим 30 частей воды, 1 часть хлорной платины и 0.008 уксусносвинцовой соли. Применяемый для электролиза ток следует регулировать так, чтобы на аноде происходило слабое выделение газа, а на катоде довольно сильное. Направление тока меняют от времени до времени, и платинирование считается законченным, если каждый электрод был катодом около четверти часа.

Для получения хороших результатов по этому методу нет надобности в большой индукционной катушке; маленькая простая катушка, очень быстро меняющая направление переменного тока, дает отличные результаты. Она должна находиться примерно на расстоянии 2 м от измерительной проволоки и должна быть заключена в ящик, чтобы шум прерывателя самой катушки не смешивался со звуками телефона. Если вибрирующий язычок такой катушки заменить куском часовой пружины (защищенной в том месте, где проскакивает искра, тонким платиновым листом; обмотанным вокруг нее), то такой прибор может работать почти без шума, в особенности, если достаточно уменьшить силу тока путем введения сопротивления между элементом и катушкой.

Другой, для очень многих целей весьма удобный способ, дает возможность пользоваться в качестве нулевого прибора гальванометром вместо телефона. Вращающийся коммутатор в течение минуты многократно меняет направление тока обыкновенной батареи в электролитическом сосуде и таким образом предотвращает поляризацию. На том же валике находится другой обращающий аппарат, уничтожающий действие первого по отношению к гальванометру; благодаря этому, хотя переменный ток проходит через электролитический сосуд, но ток идет через гальванометр в одном и том же направлении и таким образом дает постоянное отклонение.

Сосуд, содержащий электролитический раствор, погружают в ванну с постоянной температурой, обыкновенно в 25°; при этом не допускаются

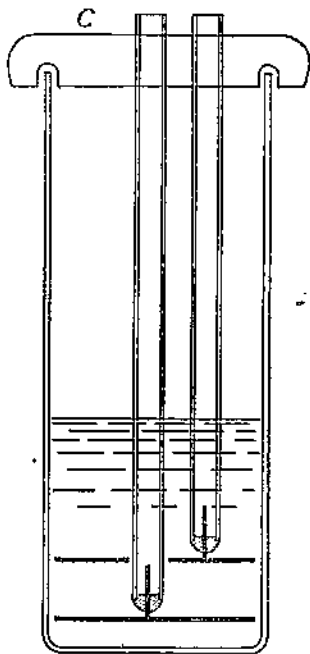


Рис. 50.

колебания, превышающие в среднем одну десятую градуса, так как с температурой сильно изменяется электропроводность.

При определении электропроводности обыкновенно производят последовательно серию измерений, каждый раз увеличивая разбавление вдвое. Если данное исследуемое вещество достаточно растворимо, то сперва готовят раствор, содержащий грамм-эквивалент или грамм-молекулу в 16 литрах, и 20 куб. см этого раствора вносят в электролитический сосуд пипеткой в 10 куб. см в два приема. Другую пипетку в 10 куб. см непосредственно калибруют так, чтобы она могла удалять столько воды, сколько выливается из первой. После первого измерения электропроводности второй пипеткой удаляют 10 куб. см раствора, а первой пипеткой прибавляют 10 куб. см воды, и затем хорошо перемешивают разбавленный раствор, двигая электроды. Теперь раствор вдвое более разбавлен, чем прежде, т.-е. его разбавление равно 32. Когда раствор примет температуру ванны, измерение повторяют, и раствор вновь разбавляют. Когда разбавление достигнет 1024, то обыкновенно прекращают измерения, за исключением случаев сильно диссоциированных солей, ибо, благодаря электропроводности, вызываемой примесями к дистиллированной воде, результаты, получаемые при слишком сильном разбавлении раствора, неустойчивы.

Для дальнейшего ознакомления с методами определения электропроводности в растворах см.:

Findlay, *Practical Physical Chemistry* (1911).

Kohlrausch und Holborn, *Leitvermögen der Elektrolyte* (1898);

W. C. D. Whetham, „Rotating Commutator Method“, *Proc. Roy. Soc.* 66 (1900), p. 192.

F. Kohlrausch, „The Resistance of the Ions and the Mechanical Friction of the Solvent“, *Proc. Roy. Soc.* 71 (1903), p. 338.

Ostwald-Luther. Drucker. „*Hand und Hilfsbuch zur Ausführung Physiko-chemischer Messungen*“, Leipzig, 1910.

ГЛАВА ДВАДЦАТЬ ТРЕТЬЯ.

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ.

В предыдущей главе мы познакомились с некоторыми основными фактами электролиза. В настоящей главе мы приступим к рассмотрению механической схемы, которая дает нам возможность составить себе представление о многих других особенностях растворов электролитов. Но прежде, чем перейти к разбору этой схемы, необходимо обратить внимание на два факта, которые должны быть объяснены любой теорией электролиза.

Во-первых, путем тщательного исследования установлено, что растворы электролитов подчиняются закону Ома точно так же, как и металлические проводники, причем сила тока пропорциональна электродвижущей силе для всех значений последней. Прямым выводом из этого является то, что при расщеплении молекул растворенной соли на составляющие их ионы не затрачивается электрическая энергия, как показал впервые Клаузиус.

Во-вторых, когда цепь замкнута между двумя электродами, продукты электролиза появляются одновременно на обоих, независимо от расстояния между ними. Возьмем, например, узкую стеклянную трубку RR (рис. 51) с диаметром в 1 см и длиной в 40 см, соединенную концами с широкими трубками, содержащими два электрода A и C , и наполненную серной кислотой. Как только мы соединим электроды с сильной батареей, продукты электролиза серной кислоты тотчас же появятся на электродах. Если анод A медный, а катод C представляет кусок платиновой проволоки, то одновременно будем наблюдать синий цвет сернокислой меди и пузырьки водорода на C . При этом первые ионы водорода не могут происходить от тех самых молекул серной кислоты, из которых получают первые сульфат-ионы, соединяющиеся с медью и образующие соль меди: как бы мы ни представляли себе движение ионов, они не могут пройти в несколько секунд расстояния в 40 см, как можно видеть из таблицы скоростей передвижения ионов, приведенной в предыдущей главе (стр. 232).

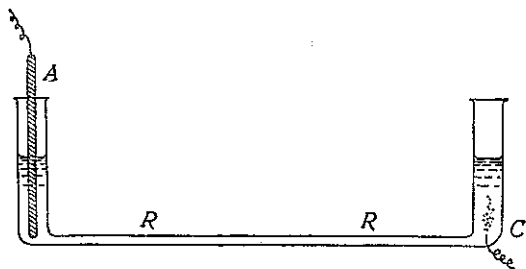


Рис. 51.

Для объяснения перемещения ионов прежде предполагали, что при передвижении ионов к противоположным электродам происходит постоянный обмен партнеров. Эта идея принадлежит Гроттусу (Grotthius); он представлял себе, что под влиянием электрических зарядов электродов, прилегающие к электродам молекулы расщепляются на свои положительные и отрицательные составные части, промежуточные же молекулы меняют партнеров примерно по следующей схеме (рис. 52). При этом предполагалось, что под действием электрических зарядов все положительные части молекул направляются к отрицательному электроду, а отрицательные части к положительному электроду.

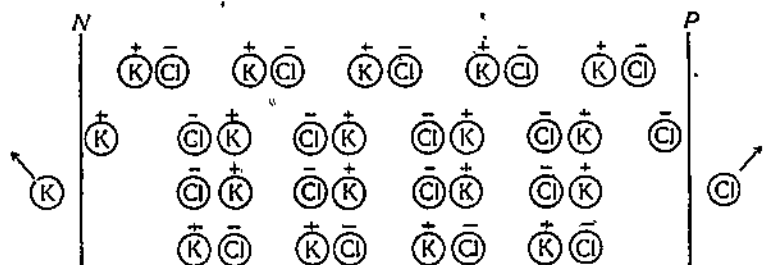


Рис. 52.

Однако, эта гипотеза не в состоянии справиться с затруднением, указанным Клаузиусом, основные взгляды которого можно передать словами Клерка Максвелла.

„Клаузиус отметил следующее: по старой теории электролиза предполагалось, что единственным агентом, расщепляющим молекулы электролита на составные части, является электродвижущая сила; при этом не должно быть ни разложения, ни электрического тока, пока электродвижущая сила остается ниже определенной величины, но лишь только она достигнет этой величины, должно начаться энергичное разложение, сопровождаемое сильным током. Однако, это ни в коем случае не оправдывается, ибо ток в точности пропорционален электродвижущей силе для всех ее значений.

„Клаузиус объясняет это следующим образом. По теории молекулярного движения, главным основателем которой был он сам, каждая молекула жидкости движется крайне неправильно, так как, благодаря ударам других молекул, также находящихся в состоянии движения, получает толчки то в одну, то в другую сторону.

„Это молекулярное движение происходит всегда независимо от электродвижущей силы. Диффузия одной жидкости в другую совершается в силу этого молекулярного движения, скорость которого возрастает с повышением температуры. Так как движение совершается чрезвычайно неправильно, то столкновения молекул происходят с различной силой; вероятно, даже при низких температурах некоторые толчки так сильны, что одна или обе сложные молекулы расщепляются на свои компоненты. Затем каждый из этих компонентов носится между остальными, пока не встретится с другой молекулой противоположного рода и не соединится с ней, образуя новую сложную молекулу. Таким образом, в каждом со-

единении определенная часть молекул в каждый момент является расщепленной на свои атомы. При высоких температурах такая часть становится столь большой, что наблюдается явление диссоциации, изученное Сен-Клер-Девиллем (Saint-Claire-Deville).

„Далее Клаузиус предполагает, что электродвижущая сила действует на части молекул в моменты их свободного состояния, слегка отклоняя их от того пути, по которому они следовали бы при отсутствии тока; она заставляет положительные компоненты перемещаться больше в положительном направлении, чем в отрицательном, а отрицательные компоненты — больше в отрицательном направлении, чем в положительном. Таким образом, электродвижущая сила не вызывает расщепления и обратного соединения молекул, но она заставит эти расщепления и обратные соединения, как уже совершающийся процесс, и влияет на движения компонентов во время их свободного состояния“.

Понятно, что указанные в приведенной цитате части молекул суть положительные и отрицательные ионы растворенной соли, т.-е. катионы и анионы, из которых она состоит по нашему предположению. По гипотезе Клаузиуса, в любое время мы имеем некоторое количество молекул соли, расщепленных на составляющие их ионы; последние с своими электрическими зарядами движутся к соответствующим электродам. Следует заметить, что это состояние частичной диссоциации растворенного вещества представляет нормальное состояние жидкости; оно существует независимо от того, проходит или нет электрический ток через раствор. Все действие электрических сил заключается в том, что они направляют диссоциированные заряженные ионы к электродам и здесь их разряжают. Пока мы еще ничего не говорили относительно количества растворенного вещества, диссоциированного на ионы. Чтобы объяснить приложимость закона Ома к растворам электролитов, достаточно весьма небольшого количества, если только это малое количество всегда регенерируется действием самих молекул без вмешательства электрических сил. Клаузиус предполагает, что, по мере выделения свободных ионов из раствора на электродах, они вновь образуются, благодаря столкновениям недиссоциированных молекул, так что процессы электропроводности и электролиза идут одновременно. Но чтобы придать точность и определенность этой гипотезе, мы должны определить относительные количества электролита в диссоциированном и недиссоциированном состоянии. Такой метод был впервые применен Аррениусом. Чтобы объяснить количественно явления, имеющие место в растворах электролитов во время электролиза или в их обычном состоянии, мы должны обратиться к его гипотезе электролитической диссоциации.

Аррениус предполагает, что те вещества, которые образуют растворы, свободно проводящие ток, почти нацело расщеплены на составляющие их ионы, а вещества, образующие растворы с слабой электропроводностью, расщеплены лишь в весьма малой степени. Он предлагает способ измерения степени диссоциации вещества по электропроводности его растворов. По его гипотезе лишь те молекулы принимают участие в электропроводности, которые расщеплены на составляющие их ионы, а недиссоциированные молекулы остаются безучастными. Ясно, таким образом, что электропроводность всякого данного раствора зависит от двух

факторов — от числа ионов в растворе и от скорости их движения. Для упрощения мы в последующем изложении рассмотрим лишь одновалентные ионы, т.е. ионы, образующиеся из одноосновных оснований, одноосновных кислот и из солей, получающихся из них при взаимной нейтрализации. Каждый ион, получающийся из этих веществ, имеет один и тот же электрический заряд — 1 фарадэй на грамм-ион. Так как каждый переносчик электричества имеет один и тот же заряд, то переносимое количество может зависеть лишь от числа переносчиков и скорости их движения. Скорость же движения ионов можно определить, как мы видели, по способу Гитторфа и Кольрауша. Остается лишь найти число или количество ионов в каждом данном растворе.

Кольрауш установил экспериментально, что с разбавлением раствора увеличивается молекулярная электропроводность соли, и что по мере возрастания разбавления степень увеличения электропроводности становится все меньше и меньше; в конце-концов молекулярная электропроводность остается постоянной, если даже продолжать прибавлять воду к раствору. Это можно представить себе лучше всего следующим образом. Рассмотрим сосуд, имеющий практически бесконечную высоту и прямоугольное горизонтальное сечение, две параллельные стороны которого платиновые и находятся на расстоянии 1 см друг от друга. Эти платиновые стороны могут служить электродами. Допустим, в этот сосуд налит один кубический сантиметр раствора грамм-молекулы поваренной соли (58.5 г) в одном литре воды. Если сопротивление, испытываемое электрическим током при прохождении через жидкость, измерить в омах, то обратная величина полученного числа будет представлять удельную электропроводность раствора (стр. 6). Если добавить остаток литра нормального раствора, то электропроводность между электродами будет в 1000 раз больше прежней; это представляет электропроводность одной грамм-молекулы, растворенной в 1000 куб. см воды, или молекулярную электропроводность (стр. 231) при разбавлении до 1 литра. Если теперь добавим столько воды, чтобы довести объем до 2 литров, и вновь определим молекулярную электропроводность, то найдем, что величина ее при двойном разбавлении больше прежней, хотя величина удельной электропроводности уменьшается. По мере прибавления воды и увеличения объема раствора, содержащего грамм-молекулу соли, увеличивается и молекулярная электропроводность; в конце-концов, когда разбавление дойдет приблизительно до 10 000 литров, она достигает известного предела. Числа, полученные Кольраушем для хлористого натрия при 18°, даны в следующей таблице:

Разбавление = v	Молек. электропр. = μ	Диссоциация = m
1 литр	74.4	(0.678)
2 "	80.9	(0.737)
10 "	92.5	0.843
20 "	95.9	0.874
100 "	102.8	0.937
500 "	106.7	0.972
1 000 "	107.8	0.983
5 000 "	109.2	0.995
10 000 "	109.7	...
50 000 "	109.6	...
100 000 "	109.2	...

Из этой таблицы видно, что молекулярная электропроводность при малых разбавлениях возрастает сильнее, чем при больших. Если удвоить количество воды, когда разбавление равно 1, то электропроводность увеличивается больше, чем на 6 единиц, а при увеличении количества воды вдвое, когда разбавление равно 500, электропроводность возрастает лишь на 1 единицу. Увеличение разбавления в десять раз, когда оно равно 10 000, не оказывает больше влияния; незначительные же изменения, наблюдающиеся в последних трех измерениях, обуславливаются ошибками опыта.

Как уже было сказано, молекулярная электропроводность зависит лишь от числа ионов и скорости их движения. Поэтому мы должны определить, какою из этих причин обуславливается увеличение молекулярной электропроводности при разбавлении. Скорость ионов зависит от сопротивления, оказываемого жидкостью их движению. При разбавлении в 10 раз мы имеем 58.5 г соли, растворенной в 10 000 г воды. В отношении вязкости, это—почти чистая вода, и дальнейшие прибавления воды не будут иметь заметного влияния на изменение сопротивления, оказываемого движению ионов. Поэтому мы можем предполагать, что после того, как разбавление увеличивается приблизительно в 10 раз, скорость движения ионов практически не меняется, так что увеличение электропроводности при дальнейшем разбавлении обуславливается не увеличением скорости ионов, а увеличением их числа. В рассмотренном выше воображаемом сосуде мы все время имеем между электродами одно и то же количество соли, но, очевидно, по мере прибавления воды мы получаем большее количество ионов. Следовательно, с увеличением разбавления данная соль должна все больше и больше распадаться на ионы, способные переносить электричество; этим можно объяснить увеличение молекулярной электропроводности данной соли. Когда вся соль распадется на свои ионы, должно прекратиться увеличение молекулярной электропроводности, ибо дальнейшее разбавление не может увеличить ни скорости ионов ни их числа. В случае хлористого натрия, эта соль нацело расщепляется на ионы при разбавлении в 10 000, то же наблюдается и для других солей. Предельная величина молекулярной электропроводности, соответствующая полной ионизации, называется молекулярной электропроводностью при бесконечном разбавлении; она обыкновенно обозначается через μ_{∞} .

Так как по нашему предположению в разбавленных растворах прибавление нового количества воды не влияет на скорость ионов, то ясно, что в сосуде, подобном выше рассмотренному, электропроводность раствора прямо пропорциональна количеству ионизированного в нем вещества. Мы знаем, что при бесконечном разбавлении весь хлористый натрий ионизирован. Поэтому, при некотором разбавлении степень диссоциации, т. е. часть целого, находящаяся в состоянии ионов, равна частному, полученному от деления молекулярной электропроводности при данном разбавлении на молекулярную электропроводность при бесконечном разбавлении. Степень диссоциации или ионизации обыкновенно обозначается через m , так что мы имеем равенство

$$m = \frac{\mu}{\mu_{\infty}}$$

Например, если мы желаем определить степень ионизации хлористого натрия при разбавлении в 10 литрах, т.-е. в децинормальном растворе, то мы делим молекулярную электропроводность 92.5 на молекулярную электропроводность при бесконечном разбавлении, именно на 109.7, и получаем в частном 0.843. Следовательно, в децинормальном растворе хлористого натрия при 18° свыше 80% этой соли расщеплено на составляющие ее ионы.

Следует особенно подчеркнуть, что сама молекулярная электропроводность не есть мера степени ионизации растворенного вещества; истинной мерой служит отношение ее к молекулярной электропроводности при бесконечном разбавлении. Степень ионизации пропорциональна молекулярной электропроводности лишь в известных условиях, которые непременно должны быть указаны. Например, молекулярная электропроводность децинормального раствора хлористого натрия при 50° равна 160. Это значительно больше молекулярной электропроводности при 18°, но данная разница обусловливается не увеличением числа ионов, ибо эта соль при 18° ионизирована уже больше, чем на $\frac{1}{6}$. Сильное повышение молекулярной электропроводности зависит от увеличения другого фактора, именно — скорости ионов. Внутреннее трение раствора сильно уменьшается при повышении температуры, и, следовательно, ионы движутся тогда гораздо быстрее, перенося таким образом в данный промежуток времени больше электричества. При 50° молекулярная электропроводность в случае бесконечного разбавления равна 197. Поэтому, если мы разделим 160 на это число, то получим степень ионизации, приблизительно равную 0.81, что практически представляет ту же величину, которую мы получили при 18°. В общем, в случае солей, мы находим, что хотя повышение температуры сильно увеличивает молекулярную электропроводность, но оно мало влияет на степень ионизации, а увеличение электропроводности почти всецело зависит от увеличения скорости ионов.

Подобным же образом, прибавление непроводящих тока веществ к растворам солей понижает электропроводность последних, не изменяя значительно ионизации, измеряемой отношением молекулярной электропроводности при данном разбавлении к молекулярной электропроводности при бесконечном разбавлении. Так, хлористый диэтиламмоний, растворенный в воде и в смесях воды и этилового спирта, при 25° дал следующие величины для децинормальных растворов и при бесконечном разбавлении:

Процентное колич. спирта по объему	μ_{10}	μ_{∞}	$m = \frac{\mu_{10}}{\mu_{\infty}}$
0	90.4	114.7	0.788
10.1	69.2	89.1	0.778
30.7	48.2	57.5	0.751
49.2	32.0	45.8	0.699
72.0	25.5	42.0	0.607
90.3	18.1	41.4	0.438

Столбец с μ_{∞} указывает влияние спирта на уменьшение скорости ионов, так как при бесконечном разбавлении соль нацело ионизирована в каждом случае, и потому ионизированное количество везде одно и то же. В последнем столбце мы имеем степень ионизации в виде отношения молекулярной электропроводности при 10 литрах к μ_{∞} . Прибавление спирта уменьшает и скорость ионов

и ионизацию, так что молекулярная электропроводность в децинормальном растворе уменьшается, благодаря обоим этим причинам. Однако, следует отметить, что эти два влияния, вызванные прибавлением спирта, не действуют рука об руку. Замена воды спиртом вначале (до 30%) мало влияет на степень ионизации, между тем как скорость ионов и связанную с ней молекулярную электропроводность она уменьшает наполовину. С другой стороны, если почти всю воду заменить спиртом, то влияние дальнейших прибавлений на скорость ионов едва заметно, но сильно сказывается на степени ионизации и, следовательно, на молекулярной электропроводности в децинормальном растворе. В общем, молекулярная электропроводность децинормального раствора в 90% спирте равна приблизительно лишь одной пятой молекулярной электропроводности в чистой воде; если бы менялась одна только скорость ионов, то молекулярная электропроводность уменьшилась бы так, что составляла бы немного больше одной трети той величины, которая соответствует воде. Разность уменьшения зависит от понижения степени ионизации.

Читателю особенно рекомендуется тщательно изучить вышеуказанные примеры, чтобы ознакомиться с теми двумя факторами, от которых зависит молекулярная электропроводность; начинающие почти всегда упускают из виду изменение скорости ионов при различных условиях и, благодаря этому, из молекулярной электропроводности выводят совершенно ошибочные заключения относительно степени ионизации. Степень ионизации никогда не пропорциональна молекулярной электропроводности, если скорость ионов не одна и та же в двух сравниваемых растворах. Если два разбавленных раствора содержат одну и ту же соль, растворенную в одном и том же растворителе при одинаковой температуре, то степень ионизации этого вещества в обоих растворах пропорциональна молекулярной электропроводности, ибо максимальная молекулярная электропроводность одинакова в обоих случаях. Но если в сравниваемых растворах растворенное вещество не одно и то же, если растворитель другой, или температура неодинакова, то молекулярная электропроводность не служит уже мерой степени ионизации, ибо максимальная молекулярная электропроводность не будет одинаковой.

Исследуя влияние разбавления на молекулярную электропроводность разбавленных растворов, мы находим, что слабые кислоты и слабые основания, образующие группу полуэлектролитов, подчиняются закону, выведенному Оствальдом (Ostwald) из теоретических соображений. Об этом будет идти речь в следующей главе. Так как прочие условия равны, и увеличение разбавления не влияет на скорость ионов, то наблюдаемое изменение молекулярной электропроводности обуславливается всецело изменением степени ионизации. Если обозначим степень ионизации через m , а разбавление через v , то справедливо следующее соотношение:

$$\frac{m^2}{(1-m)v} = \text{constant.}$$

Константа обыкновенно обозначается через k и называется константой диссоциации. В прилагаемых таблицах даны величины, полученные при 25° для уксусной кислоты и аммиака.

Уксусная кислота, CH_3COOH
 $\mu_{\infty} = 387$

ν	μ	100m	100k
8	4.63	1.193	0.00180
16	6.50	1.673	0.00179
32	9.2	5.380	0.00182
64	12.9	3.33	0.00179
128	18.1	4.68	0.00179
256	25.4	6.56	0.00180
512	35.3	9.14	0.00180
1024	49.0	12.66	0.00177

Среднее 0.00180

Аммиак, $\text{NH}_3(\text{OH})$
 $\mu_{\infty} = 252$

ν	μ	100m	100k
8	3.4	1.35	0.0023
16	4.8	1.88	0.0023
32	6.7	2.65	0.0023
64	9.5	3.76	0.0023
128	13.5	5.33	0.0023
256	19.0	7.54	0.0024

Среднее 0.0023

В третьем столбце этих таблиц дана ионизация в процентах, т.е. степень ионизации, помноженная на 100; в четвертом столбце указана величина константы диссоциации, полученной из вышеуказанной формулы, помноженная на 100. Эта увеличенная в 100 раз константа часто применяется вместо меньшего числа в виду того, что она является более удобной для вычислений. Величина этой константы при некоторых разбавлениях обыкновенно отличается от средней величины лишь на один или два процента; это изменение зависит от ошибок опыта, которые сильно увеличиваются при вычислении константы.

Прежде всего, из этих таблиц видно, что уксусная кислота и аммиак в эквивалентных растворах почти одинаково ионизированы, — первая на водород-ион, H^+ , и ацет-ион, CH_3COO^- , а второй — на аммоний-ион, NH_4^+ , и гидроксил-ион, OH^- . Если мы сравним эти таблицы с таблицей сильного электролита, приведенной на стр. 240, то увидим, что разбавление значительно больше влияет на молекулярную электропроводность в первом случае, чем в последнем. В случае хлористого натрия увеличение разбавления от 1 до 100 000 повышает молекулярную электропроводность почти на половину ее величины; увеличение же разбавления уксусной кислоты с 8 до 1024 повышает молекулярную электропроводность больше, чем в 10 раз. Хотя, таким образом, молекулярная электропроводность возрастает с разбавлением больше в этом случае, чем в случае хороших электролитов, но это возрастание далеко не пропорционально увеличению разбавления. Когда степень ионизации мала, молекулярная электропроводность приблизительно пропорциональна квадратному корню из величины разбавления, как можно видеть из общей формулы

$$\frac{m^2}{(1-m)\nu} = k.$$

При малых степенях ионизации $1 - m$ немного отличается от 1, так что формула принимает вид

$$m^2 = kv, \text{ или } m = k\sqrt{v}.$$

Если в общей формуле мы возьмем $m = 0.5$, т.-е. если примем, что электролит наполовину ионизирован, то получим представление о физической размерности константы k . Наше выражение примет вид

$$\frac{0.5^2}{(1 - 0.5)v} = k$$

откуда

$$\frac{1}{2v} = k \text{ или } \frac{1}{2}c = k, \text{ если } c = \frac{1}{v}.$$

Это значит, что константа диссоциации k численно равна половине величины концентрации, при которой данное вещество диссоциировано наполовину, причем концентрация выражена в грамм-молекулах на литр. Так, для уксусной кислоты мы имеем $k = 0.000018$, откуда $c = 0.00036$, т.-е. уксусная кислота ионизирована наполовину, когда концентрация ее водного раствора 0.00036 нормальна.

Ясно, что если в таком растворе, который содержит лишь около 2 частей уксусной кислоты на миллион частей воды, кислота ионизирована лишь наполовину, то невозможно непосредственно определить молекулярную электропроводность растворов, в которых кислота ионизирована нацело. Однако, чтобы вычислить степень ионизации, необходимо знать величину молекулярной электропроводности. Поэтому ее приходится определять косвенным способом, при помощи закона Кольрауша. Хотя слабые кислоты и слабые основания представляют лишь полуэлектролиты, но их соли являются хорошими электролитами и так же диссоциированы в растворе, как и соответствующие соли сильных кислот и оснований. Так, для уксуснонатриевой соли при 25° мы имеем следующие числа:

v	μ	m
32	80.5	0.858
64	82.7	0.882
128	85.1	0.907
256	87.4	0.927
512	89.3	0.949
1024	91.7	0.966
∞	94.9	...

Для хлористого аммония Кольрауш нашел при 18° почти такие же числа, как и для хлористого натрия (стр. 240), а именно:

v	μ	m
1	97.0	0.750
2	101.4	0.784
10	110.7	0.856
20	115.2	0.892
100	122.1	0.945
500	126.2	0.976
1000	127.3	0.985
5000	128.8	...
10000	129.2	...

Таким образом, легко найти величины молекулярной электропроводности при бесконечном разбавлении в случае солей слабых кислот или оснований. Согласно закону Колърауша, между максимумами молекулярных электропроводностей всех кислот и их натриевых солей существует постоянная разница, обусловливаемая разностью скоростей водородного иона и натрий-иона. Но сильные кислоты, например, хлористо-водородная, при эквивалентных разбавлениях ионизированы совершенно так же, как их натриевые соли, так что их максимальную молекулярную электропроводность можно определить экспериментально. Для этих кислот мы можем прямо найти, таким образом, разность между максимальной молекулярной электропроводностью их и их натриевых солей. Эта разность равна при 25° почти 290 в обычных единицах; прибавив ее к максимальной молекулярной электропроводности натриевой соли какой-нибудь кислоты, которую всегда можно прямо определить, получим молекулярную электропроводность самой кислоты при бесконечном разбавлении; это дает нам возможность найти степень ионизации данной кислоты при любом разбавлении.

Следующая таблица дает величины электропроводности некоторых главных ионов при 25°:

Катионы	Анионы
H 340	OH' 196
K 73.8	NO ₃ ' 71.0
Na 50.5	ClO ₄ ' 65.0
Ag 62.5	Cl' 75.2

Эти числа пропорциональны скоростям ионов, и максимальную молекулярную электропроводность соли, кислоты или основания можно получить, сложив числа соответствующего катиона и аниона. Например, максимальная молекулярная электропроводность хлористого натрия при 25° есть $50.5 + 75.2 = 125.7$. Следует отметить, что величины молекулярной электропроводности для ионов H и OH', несмотря на их важность, определены гораздо менее точно, чем величины для других ионов.

Интересен факт (для которого до сих пор не существует удовлетворительного объяснения), что сильные электролиты не подчиняются закону разбавления Оствальда, столь точно применяемому к полуэлектролитам. Были найдены некоторые эмпирические соотношения, связывающие в данных случаях степень ионизации и разбавление; эти соотношения по своей форме сходны с формулой Оствальда, но они не имеют того теоретического обоснования, которым обладает последняя. Первое из этих соотношений называется формулой разбавления Рудольфи (Rudolphi) и отличается от формулы Оствальда тем, что в ней величина разбавления заменена корнем квадратным из нее. Таким образом, она имеет вид

$$\frac{m^2}{(1-m)\sqrt{v}} = \text{constant}$$

и вполне хорошо согласуется с величинами, найденными опытным путем

Например, для хлористого аммония при 18° мы имеем следующие числа:

v	m	$\frac{m^2}{(1-m)\sqrt{v}}$
10	0.852	1.55
20	0.887	1.56
33.3	0.906	1.52
100	0.940	1.47
166.7	0.952	1.47
500	0.971	1.46
1000	0.979	1.47
1667	0.985	1.60
5000	0.991	1.53

В среднем . . . 1.51

Вторая эмпирическая формула разбавления принадлежит Вант-Гоффу; она в некоторых отношениях проще формулы Рудольфи и точно так же согласуется с фактами. Формулу разбавления Оствальда мы можем написать в виде

$$\frac{\left(\frac{m}{v}\right)^2}{1-m} = \text{constant},$$

где $\frac{m}{v}$ есть концентрация ионизированной части электролита, а $\frac{1-m}{v}$ концентрация неионизированной части. Если C_d и C_u представляют эти концентрации, то мы имеем простое выражение

$$\frac{C_d^2}{C_u} = \text{constant}.$$

Формула Рудольфи не дает такого простого соотношения концентраций ионизированной и неионизированной части. Вант-Гофф предлагает выражение

$$\frac{m^{1.5}}{(1-m)\sqrt{v}} = \text{constant},$$

которое можно написать в виде

$$\frac{\left(\frac{m}{v}\right)^3}{\left(\frac{1-m}{v}\right)^2} = \frac{C_d^3}{C_u^2} = \text{constant}$$

или

$$\frac{C_d^{1.5}}{C_u} = \text{constant}.$$

В результате мы имеем простое соотношение между концентрациями ионизированной и неионизированной части, и постоянство данного выра-

жения по меньшей мере равно постоянству, получаемому при помощи формулы Рудольфи, как показывает прилагаемая таблица для хлористого аммония:

v	m	$\frac{m^{1.5}}{(1-m) \cdot v}$
10	0.852	1.68
20	0.887	1.66
33.3	0.906	1.60
100	0.940	1.52
166.7	0.952	1.51
500	0.971	1.48
1000	0.979	1.49
1667	0.985	1.61
5000	0.991	1.54

В среднем . . . 1.56

Подыскав для концентрации в каждом данном случае какую-нибудь определенную подходящую степень, мы получаем формулу вида $\frac{C_d^n}{C_u}$, кото-

рая отличается иногда еще большей точностью. В этой общей формуле n не отступает сильно от величины Вант-Гоффа 1.5, и для различных сильных электролитов соответствующая величина колеблется между 1.43 и 1.56.

Согласно вышесказанной гипотезе электролитической диссоциации, в водных растворах солей сильных кислот и сильных оснований определенная часть растворенных молекул расщеплена на заряженные ионы, и это количество можно определить в каждом данном случае путем измерения электропроводности. Мы предполагаем, что ионы не зависят друг от друга, и в случае полной независимости должны действовать, как отдельные молекулы. Поэтому мы можем ожидать, что при исследовании растворов солей с помощью обычных способов определения молекулярного веса они будут проявлять особые свойства; молекулярные веса растворенных диссоциированных веществ должны равняться меньшим величинам, чем те, которые можно вывести из обыкновенной молекулярной формулы. Как было уже указано, такие ненормальные величины наблюдаются часто. При определении молекулярного веса хлористого натрия и других подобных солей по точке замерзания или кипения их водных растворов, полученные числа немного больше половины величин, соответствующих формуле NaCl; значит, понижение точки замерзания и повышение точки кипения почти вдвое превышают нормальную величину. Молярный раствор тростникового сахара замерзает при -1.87° , а молярный раствор хлористого натрия при -3.46° . Такая высокая величина понижения указывает, что в нормальном растворе поваренной соли имеется больше растворенных молекул, чем в нормальном растворе сахара, хотя, по нашему предположению, каждый раствор содержит одну грамм-молекулу на литр. Следует заметить сейчас же, что эти ненормально высокие величины дают лишь растворы электролитов, величины же, получающиеся для растворов неэлектролитов, почти всегда равны нормальным величинам или меньше их. Ненормально малые величины мы приписывали выше ассоциации молекул (ср. стр. 205), напротив, ненормально высокие величины для растворов солей мы по таким же соображениям должны приписать диссоциации молекул.

Для растворов солей Вант-Гоффа ввел коэффициент i , выражающий число, на которое нужно помножить нормальную величину понижения точки замерзания и т. п., чтобы получить найденную в действительности величину. Так, в случае раствора хлористого натрия мы имеем депрессию в 3.46° вместо „нормальной“ величины 1.87, получающейся для растворов неэлектролитов, содержащих 1 грамм-молекулу на литр. В этом случае $i = 3.46/1.87 = 1.85$, т.-е., нормальную величину 1.87 нужно помножить на 1.82, чтобы довести ее до наблюдаемой величины 3.46.

Прежде всего следует заметить, что для солей, кислот и оснований, которые согласно теории электролитической диссоциации расщепляются на два иона, коэффициент i никогда не бывает больше 2. Если бы диссоциация на два иона была полная, то величина понижения точки замерзания и т. п. была бы вдвое больше нормальной величины, так как каждая молекула, выражаемая обычной химической формулой, благодаря диссоциации, превращается в две самостоятельные молекулы. При обычных же разбавлениях ионизация никогда не бывает полной, так что величина i должна быть несколько меньше двух, как и наблюдается в действительности. В тех случаях, когда гипотеза электролитической диссоциации допускает расщепление на число заряженных ионов, превышающее 2, то понижение точки замерзания дает величину i , которая больше 2. Так, хлористый стронций, согласно гипотезе электролитической диссоциации, при бесконечном разбавлении расщепляется на три иона Sr^{++} , Cl^- и Cl^- ; первый из них имеет два положительных электрических заряда, а два последних по одному отрицательному заряду. Следовательно, при умеренных разбавлениях мы должны ожидать для i величину, которая меньше 3, но, вероятно, больше 2, так как диссоциация солей вообще велика. Сообразно с этим, мы находим, что хлористый стронций в децинормальном растворе дает понижение 0.489 вместо величины 0.187, получаемой для неэлектролитов. Поэтому i равно $0.489 : 0.187 = 2.6$.

Из вышеуказанных примеров видно, что между степенью ионизации в каждом данном случае и коэффициентом i Вант-Гоффа существует прямое числовое соотношение, так что если дана одна из этих величин, то можно вычислить другую. Если степень ионизации бинарной соли в растворе есть m , то в растворе будет $1 - m$ недиссоциированных и $2m$ диссоциированных молекул, — всех же молекул из одной молекулы, выражаемой данной химической формулой, получится $1 + m$. Поэтому понижение точки замерзания и т. п. должно быть в $1 + m$ раз больше нормальной величины, т.-е.

$$i = 1 + m.$$

Если первоначальная молекула расщепляется на n ионов, когда ионизация полная (при этом пусть m представляет опять ионизированную часть), то в общей сумме молекул $1 + (n - 1)m$, соответствующей каждой первоначальной молекуле, мы будем иметь $1 - m$ недиссоциированных и nm диссоциированных молекул, т.-е.

$$i = 1 + (n - 1)m.$$

Выразив m через i , получим при диссоциации на два иона

$$m = i - 1,$$

а при диссоциации на n ионов

$$m = \frac{i-1}{n-1}$$

Сравнение величин i , выведенных для одного и того же раствора прямо по точке замерзания и косвенным путем из определений m посредством электропроводности, показывает очень близкое совпадение между обоими методами. Прежде всего, в случае неэлектролитов, где $m=0$, мы имеем $i=1$, т. е. получаем нормальную величину для депрессии точки замерзания и т. п.; а Аррениус собственными определениями точки замерзания показал, что величины, полученные для i в случае электролитов, отличаются от соответствующих величин, вычисленных из электропроводности, не более, как на 5% в среднем. Хотя эта разница сравнительно велика, но, благодаря трудности выполнения сравнения, едва ли можно было бы ожидать лучшего совпадения. Следует помнить, что молекулярная электропроводность может дать точные величины для степени ионизации лишь в случае разбавления растворов до такой степени, чтобы дальнейшее разбавление не могло заметно изменить скорость ионов. В силу этого условия разбавление должно быть доведено по крайней мере до 10 литров, т. е. концентрация раствора не должна превышать децинормальную даже в наиболее благоприятном случае. Но нормальная депрессия для децинормального раствора равна лишь 0.187°, и чтобы по понижению точки замерзания получить величину i с точностью до 1%, мы должны определить депрессию с точностью почти до одной тысячной градуса по Ц. Совсем нелегко достигнуть этой степени точности, так как при обыкновенной тщательной работе с прибором Бекмана ошибка составляет скорее сотую часть градуса, а не тысячную. Для более разбавленных растворов относительная ошибка в депрессии, конечно, еще больше; поэтому следует соблюдать особые предосторожности, когда точка замерзания применяется при вычислении коэффициента Вант-Гоффа i или степени ионизации m . В следующей таблице приведены данные для сравнения степени ионизации растворов хлористого калия, вычисленной из определений электропроводности, произведенных Ветгемом (Whetham) при 0°, и из средней величины лучших исследований точки замерзания, произведенных разными авторами. В первом столбце мы имеем разбавление в литрах, во втором столбце — диссоциацию в процентах, выведенную на основании точек замерзания, а в третьем — ту же величину, вычисленную из электропроводности, на основании гипотезы электролитической диссоциации:

Разбавление

Диссоциация в процентах = 100 m

v	По точке замерзания	По электропроводности
10	86.0	89.6
20	88.8	91.7
33.3	90.8	93.2
100	95.3	96.2

Это типичный пример совпадения чисел, полученных при помощи двух способов вычисления; следует помнить, что эти способы совершенно независимы друг от друга. Отклонения составляют обыкновенно около 2—3 процентов от средних величин, причем числа, выведенные из электропро-

водности, вообще больше, но между этими рядами всегда существует близкий параллелизм. В более концентрированных растворах разница гораздо больше, но это происходит, конечно, оттого, что условия не вполне сравнимы.

Из вышеизложенного явствует, что гипотеза электролитической диссоциации дает удовлетворительное объяснение аномальных свойств растворов солей, сильных кислот и сильных оснований в отношении точки заморозания, точки кипения и вообще всех величин, выводимых непосредственно из осмотического давления. Но, кроме этого, она просто объясняет также аддитивный характер большинства свойств соляных растворов. В предыдущей главе было указано, что свойства солей в водном растворе проще всего можно объяснить, если мы предположим, что они аддитивно образованы из двух членов, один из которых зависит от основной или положительной части соли, а другой — от кислотной или отрицательной части. Согласно теории электролитической диссоциации, при растворении в воде соль действительно разлагается на положительный и отрицательный ионы, существующие затем независимо друг от друга: каждый из них сообщает раствору свои свойства, независимые от свойств другого иона. Следовательно, полную числовую величину любого данного свойства в растворе соли можно получить из суммы величин положительного и отрицательного иона, по крайней мере, в случае разбавленных растворов; таким образом, удовлетворительно объясняется аддитивный характер свойств соляных растворов. Надо, впрочем, иметь в виду, что аддитивность свойств наблюдается нередко также и для неэлектролитов.

Из сказанного ясно, что теория электролитической диссоциации дает простое объяснение целому ряду фактов, столь хорошо знакомых нам, что мы вообще принимаем их без всякой попытки объяснять их. Как известно, соли в водном растворе вступают в реакцию двойного разложения с весьма большой скоростью. Если к растворимой хлористой соли прибавим растворимую серебряную соль, то тотчас же образуется осадок хлористого серебра. Здесь положительные и отрицательные радикалы быстро меняют партнеров благодаря тому, что они по большей части находятся в растворе свободными, в виде ионов; таким образом, вся реакция собственно состоит в соединении ионов серебра с ионами хлора, причем образуется нерастворимое хлористое серебро. Если растворителем служит спирт, то реакция происходит с такой же скоростью. Если же мы возьмем спиртовой раствор какого-нибудь органического хлорида, например, хлорфенола, то найдем, что он не электролит и, согласно с этим, при смешении его с спиртовым раствором азотно-серебряной соли совершенно не происходит двойного разложения; даже после продолжительного кипячения или совсем не образуется, или получается лишь немного хлористого серебра. В этом случае в растворе нет свободных ионов хлора, могущих соединиться с ионами серебра, вследствие чего данная реакция совершается гораздо медленнее. Другие органические галогенные соединения вступают в реакцию гораздо быстрее, чем хлорфенол в спиртовом растворе, но скорость реакции какого-либо из них вряд ли можно сравнивать со скоростью реакции неорганических хлоридов. Реакции между водными растворами солей, которые не совершаются путем простой перегруппировки ионов, идут гораздо медленнее, чем двойные разложения, при которых ионы претерпевают изме-

нение лишь в смысле их перегруппировки. Примеры подобного типа реакций мы имеем в процессах окисления и восстановления, происходящих в водном растворе, как то: превращение закисных солей железа или олова в окисные и наоборот. Хотя можно найти исключения из этих правил, но по своему общему характеру они таковы, какими их можно ожидать по теории электролитической диссоциации.

Иногда высказывалось мнение, что даже гипотетически нельзя допускать существования хлора в растворе хлористого натрия, так как этот раствор не показывает никаких свойств раствора хлора. Но это, конечно, недоразумение. То, что по нашему предположению существует в растворе, представляет не хлор, а хлор-ион. Молекула первого состоит из двух незаряженных атомов хлора, а молекула последнего — из одного атома хлора, вероятно, сольватированного и заряженного отрицательным электричеством, согласно закону Фарадея, т.-е. с каждым 35.5 г хлора, существующего в виде иона, соединены 96.540 кулонов электричества. Но мы знаем, что электрический заряд коренным образом влияет на химические свойства веществ. Доказательством этого служит самый факт существования химических реакций, сопровождающих электролиз; известно множество и других примеров. Ни алюминий, ни ртуть при обыкновенной температуре не разлагают воду, но если алюминий покрыть ртутью, то полученная амальгама обладает способностью разлагать воду, причем выделяется водород и образуется гидрат окиси алюминия. Подобным же образом действует и медноцинковая пара. Эти металлы отдельно неспособны вызвать химических реакций, которые легко совершаются с помощью цинка, покрытого медью. В каждом из этих случаев два металла приходя в соприкосновение, принимают электролитические заряды, сильно видоизменяющие их обычный химический характер.

В последние годы много внимания было уделено электролитическим свойствам неводных растворов. В общем можно сказать, что характер тех соотношений, которые они проявляют, гораздо сложнее, чем в водных растворах. Кроме уже упомянутых органических растворителей, каковы, например, спирты, применялись такие растворители, как жидкий аммиак, жидкая цианистоводородная кислота и жидкая двуокись серы, и получено много интересных результатов. Например, бром, который в обыкновенных растворителях едва проводит электрический ток, в жидкой двуокиси серы дает большую молекулярную электропроводность, чем многие слабые кислоты в водном растворе. Далее, хлористый трифенил-метан $(C_6H_5)_3CCl$ в жидкой двуокиси серы так же хорошо проводит ток, как хлористый метил-аммоний $N(CH_3)_3H_2Cl$, который обыкновенно считают за истинную соль. При растворении иодистого калия в жидком иоде получается раствор, представляющий прекрасный проводник. Несколько трудно определить, что представляют собою ионы в таких случаях, но эти примеры ясно указывают, что наше представление об ионенных веществах следует расширить, включив в их число не только обыкновенные кислоты, основания и соли, но и многие другие вещества.

Если рассмотреть таблицу диэлектрических постоянных на стр. 222, то заметим, что растворители с высокой диэлектрической постоянной способны к ассоциации своих молекул и к взаимодействию с растворенными в них веществами (стр. 211). В силу обоих этих свойств такие раство-

рители, вероятно, до ионизации входят в соединение с растворенными веществами, и образующиеся продукты диссоциируют в электрически заряженные частицы или ионы. Указания на существование проводящих соединений с неводными растворителями, упомянутые выше, свидетельствуют о возможности взаимодействия растворителя с растворенным веществом. Так, например, иодистый калий, как известно, образует полиидид (KJ_3) с молекулой иода даже в водной среде.

Неоднократно подвергался обсуждению вопрос о том, почему не совпадают определения степени ионизации, сделанные на основании измерения электропроводности и понижения точки замерзания, а также о причине отступлений для сильных электролитов от закона разбавления Оствальда (стр. 243). Было предложено много объяснений этой кажущейся аномалии. Наиболее вероятное из них принадлежит Гошу (Ghosh), который предполагает, что соли, подобные хлористому натру, нацело диссоциированы при всех разбавлениях. Но в растворе не все ионы одинаково подвижны, благодаря взаимному влиянию электрических зарядов, и только свободно подвижные ионы вызывают электропроводность. Относительное количество подвижных ионов, содержащихся в растворе при различных разбавлениях, может быть вычислено исключительно из электрических данных, так что химический закон действия масс, на котором основано правило Оствальда, не входит в решение задачи.

Общая формула Гоша имеет вид:

$$m = e^{-\frac{A}{nRT}},$$

где n — число ионов, на которые диссоциирует молекула электролита и A — работа, совершаемая при прохождении ионов, образующих одну грамм-молекулу, во взаимной сфере притяжения. Для бинарной соли, состоящей из одновалентных ионов, мы имеем:

$$A = \frac{Ne^2\sqrt{2N}}{8\sqrt{V}},$$

где

N — Авогадрово число $= 6.06 \times 10^{23}$ (см. гл. XXXII).

e — заряд одного иона $= 4.77 \times 10^{-10}$ электростатических единиц (см. гл. XXXII).

ϵ — диэлектрическая постоянная воды $= 81$.

v — разбавление (объем) в кубических сантиметрах.

Если вычислить значение m для 18° , выразив R в эргах (стр. 22), то получаем;

$$\log_{10} m = \frac{0.434 \times (6.06 \times 10^{23}) \times (4.77 \times 10^{-10})^2 \times \sqrt[3]{12.12 \times 10^{23}}}{2 \times (8.32 \times 10^7) \times 291 \times 81 \times \sqrt[3]{V}}$$

или, если принять, как обыкновенно, разбавление v в литрах, имеем

$$\sqrt[3]{v} \lg_{10} m = -0.1626.$$

Согласно с этой формулой относительное количество „активных“ ионов для всех солей, образующих два одновалентных иона, одинаково при одинаковых разбавлениях и может попрежнему измеряться отноше-

нием $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$.

Следующая таблица содержит значения m , полученные на основании данных Колърауша для четырех солей, она дает возможность сравнить экспериментальные числа с вычисленными по формуле Гоша:

v	KCl	NaCl	NH ₄ Cl	NaNO ₃	Среднее	Вычислено
10	0.845	0.836	0.838	0.836	0.839	0.841
20	0.875	0.867	0.871	0.875	0.872	0.872
50	0.906	0.905	0.904	0.908	0.906	0.904
100	0.925	0.929	0.923	0.929	0.927	0.923
200	0.941	0.947	0.947	0.940	0.944	0.938
500	0.956	0.964	0.955	0.964	0.960	0.954
1000	0.964	0.972	0.964	0.972	0.968	0.963

Совмещение опыта и теории удовлетворительно. Небольшая разница значений m для хлористого натрия и хлористого аммония в этой таблице и таблице на стр. 240 и 245 происходит от небольшого различия в принятой величине μ_∞ , которая не вполне достоверна в виду необходимости установить ее при помощи экстраполяции, так как она, конечно, недоступна непосредственному определению на опыте.

Общая формула Гоша приложима не только к бинарным электролитам, но при введении соответствующих величин также и к электролитам типа: Na₂SO₄, BaCl₂, ZnSO₄. Неводные растворы подчиняются также этой формуле.

В случае слабых электролитов приложим общий закон действия масс, измененный лишь в незначительной степени электрическим равновесием, которое имеет преобладающее значение в случае сильных электролитов.

Читателю, желающему ближе изучить электролиз и электрохимию с точки зрения диссоциации, можно рекомендовать: S. Arrhenius, *Electrochemistry* (1902); Р. Любке, *Основания электрохимии*; М. Блан, *Учебник электрохимии*.

Таблицы электропроводности помещены в книге Kohlrausch und Holborn, *Leitvermögen der Elektrolyte insbesondere der Lösungen* (1898).

Основная статья Аррениуса „О диссоциации веществ, растворенных в воде“, напечатана в *Zeitschrift für physikalische Chemie* 1 (1887), p. 631.

Ссылки на литературу неводных растворов приведены П. И. Вальдемом в статье „Über abnorme Elektrolyte“, *ibid.* 43 (1903), p. 385.

D. D. Steele, D. Macintosh and E. H. Archibald, „The Halogen hydrides as conducting solvents“, *Philosophical Transactions*, 205 A (1905), p. 99.

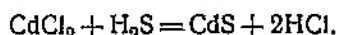
James Kendall and J. E. Booge, „The Mechanism of the ionisation process“, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 39 (1917), 2323.

J. C. Ghosh, „The abnormality of strong electrolyte“, *Trans. chem. Soc.* 113 (1918), 449, 627, 707, 790. Сравни D. L. Chapman and H. I. George, *Philos. Magaz.* 41 (1921), 799.

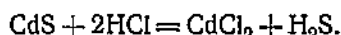
ГЛАВА ДВАДЦАТЬ ЧЕТВЕРТАЯ.

ОБРАТИМЫЕ РЕАКЦИИ.

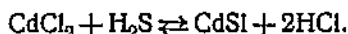
Многие химические реакции, знакомые учащемуся из его лабораторной практики, обратимы, т.е. при одних условиях они совершаются в одном направлении, а при других — в противоположном направлении. Например, если пропустить ток сероводорода в раствор хлористого кадмия, то произойдет двойное разложение по уравнению



Если осадок отфильтровать и обработать раствором соляной кислоты подходящей концентрации, то реакция пойдет в обратном направлении



Очевидно, что направление реакции в этом случае определяется относительными концентрациями сероводорода и соляной кислоты, находящихся в растворе. Если добавить раствор сероводорода к раствору кадмиевой соли, содержащей значительное количество свободной соляной кислоты, то осадит лишь часть кадмия в виде сернистого соединения, а часть останется в виде растворимой кадмиевой соли. Здесь мы имеем дело с обратимой реакцией или химическим равновесием. Реакцию такого типа удобно изображать посредством обыкновенного химического уравнения, заменив в нем знак равенства противоположно направленными стрелками:

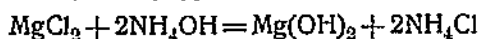


Обыкновенно, при аналитической работе мы не хотим останавливать на полдороге химическую реакцию, и поэтому выбираем такие условия реакции, чтобы она шла до конца. Хлористый кадмий сплошь осаждается в виде сернистого соединения, когда в присутствии небольшого количества соляной кислоты прибавляется значительный избыток сероводорода.

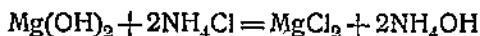
Обратимая реакция такого же рода, но для которой равновесие смещено в другую сторону реакции, наблюдается при прибавлении раствора сероводорода к раствору хлористого цинка. При этом образуется белый осадок сернистого цинка, но осаждение никогда не бывает полным, при наличии даже очень большого количества сероводорода; очень незначительное количество свободной соляной кислоты совершенно предотвращает осаждение. Благодаря этому, путем подходящего подбора условий мы можем отделить кадмий от цинка с помощью сероводорода, хотя в

обоих случаях мы имеем дело с обратимыми реакциями совершенно одинакового типа. Если к раствору смеси этих хлористых металлов добавить немного разбавленной соляной кислоты, то сероводород даст осадок кадмия почти полностью и почти не вызовет осаждения цинковой соли даже при наличии большого избытка ее.

Если к раствору магниевой соли, например, хлористого магния, прибавить раствор гидрата окиси аммония, то часть магния осядет в виде гидрата окиси по следующему уравнению:



но осаждение никогда не бывает полным, так как одновременно происходит обратная реакция



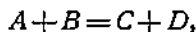
и устанавливается состояние равновесия. В аналитической практике мы обыкновенно с самого же начала берем избыток хлористого аммония, так что прибавление гидрата окиси аммония не вызывает осаждения в растворе магниевой соли. Обратную реакцию легко наблюдать, взболтав свежеосажденный гидрат окиси магния с раствором хлористого аммония: мы увидим, что гидрат окиси магния растворится (ср. гл. XXIX).

Такие случаи химического равновесия мы можем рассматривать с той же самой точки зрения, какую мы применяли к физическому равновесию в главе IX. Если в последнем примере (именно в случае прибавления раствора гидрата окиси аммония к раствору хлористого магния) смешать определенные количества растворов известной концентрации, то осаждение гидрата окиси магния прекратится, когда реакция завершится до известной степени. Тогда наступает равновесие и данная система не претерпевает дальнейшего изменения. Мы можем представить себе, что противоположные реакции все еще совершаются попрежнему, но с такой скоростью, что при прямой реакции образуется как раз столько гидрата окиси магния, сколько при обратной реакции вновь превращается в хлористый магний. В начале реакции совершенно нет ни гидрата окиси магния, ни хлористого аммония, — они образуются лишь по мере хода прямой реакции. Поэтому вначале нет обратной реакции. Ясно, что если должно наступить состояние равновесия, то либо скорость, с которой совершается прямая реакция, должна падать, либо скорость противоположной реакции должна возрастать, или же оба эти изменения должны происходить вместе. По мере хода реакции меняются относительные количества реагирующих веществ и продуктов реакции, и таким образом мы должны связать действительную скорость образования или разложения гидрата окиси магния с количеством различных веществ, находящихся в растворе. Дальнейшее разъяснение этого явления можно получить при прибавлении хлористого аммония с самого начала к раствору хлористого магния. Если до прибавления гидрата окиси аммония мы добавим весьма небольшое количество хлористого аммония, взяв такие же относительные количества других веществ, как и прежде, то найдем, что количество осажденного гидрата окиси магния меньше прежнего; если мы мало-по-малу будем увеличивать количество хлористого аммония, то в конце-концов достигнем условий, когда гидрат окиси магния совершенно не будет осаждаться. Ясно, сле-

довательно, что присутствие хлористого аммония благоприятствует обратной реакции, и притом пропорционально прибавленному его количеству. С другой стороны, увеличение количества гидрата окиси аммония благоприятствует прямой реакции; в силу этого мы можем сделать заключение, что скорость реакции зависит от наличного количества реагирующих веществ.

На основании многочисленных опытов Гульдберг и Вооге (Waage) формулировали связь между скоростью реакции и количеством реагирующих веществ в следующем простом выводе: скорость химической реакции пропорциональна действующей (активной) массе каждого из реагирующих веществ. Это правило может быть применено прежде всего к растворам или газам, ибо лишь в этом случае можно точно определить „действующую массу“. Под действующей (активной) массой Гульдберг и Вооге понимали то, что мы обыкновенно называем молекулярной концентрацией растворенного или газообразного вещества, т.е. число молекул в данном объеме или, выражая в обычных химических единицах, число грамм-молекул в литре. Однако, возможно, как предполагал и Аррениус, что эта молекулярная концентрация в растворе не есть на самом деле мера действующей массы, и что вместо нее мы должны взять осмотическое давление растворенного вещества. Для нашей настоящей цели мы можем считать, что действующая масса пропорциональна молекулярной концентрации, и при этом мы не рискуем допустить серьезную ошибку: как мы уже видели, по крайней мере, в разбавленном растворе существует почти точная пропорциональность между осмотическим давлением и молекулярной концентрацией.

Предположим, что мы имеем следующую химическую реакцию:



где буквы обозначают отдельные молекулы веществ, как в обыкновенном химическом уравнении. Пусть молекулярные концентрации первоначальных веществ A и B будут соответственно a и b . Тогда, по Гульдбергу и Вооге, скорость реакции будет пропорциональна a , а также b , т.е. их произведению ab . Таким образом, в начале реакции мы имеем

$$\text{скорость} = ab \times \text{constant},$$

если под скоростью реакции подразумевать число грамм-молекул каждого из реагирующих веществ, претерпевающее превращение в единицу времени, — обыкновенно в минуту. Поэтому в вышеприведенном уравнении константа, обыкновенно обозначаемая буквой k , представляет скорость, с которой совершалась бы реакция, если бы каждое реагирующее вещество имело в начале реакции молекулярную концентрацию 1, как легко видеть из преобразованного уравнения

$$k = \frac{\text{скорость}}{ab}.$$

Нужно помнить, что по мере хода реакции падает концентрация и A и B , и что поэтому постепенно должна уменьшаться скорость, с которой эти вещества превращаются в вещества C и D . Если в течение времени t концентрация A уменьшилась на x грамм-молекул на литр, то

и концентрация B уменьшится на столько же, и скорость превращения этих веществ будет тогда

$$\text{скорость}_t = k(a-x)(b-x).$$

Константа k опять та же, что и в предыдущем уравнении, и имеет опять то же значение, как можно видеть из рассмотрения этой формулы. Она действительно служит характеристикой реакции и не зависит от концентраций реагирующих веществ, хотя и меняется в зависимости от температуры, природы растворителя и т. д. Ее принято называть константой скорости реакции. Читателю рекомендуется помнить, что это есть скорость, с которой протекала бы реакция, если бы реагирующие вещества имели в начале концентрацию, равную единице, и постоянно сохраняли ее.

Если реакция $A + B \rightleftharpoons C + D$ необратима, то превращение A и B в C и D будет происходить с постепенно уменьшающейся скоростью, пока, в конце-концов, совершенно не исчезнет одно из реагирующих веществ. С другой стороны, если реакция обратима, то превращение C и D в A и B начнется тотчас же, как только при прямой реакции образуется некоторое количество продуктов взаимодействия C и D . Если предположим, что в начале реакции нет ни C , ни D , то, когда начинается прямая реакция, мы имеем $c=0$ и $d=0$. Во время t , когда подверглось превращению некоторое количество x первоначальных продуктов, мы имеем $c=x$ и $d=x$. Если k' есть константа скорости обратной реакции, то во время t

$$\text{скорость}_t = k'x^2.$$

Через некоторое время ξ , в течение которого совершалась прямая реакция, наступает состояние равновесия. Пусть в это время уменьшение молекулярной концентрации A и B равно ξ ; тогда скорость прямой реакции будет

$$k(a-\xi)(b-\xi).$$

Скорость обратной реакции в то же время будет

$$k'\xi^2.$$

Но эти скорости должны быть равны, если система остается в равновесии, ибо в данное время должно образоваться столько же A и B при обратной реакции, сколько исчезает в то же время при прямой реакции. Следовательно, для этого случая справедливо уравнение

$$k(a-\xi)(b-\xi) = k'\xi^2,$$

которое после преобразования принимает вид

$$\frac{(a-\xi)(b-\xi)}{\xi^2} = \frac{k'}{k} = \text{constant}.$$

Так как k и k' не зависят от концентрации, то и отношение их не зависит от нее. Таким образом, при равновесии мы получаем следующее: произведение действующих масс веществ, находящихся по одну сторону химического уравнения, деленное на произведение действующих масс веществ, находящихся по другую сторону химического уравнения, дает

постоянную величину, независимую от первоначальных концентраций. Если мы пожелаем придать указанной формуле вполне общий характер, то мы можем положить, что концентрации продуктов прямой реакции равны соответственно c и d . В таком случае при равновесии концентрации этих веществ будут $c + \xi$ и $d + \xi$, так что постоянная величина выразится так:

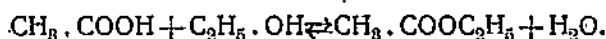
$$\frac{(a - \xi)(b - \xi)}{(c + \xi)(d + \xi)} = \frac{k'}{k}.$$

Если первоначальные вещества взяты в эквивалентных отношениях (как это часто бывает) и если вначале нет ни одного продукта прямой реакции, то постоянная величина принимает простую форму

$$\frac{(a - \xi)^2}{\xi^2} = \frac{k'}{k},$$

где a представляет первоначальную молекулярную концентрацию обоих реагирующих веществ.

Неизвестно ни одного практического примера полного приложения вышеуказанной формулы, хотя в некоторых случаях можно получить приближенные результаты. Лучшим примером, быть может, является равновесие между сложным эфиром и водой, с одной стороны, и кислотой и спиртом, из которых образуется эфир, с другой. Так, если мы смешаем уксусную кислоту и этиловый спирт, то они начнут взаимодействовать друг с другом, образуя уксусноэтиловый эфир и воду. Впрочем, реакция не будет полной, так как одновременно будет происходить обратная реакция, причем эфир будет разлагаться водой на уксусную кислоту и этиловый спирт. Эта обратимая реакция выражается следующей формулой:



Если уксусную кислоту и этиловый спирт взять в эквивалентных количествах, то реакция прекратится, когда две трети веществ превратятся в этиловоуксусный эфир и воду. Если предположить, что действующая масса кислоты и спирта вначале равна 1, то действующие массы при равновесии будут:

Уксусная кислота	$= 1 - \frac{2}{3} = \frac{1}{3}$
Спирт	$= 1 - \frac{2}{3} = \frac{1}{3}$
Эфир	$= \frac{2}{3}$
Вода	$= \frac{2}{3}$

а постоянная величина будет равна

$$\frac{(1 - \xi)^2}{\xi^2} = \frac{\frac{1}{3} \times \frac{1}{3}}{\frac{2}{3} \times \frac{2}{3}} = \frac{1}{4}$$

Эта константа справедлива для любых количеств реагирующих веществ, так как она представляет отношение констант скоростей противоположных реакций. Поэтому ею можно пользоваться для определения степени превращения смеси уксусной кислоты и этилового спирта, взятых в любых отношениях. Например, спрашивается: если на 1 эквивалент кислоты взять 3 эквивалента спирта, то при каких условиях будет равновесие? Если ξ представляет превращенное количество при равновесии, то получим

$$\frac{(1-\xi)(3-\xi)}{\xi^2} = \frac{1}{4},$$

откуда $\xi = 0.9$, т.-е. при действии 3-х эквивалентов спирта превратится в эфир 90% первоначально взятой кислоты, между тем как при действии 1 эквивалента спирта претерпевает превращение 66.6%. Непосредственное исследование показывает, что именно такое количество кислоты претерпевает превращение в данных условиях. В этом случае вещества находятся просто в растворе друг друга, но присутствие нейтрального растворителя, как этиловый эфир, несколько не влияет на равновесие, хотя оно сильно понижает скорость обеих противоположных реакций.

Имеется пример равновесия в водном растворе, проверенный с чрезвычайно большой точностью для очень большого числа веществ, — именно равновесие между ионами слабой кислоты или слабого основания и их недиссоциированными молекулами. Предположим, что рассматриваемое вещество представляет уксусную кислоту. Если грамм-молекула этой кислоты растворена в воде и полученный раствор составляет v литров, то действующая масса ее равна $1/v$ в наших единицах. Лишь только кислота растворится, она расщепляется на водород-ион и ацет-ион. Согласно закону действия масс, скорость этой реакции пропорциональна действующей массе недиссоциированной уксусной кислоты, имеющейся в данное время. Пусть количество диссоциированной уксусной кислоты будет m ; тогда недиссоциированное количество будет $1 - m$ с действующей массой $\frac{1-m}{v}$.

Таким образом, скорость диссоциации выразится формулой

$$c \frac{1-m}{v},$$

где c есть константа скорости диссоциации. Но данная реакция является обратимой, так что из ионов вновь образуется недиссоциированная уксусная кислота в то же самое время, когда при прямой реакции происходит диссоциация. Если количество кислоты, превращенное в ионы, равно m , то каждый из ионов будет иметь действующую массу m/v , и, таким образом, скорость обратного соединения выразится формулой

$$c' \left(\frac{m}{v} \right)^2,$$

где c' есть константа скорости этой реакции. Теперь предположим, в частном случае, что m есть количество, распавшееся на ионы при уста-

новившемся равновесии. В таком случае скорости противоположных реакций должны быть равны, и мы поэтому получим уравнение

$$c \frac{1-m}{v} = c' \left(\frac{m}{v} \right)^2$$

или

$$\frac{m^2}{(1-m)v} = \frac{c}{c'} = k.$$

Это — формула разбавления Оствальда, указанная на стр. 243; она была впервые выведена им из закона действия масс Гильдберга и Вооге. Экспериментальное доказательство приведено нами выше для уксусной кислоты и аммиака (стр. 244). Все то, что справедливо для них, справедливо также для нескольких сотен слабых кислот и оснований, подвергнутых исследованию.

Закон действия масс, применяемый, как мы выше видели, к веществам в растворе, применим также и к веществам в газообразном состоянии. Азотноватый ангидрид, растворенный в хлороформе, диссоциирует на простые молекулы (стр. 205) по уравнению



Это уравнение совершенно аналогично уравнению диссоциации слабой кислоты или слабого основания, — разница заключается лишь в том, что здесь продукты диссоциации не разнородны, но тождественны. Если m представляет диссоциированную часть, $1-m$ недиссоциированную, а v — разбавление, то мы попрежнему будем иметь следующее выражение для равновесия:

$$\frac{m^2}{(1-m)v} = \text{constant}.$$

Доказано опытами, что оно находится в согласии с наблюдаемыми фактами. Далее, азотноватый ангидрид известен также и в газообразном состоянии, и при этих условиях диссоциирует точно так же, как и в том случае, когда он растворен в хлороформе. Химическое уравнение диссоциации, а также и выражение степени диссоциации таковы же, как и в случае раствора, причем разбавление v равно объему, занимаемому 1 грамм-молекулой газообразного вещества. В случаях истинной диссоциации, т. е. в случаях равновесной реакции, в которую вступают газообразные вещества, степень диссоциации весьма легко находят путем определения давления и плотности. Когда данное количество вещества при известной температуре занимает определенный объем, легко вычислить, какое давление оно произведет, согласно закону Авогадро, если при этом не происходит диссоциации молекул. Если же происходит диссоциация, то давление *ceteris paribus* будет больше, так как в данном пространстве находится больше молекул, чем в случае отсутствия диссоциации. В случае азотноватого ангидрида производятся одновременные определения давления и плотности при постоянной температуре, причем ту и другую величину изменяют путем изменения объема; из таких наблюдений можно вычислить величины, входящие в вышеприведенную формулу. В этом примере наблю-

дается близкое согласие между наблюдаемыми и вычисленными по формуле числами.

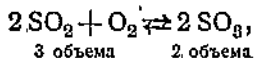
Если рассматривать этот вопрос с кинетической молекулярной точки зрения, то будет ясно, что состояние равновесия в некоторых случаях зависит от объема системы. Разбавление увеличивает степень диссоциации электролитов в водном растворе; разбавление увеличивает и диссоциацию азотноватого ангидрида как в растворенном, так и в газообразном состоянии. Каждая молекула недиссоциированного вещества разлагается сама по себе и не зависит от присутствия других молекул. Таким образом, количество недиссоциированных молекул, распадающееся в данное время, совершенно не зависит от объема, который может занимать газ по нашему желанию. Поэтому разбавление не влияет на число молекул, диссоциирующих в данное время; но оно оказывает влияние на число молекул, вновь образующихся из продуктов диссоциации в этот момент, ибо здесь каждая диссоциированная молекула должна встретиться с другой диссоциированной молекулой, чтобы вновь образовать недиссоциированную молекулу. Вероятность встречи двух молекул зависит от близости их расположения. Если частицы находятся близко друг к другу, то они часто будут встречаться; если же они находятся далеко друг от друга, то будут встречаться реже. Допустим, что мы удваиваем объем, в котором содержится известное количество азотноватого ангидрида; в таком случае каждая молекула NO_2 должна совершить более длинный путь, чем прежде, чтобы встретить другую молекулу NO_2 , и поэтому уменьшится число встреч в данное время. В силу этого, при удвоенном разбавлении скорость обратной реакции, соответствующей уравнению



значительно уменьшается, скорость же прямой реакции не меняется. Поэтому, если установилось равновесие между прямой и обратной реакцией, прежде чем системе пришлось занять больший объем, то это равновесие нарушится, и установится новое равновесие, при котором диссоциация будет больше. Сообразно с этим, в системе должно быть меньше недиссоциированного вещества и больше продуктов диссоциации, чтобы вновь могли оказаться одинаковыми скорости разложения и обратного образования недиссоциированного азотноватого ангидрида.

В общем мы можем сказать, что когда диссоциация сопровождается увеличением объема при постоянном давлении, как и бывает почти всегда, то степень диссоциации увеличивается при увеличении объема, в котором содержится диссоциирующее вещество.

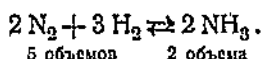
В технически важном процессе, выражаемом при помощи уравнения



система веществ в правой части равенства занимает меньший объем и потому их образование при постоянной температуре будет облегчаться увеличением давления; так как обратный процесс, сопровождаемый увеличением газового объема, задерживается при увеличении давления. На практике взаимодействие, происходящее при контакте с губчатой платиной, в

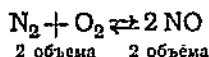
качестве катализатора, совершается настолько полно, что не требуется повышения атмосферного давления.

С другой стороны, высокое давление применяется для синтетического получения аммиака, согласно уравнению



В данном случае происходит сильное сжатие при взаимодействии, и соответственно этому давление имеет сильное влияние. При обыкновенном давлении и наиболее благоприятной возможной на практике температуре выходы аммиака ничтожны, но при повышенном давлении в пределах от 100 до 1000 атмосфер можно получить достаточные количества аммиака, чтобы сделать этот метод его добывания применимым в технике.

Когда объем веществ по обе стороны уравнения один и тот же, давление не оказывает влияния на условия равновесия. Так, при техническом процессе синтеза окиси азота из азота и кислорода, согласно уравнению



давление не имеет значения и играет роль только температура. Тот факт, что давление не оказывает влияния на данное равновесие, очевидно из того, что как в прямой, так и в обратной реакции две молекулы должны встретиться для того, чтобы войти во взаимодействие. Шансы встречи молекул одинаково изменяются при изменении общего объема как для исходных веществ, так и для продуктов реакции, и потому условия равновесия при этом не нарушаются.

Все вышеуказанные случаи обратимых реакций принадлежат к процессам такого рода, что система, в которой устанавливается равновесие, является однородной (гомогенной), представляя собой однородную смесь либо газов, либо растворенных веществ. Теперь мы должны рассмотреть случаи неоднородного (гетерогенного) равновесия, когда система состоит не из одной фазы, а из нескольких. В качестве примера мы можем взять диссоциацию углекислотной соли при нагревании, протекающую по уравнению



Здесь мы имеем два твердых вещества и один газ. Действующую массу газа можно определить либо по его концентрации, т.-е. плотности, либо по давлению, которые приблизительно пропорциональны. Понятно, что трудно выразить активную массу твердого вещества подобным же образом. Давление твердого вещества нельзя измерить тем способом, как давление газа, и едва ли можно ожидать, чтобы активная масса была пропорциональна плотности твердого вещества, так как активная масса может быть выражена в данном случае только концентрацией. Наиболее поучительно представлять себе, что подобное равновесие имеет место лишь в газообразной фазе, а твердые вещества доставляют просто непрерывный запас собственного пара. Как мы видели, всякая жидкость при каждой температуре имеет определенное давление пара. При 360° давление паров

ртути равно 760 мм. При обыкновенной температуре его нельзя измерить непосредственно, так как оно слишком мало, но присутствие паров ртути над жидкой ртутью легко показать при температурах гораздо ниже точки ее замерзания. Также и лед при точке замерзания имеет давление пара в несколько миллиметров, и нет достаточного основания предполагать, что это давление пара совершенно исчезнет при какой-нибудь низкой температуре, хотя оно может сделаться ничтожно малым. Поэтому мы свободно можем допустить возможность существования паров углекальцевой соли или окиси кальция над соответствующим веществом, хотя давление этих паров так мало, что оно ускользает от наших способов измерения или даже открытия. Если мы допустим существование этих малых количеств паров, то мы должны принять, что в данном случае явление происходит по тем же законам, как и в тех случаях, которые доступны измерению. В частности мы должны принять, что углекальцевая соль при данной температуре будет иметь совершенно определенное давление пара, которое будет оставаться постоянным до тех пор, пока температура будет постоянной. Таким образом, в газообразной фазе мы имеем постоянную концентрацию или постоянное давление паров твердого вещества, так как, благодаря присутствию избытка твердого вещества, поддерживается давление при постоянной величине, хотя данное вещество, в силу химической реакции, непрерывно может удаляться из газообразной фазы. Понятно, на эту постоянную концентрацию не влияет наличное количество твердого вещества, так как давление паров малого количества твердого вещества так же велико, как и давление паров большого его количества. Итак, на основании этого рассуждения мы приходим к заключению, что действующая масса твердого вещества представляет постоянную величину, пропорциональную давлению паров твердого вещества, а это давление для данной температуры постоянно. Опыт подтверждает это заключение, которое на самом деле было выведено Гульдбергом и Вооге на основании чисто экспериментальных данных.

Если через P , P' и p обозначить соответственно давления (или действующие массы) углекальцевой соли, окиси кальция и двуокиси углерода в состоянии их равновесия, то для реакции



мы будем иметь в условиях равновесия следующее уравнение

$$kP = k'P'p \text{ или } p = \frac{kP}{k'P'}$$

в котором все величины, за исключением p , постоянны. Таким образом, при данной температуре давление двуокиси углерода над всякой смесью углекальцевой соли и окиси кальция имеет определенную величину, совершенно не зависящую от относительных количеств, в которых имеются твердые вещества. Это давление двуокиси углерода, называемое давлением (упругостью) диссоциации углекальцевой соли, представляет собою то единственное давление двуокиси углерода, при котором она может находиться в равновесии с углекальцевой солью, с окисью кальция и со всякой смесью той и другой при данной температуре.

Большие давления стоят в равновесии лишь с углекальциевой солью, а меньшие давления—лишь с окисью кальция. С повышением температуры увеличивается и давление диссоциации, так что для давлений диссоциации мы можем получить кривую температур, сходную с кривой давления паров жидкости.

Явления, сходные с вышеприведенными, наблюдаются при обезвоживании солей, содержащих кристаллизационную воду. Здесь водная и безводная соль представляют твердые фазы, а пары воды—газообразную. При данной температуре каждый гидрат имеет определенное давление диссоциации паров воды над ним (ср. стр. 118). Однако, здесь явление усложняется тем, что данная соль обыкновенно образует не один гидрат, а несколько; в этом случае обезвоживание часто происходит последовательно, причем гидрат с наибольшим количеством кристаллизационной воды не переходит непосредственно в пары воды и в безводную соль, а дает пары воды и низший гидрат. Возьмем, например, обыкновенный медный купорос, пентагидрат $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. При 50° этот гидрат постепенно теряет воду (ср. рис. 24, стр. 117) и превращается в тригидрат $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. До тех пор, пока имеется хоть некоторое количество пентагидрата, над твердым веществом продолжает оставаться давление диссоциации паров воды в 47 мм. Если удалить водяные пары, то пентагидрат выделит еще воду, и вновь установится давление равновесия. Если обезвоживание продолжается, то давление будет оставаться постоянным при 47 мм, пока весь пентагидрат не превратится в тригидрат,—и тогда давление сразу упадет до 30 мм. Это новое давление есть давление диссоциации тригидрата, который теперь начинает терять воду и переходить в моногидрат $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Пока существует тригидрат, держится давление в 30 мм, но лишь только весь тригидрат перейдет в моногидрат, давление опять падает внезапно до 4,5 мм, что представляет давление диссоциации этого последнего вещества. Теперь твердый продукт диссоциации есть безводная соль, и, когда весь моногидрат превратится в нее, давление паров воды падает до нуля.

То, что говорится здесь об обезвоживании гидратов, применимо также к выделению аммиака из таких соединений, как $\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$, из которого аммиак можно удалять последовательно, причем образуются промежуточные соединения, как, например, $2\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$.

Иногда при диссоциации получаются два газообразных вещества, образующихся из одного твердого вещества, например, при диссоциации аммониевых солей: твердый хлористый аммоний дает аммиак и хлористый водород. В этом случае также для каждой температуры существует постоянное давление диссоциации. Обозначим через P постоянное давление пара недиссоциированного хлористого аммония, а через p —газовое давление аммиака или хлористого водорода; так как последнее одинаково для того и другого газа в силу того, что оба они при диссоциации хлористого аммония образуются в молекулярных отношениях, то получим

$$kP = k'p^2 \text{ или } p^2 = \frac{kP}{k'} = \text{constant};$$

поэтому и полное давление диссоциации $2p$ также постоянно. Такого рода обратимые реакции были изучены для гидросернистого аммония и подоб-

ных ему соединений, диссоциирующих при сравнительно низких температурах. Из вышеприведенного уравнения явствует, что произведение давлений аммиака и кислоты постоянно, т.е. для обратимой реакции



постоянная величина представляет произведение давлений аммиака и сернистого водорода. Если эти вещества произошли исключительно при диссоциации гидросернистого аммония, то давления того и другого будут равны, но мы можем с самого начала добавить избыток одного или другого газа, и в этом случае давления не будут уже равны. Произведение же их будет иметь ту же величину, что и прежде, хотя изменится их сумма, т.е. полное газовое давление. Это видно из уравнения

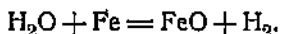
$$kP = k'p p' \text{ или } p p' = \frac{kP}{k'} = \text{constant},$$

где p и p' представляют соответственно давления аммиака и сернистого водорода. Так как p и p' одинаково участвуют в уравнении, то избыток одного будет иметь такое же влияние на равновесие, как избыток другого. Это заключение подтверждается опытом, как можно видеть из следующей таблицы, содержащей некоторые результаты, полученные Изамбером (Isambert) для гидросернистого аммония. Здесь под p указано давление аммиака в сантиметрах ртути, под p' — давление сернистого водорода, а другие столбцы дают общее переменное давление и постоянное произведение отдельных давлений. В этой серии работ температура опыта была равна 17.3° .

	p	p'	$p+p'$	pp'
Избыток H_2S	15.0	15.0	30.0	225
	10.3	21.4	31.7	220
	5.35	41.9	47.2	224
Избыток NH_3	37.7	6.43	44.1	243
	41.5	5.59	47.2	232

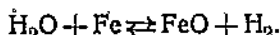
Правда, числа последнего столбца не отличаются большим постоянством, но это зависит от ошибок опыта, как показывает сравнение с другими подобными рядами чисел.

В предыдущих случаях обратимых реакций мы имели газообразные вещества лишь в одной части химического уравнения. Рассмотрим теперь случай, когда газообразные вещества находятся в обеих частях. Если пропустить водяной пар над нагретым докрасна железом, то образуется окись состава Fe_3O_5 , причем вода восстанавливается до водорода. Ради простоты мы можем принять, что продукт окисления железа представляет закись железа, FeO , так что получится уравнение



Если будем продолжать пропускать пар над данным твердым веществом, то в конце-концов окислится все железо, несмотря на то, что реакция обратима. В самом деле, если возьмем образующийся окисел и будем нагревать его в струе водорода, то водород окислится в воду, а окисел железа восстановится в металлическое железо; при этом восста-

новление бывает полным, если ток водорода идет достаточно долго. Причина, в силу которой мы и в том и в другом случае можем довести реакцию до конца, заключается в том, что ток газа нарушает равновесие, которое, благодаря этому, не устанавливается окончательно. Равновесие можно выразить уравнением



В каждой части уравнения мы имеем одно твердое вещество и один газ. Так как газы находятся в противоположных частях уравнения, то равновесие регулируется не произведением их давлений, как в предыдущем случае, а частным. Пусть p , P , P' и p' обозначают давления при равновесии реагирующих веществ в том порядке, в каком они написаны в химическом уравнении. Тогда мы получим уравнение равновесия

$$kpP = k'p'P' \quad \text{или} \quad \frac{p}{p'} = \frac{k'P'}{kP} = \text{constant}.$$

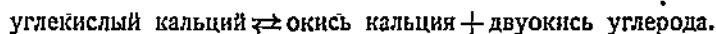
Итак, отношение давлений паров воды и водорода определяет равновесие. Если отношение давления паров воды к давлению водорода больше, чем отношение при равновесии, как это бывает при пропускании паров воды над железом, то реакция продолжается до тех пор, пока все железо не превратится в окись. С другой стороны, когда мы пропускаем ток водорода над нагретым окислом, то вышеприведенное отношение всегда меньше отношения при равновесии, и окисел восстанавливается сполна. Это отношение меняется с температурой, и при температуре около 1000° становится равным единице. Поэтому, если взять при этой температуре смесь равных объемов водяного пара и водорода и пропускать ее либо над железом, либо над окислом Fe_3O_4 , то не будет никакой химической реакции, так как в этом случае давления соответствуют отношению равновесия.

Подобно предыдущим случаям равновесия газов мы имеем аналогичные примеры и для растворенных веществ. Впрочем, в водном растворе равновесие очень часто усложняется электролитической диссоциацией. Различные случаи этого рода будут рассмотрены в одной из следующих глав.

Случай неоднородного (гетерогенного) равновесия в растворе, аналогичный диссоциации углекальцевой соли, можно наблюдать при действии воды на нерастворимые соли, образующиеся при соединении очень слабых нерастворимых оснований с растворимыми кислотами. Органическое основание дифениламин является столь слабым, что его соли при растворении в воде почти нацело расщепляются на свободную кислоту и свободное основание. Сам дифениламин и его пикрат, образующийся при соединении его с пикриновой кислотой, практически нерастворимы в воде. Если твердый пикрат привести в соприкосновение с водой, то он подвергается частичной диссоциации, образуя нерастворимое основание и растворимую пикриновую кислоту. Поэтому мы получим уравнение



вполне аналогичное уравнению



Разница между этими примерами заключается лишь в том, что пикриновая кислота находится в растворенном состоянии, а двуокись углерода в газообразном. В случае равновесия газов мы видели, что каждой температуре соответствует определенное давление или определенная концентрация газа. Поэтому мы могли бы ожидать, что при равновесии раствора каждой температуре должно соответствовать определенное осмотическое давление или определенная концентрация растворенного вещества; это должно служить необходимым и достаточным условием для определения равновесия независимо от того, в каком количестве имеются нерастворимые твердые вещества. Это подтверждено опытом. При 40.6° раствор пикриновой кислоты, содержащий 13.8 г на литр, находится в равновесии с дифениламином и его пикратом как отдельно, так и в смесях любой пропорции; если пикрат дифениламина привести в соприкосновение с водой при этой температуре, то он подвергается диссоциации до тех пор, пока концентрация пикриновой кислоты в воде не достигнет этой величины.

Если двуокись углерода привести в соприкосновение с окисью кальция при меньшем давлении, чем давление диссоциации, то совершенно не образуется углекислой соли. Точно так же, если при 40.6° привести в соприкосновение с дифениламином раствор пикриновой кислоты, концентрация которого меньше 13.8 г на литр, то совершенно не образуется пикрата дифениламина. С другой стороны, если концентрация раствора больше, чем 13.8 г на литр, то будет происходить образование пикрата дифениламина до тех пор, пока концентрация не понизится до величины, соответствующей равновесию. Это легко показать на опыте благодаря различной окраске дифениламина и его пикрата. Само основание бесцветно, пикриновая кислота дает желтый раствор, а пикрат дифениламина имеет густой шоколаднобурый цвет. Раствор пикриновой кислоты, содержащий 14 г на литр при 40.6° , немедленно окрашивает дифениламин в густой бурый цвет, но раствор, содержащий при той же температуре 13 г на литр, не изменяет дифениламина.

Имея вместо нерастворимого растворимое слабое основание, мы получим равновесие растворов, соответствующее диссоциации гидросернистого аммония. Таким основанием является мочевиная, а пикрат мочевины, как таковой, очень слабо растворяется в холодной воде, так что мы имеем уравнение

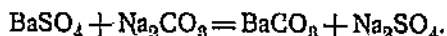


В левой части уравнения имеется твердое вещество, а в правой части — два вещества в растворе. Мало растворимые азотнокислая и щавелевокислая мочевины представляют подобные же примеры.

Пикрат фенантрена, растворенный в абсолютном спирте, диссоциирует на фенантрен и пикриновую кислоту, которые растворимы. Этот случай был исследован, и оказалось, что он подчиняется закону действия масс. Однако, вычисление усложняется вследствие того, что пикриновая кислота отчасти подвергается электролитической диссоциации, а фенантрен отчасти ассоциирован в растворе в более сложные молекулы, чем это соответствует обыкновенной молекулярной формуле.

В растворах мы имеем множество примеров, аналогичных действию водяного пара на металлическое железо. Если сернобариевую соль

кипятить с раствором угленатриевой соли, то она отчасти разложится по уравнению



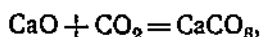
Здесь обе бариевые соли нерастворимы, а натриевые соли растворимы, так что в каждой части уравнения мы имеем по одному твердому веществу и по одной растворенной соли. Активные массы бариевых солей можно считать постоянными во время реакции, ибо, хотя их вообще и называют „нерастворимыми“, но в действительности они растворимы в воде в измеримой степени (ср. гл. XXIX). Поэтому водная жидкость, соприкасающаяся с ними, будет оставаться насыщенной по отношению к ним, т. е. их концентрация и активная масса в растворе будут постоянны. Таким образом, равновесие определится известным соотношением концентраций растворимых натриевых солей, независимо от абсолютных величин концентраций. Гульдберг и Вооге нашли экспериментальным путем, что в случае равновесия раствора с нерастворимыми бариевыми солями концентрация углекислой соли должна быть приблизительно в пять раз больше концентрации сернокислой. В таком растворе ни та, ни другая соль не будут превращаться друг в друга.

Однако, следует заметить, что, по новейшим исследованиям, отношение углекислой и сернокислой соли в равновесных растворах несколько варьирует с общей концентрацией. Это может обуславливаться изменениями ионизации, ассоциацией молекул в концентрированных растворах или подобными этому явлениями, но имеющиеся в настоящее время в нашем распоряжении данные не дают возможности вывести определенное заключение.

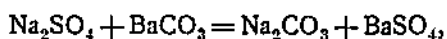
Вообще, когда мы имеем дело с солями в растворе, закон Гульдберга и Вооге применим лишь приближенно, если принимать концентрацию в обычном смысле за меру активной массы растворенных веществ: дело в том, что мы в таком случае совершенно пренебрегаем влиянием электролитической диссоциации. Рассматривая реакции ближе, мы находим, что активными являются обыкновенно ионы, так что в большинстве случаев мы имеем дело с концентрацией ионов, а не с общей концентрацией веществ. Однако, в очень многих случаях диссоциация одинаково влияет на обе противоположные реакции, и в таких случаях могут быть определены приближенные условия равновесия, если даже совершенно пренебречь ионизацией. В вышеприведенном случае равновесия между растворимыми углекислой и сернокислой солями и соответствующими нерастворимыми солями бария все вещества сильно ионизированы и приблизительно в одинаковой степени в обеих частях уравнения; поэтому здесь закон Гульдберга и Вооге в его простой форме дает результаты, приблизительно согласующиеся с опытом.

Если увеличить активную массу какого-либо вещества, участвующего в химическом равновесии, то последнее нарушится, и данная система приспособится к новому состоянию равновесия; при этом происходит реакция, в силу которой уменьшается активная масса прибавленного вещества. Так, допустим, мы имеем двуокись углерода под таким давлением, что она находится в равновесии со смесью окиси кальция и углекислого кальция; если мы внезапно увеличим ее активную массу путем повышения

давления на нее, то установится новое равновесие, причем будет иметь место реакция



стремящаяся уменьшить активную массу или давление двуокиси углерода. С другой стороны, пусть у нас имеется водный раствор, содержащий сернонатриевую и угленатриевую соль в отношениях, удовлетворяющих равновесию с соответствующими солями бария; если к этому раствору добавим новое количество сернонатриевой соли и увеличим таким образом активную массу этой соли, то нарушится равновесие, но оно вновь установится по реакции



последняя будет идти до тех пор, пока концентрация сернонатриевой соли не понизится до величины, которая с новой концентрацией угленатриевой соли даст отношение, соответствующее равновесию.

Изложенный здесь принцип имеет особенно важное значение в применении к случаям диссоциации как газов, так и электролитов. Ради простоты его можно выразить для этого случая в следующей форме. Если к диссоциированному веществу прибавить один или несколько продуктов диссоциации, то степень диссоциации уменьшится. Например, пятихлористый фосфор, диссоциирующий при переходе в парообразное состояние по уравнению

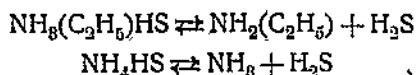


имет плотность пара немного больше половины той, которая соответствует его обыкновенной формуле. Однако, если пятихлористый фосфор перевести в парообразное состояние в пространстве, содержащем уже значительное количество треххлористого фосфора, то плотность пара окажется такою, какая должна соответствовать формуле PCl_5 . В данном случае прибавляется один из продуктов диссоциации, именно PCl_3 , и вследствие этого диссоциация пятихлористого фосфора уменьшается в такой степени, что плотность пара имеет практически нормальную величину.

В случае диссоциации гидросернистого аммония прибавление аммиака или сероводорода к нормальным продуктам диссоциации уменьшает степень последней. Однако, здесь недиссоциированное вещество существует в парообразном состоянии лишь в весьма малом количестве; поэтому в результате испаряется меньшее количество этой соли. Для уяснения этого можно обратиться к числам, данным на стр. 266. При 17.3° давление диссоциации равно 30 см, причем половина этого давления принадлежит аммиаку, а половина сероводороду. Если же мы заставим этот гидросульфид диссоциировать в атмосфере сероводорода при давлении в 36.6 см, то повышение давления будет равно лишь 10.7 см, т.е. это и будет давление диссоциации при данных условиях. Если диссоциация совершается в атмосфере аммиака при 36 см давления, то происходит подобное же уменьшение диссоциации приблизительно на одну треть ее нормальной величины.

Предположим, что два вещества диссоциируют в одной и той же среде и имеют общий продукт диссоциации; ясно из сказанного, что

степень диссоциации каждого из них будет ниже той величины, которая получилась бы в случае отдельной диссоциации этих веществ в том же пространстве. Возьмем, например, смесь гидросернистого аммония и гидросернистого этиламмония. Эти вещества диссоциируют по уравнениям



и у них общий продукт диссоциации — сероводород. Когда они диссоциируют в одном и том же пространстве, то происходит следующее: так как из каждого из них получается атмосфера сероводорода, в которой приходится диссоциировать другому, то давление диссоциации каждого падает ниже той величины, которая получилась бы в случае диссоциации порознь. Так, при 26.3° гидросернистый аммоний имеет давление диссоциации в 53.6 см, а гидросернистый этиламмоний — в 13.5 см. Если бы эти два вещества не действовали друг на друга при диссоциации в одном и том же пространстве, то давление диссоциации смеси было бы равно сумме давлений диссоциации компонентов смеси, именно 67.1 см. Экспериментально найденная величина гораздо ниже этой цифры, — она равна 52.4 см, что ниже даже давления диссоциации самого гидросернистого аммония. Следует отметить, что этот результат не согласуется с законом действия масс, если за меру активной массы газов взять давления. Теоретический результат есть 55.3 см — величина, которая несколько больше давления диссоциации одного гидросернистого аммония.

Если два в различной степени диссоциированных вещества поместить в одно и то же пространство, как в только что приведенном случае, то более диссоциированное вещество оказывает гораздо больше влияния на степень диссоциации менее диссоциированного вещества, чем наоборот. Этого мы и могли ожидать, ибо более диссоциированное вещество увеличивает концентрацию общего продукта диссоциации значительно выше той величины, которая получилась бы при диссоциации менее диссоциированного вещества; между тем последнее даже в случае диссоциации в нормальной степени лишь слегка увеличит концентрацию общего продукта диссоциации сверх величины, получающейся от одного только более диссоциированного вещества. Таким образом, в первом случае происходит большое относительное изменение, а во втором — малое, причем и диссоциация испытывает соответствующее изменение.

Остается теперь рассмотреть влияние температуры на обратимую реакцию. Повышение температуры почти неизменно сопровождается ускорением химической реакции. Поэтому в обратимой реакции с повышением температуры ускоряется и прямая и обратная реакция. Однако, противоположные реакции испытывают вообще неодинаковые изменения, причем в результате точка равновесия перемещается в том или другом направлении. Это перемещение тесно связано с выделением теплоты во время реакции. Если прямая реакция сопровождается выделением известного числа калорий на грамм-молекулу, подвергшуюся превращению, то обратная реакция поглотит точно такое же количество теплоты. Далее, повышение температуры всегда влияет на равновесие таким образом, что перемещение происходит в сторону поглощения теплоты. Поэтому, если

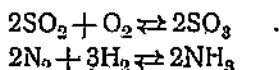
прямая реакция сопровождается выделением теплоты, то реакция при высокой температуре не будет идти так же далеко, как при низкой, по следующей причине: если исходить из равновесия при низкой температуре и затем нагреть данную систему до более высокой температуры, то наступит поглощающая теплоту обратная реакция, и точка равновесия отодвинется назад. С другой стороны, если прямая реакция поглощает теплоту, то реакция будет идти глубже при высокой, чем при низкой температуре. Во всех случаях диссоциации газов при умеренной температуре этот процесс сопровождается поглощением теплоты, так что по мере повышения температуры увеличивается степень диссоциации. Например, давление диссоциации углекислородной соли возрастает с повышением температуры; то же самое происходит и с давлением диссоциации солей, как гидросернистый аммоний, что видно из следующей таблицы.

Давление диссоциации гидросернистого аммония

Температура	Мм. ртутн
7.7°	155
12.2	216
17.6	310
22.4	421
27.6	573

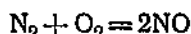
Далее, азотноватый ангидрит, который при обыкновенной температуре диссоциирован на простые молекулы NO_2 , приблизительно, лишь в количестве 20% при 130° диссоциирован почти сплошь.

В технических процессах



тепло выделяется при реакциях соединения и потому повышение температуры ведет к уменьшению выхода продуктов взаимодействия. Вследствие этого стараются вести процесс при возможно низкой температуре, ускоряя его при помощи подходящего катализатора.

С другой стороны, образование окиси азота



сопровождается поглощением тепла, и высокая температура содействует реакции соединения. Поэтому для синтеза применяют температуру электрической дуги и продукт реакции возможно быстро охлаждают настолько, чтобы скорость обратной реакции разложения сделалась неощутимой.

Следующая таблица показывает различие в действии температуры на синтезы аммиака и окиси азота.

Температура	Процентное количество аммиака в условиях равновесия при 200 атмосферах давления	Температура	Процентное количество окиси азота, образующейся из воздуха
550°	11.9	1600°	0.43
650	5.7	1750	0.67
750	3.0	1900	1.0
850	1.7	2300	2.0
950	1.1	3000	5.0

Так как теплота диссоциации на ионы иногда положительна, а иногда отрицательна, то повышение температуры в одних случаях может сопровождаться повышением электролитической диссоциации, а в других уменьшением ее. Значительное понижение степени диссоциации с повышением температуры доказано в случае фтористоводородной и фосфорноватистой кислоты.

Правило, примененное здесь к перемещению химического равновесия с изменением температуры, равным образом применимо и к физическому равновесию. Если взять некоторое количество какой-либо жидкости и поместить его в большее по объему пространство, то известная часть жидкости перейдет в парообразное состояние с поглощением теплоты. Если поднять температуру, сохраняя объем постоянным, то равновесие нарушится и наступит эндотермическая реакция, т.-е. в пары превратится большее количество жидкости, и таким образом увеличится давление паров.

Особую группу представляет собой ряд интересных случаев обратимых реакций, относящихся к так называемой динамической изомерии. Для вещества — тиоциановоаммониевая соль и тиомочевина, имеющие эмпирическую формулу CSN_2H_4 , являются изомерными, и их изомерия при температурах ниже 100° не отличается от изомерии других веществ каким-либо особым образом. Однако, если расплавить какое-либо из этих веществ, то оно отчасти превратится в другой изомер, причем равновесие достигается при таких условиях, когда жидкость состоит приблизительно из 80% тиоцианата аммония и 20% тиомочевины. В этом частном случае данные вещества при обыкновенной температуре не обнаруживают заметной способности переходить друг в друга, если они чисты, так что можно изучить экспериментально и противоположные реакции и равновесие между ними. Исследованы и другие случаи, когда переход в растворе одного изомера в другой можно проследить при помощи поляриметра, благодаря неодинаковой оптической активности обоих веществ. Вероятно большинство явлений „таутомерии“ и „дэсмotropии“, наблюдаемых в органической химии, должны быть отнесены к подобным случаям. Например, вещества, которые в своей молекуле содержат группу CH_2CO очень часто реагируют так, как если бы они содержали энольную группу $\text{CH}:\text{C}(\text{OH})$ и сами эти вещества часто обнаруживают физические свойства, указывающие на смесь обоих изомеров. Что эти вещества могут быть такой смесью, это тем более вероятно, что в настоящее время вполне установлены и другие случаи равновесия изомеров.

Случаи равновесной реакции рассматриваются в следующих статьях, которые можно рекомендовать читателю:

J. T. Cundall, „Dissociation of Nitrogen Peroxide“, *Journal of the Chemical Society*, 59, (1891), p. 1076; 67 (1895), p. 794. Ср. также W. Ostwald, *ibid.* 61 (1892), p. 242.

J. Walker and J. R. Appleyard, „Picric acid and Diphenylamin“, *ibid.* 69 (1896), p. 1341.

J. Walker and J. S. Lumsden, „Dissociation of Alkylammonium Hydro-sulphides“, *ibid.* 71 (1897), p. 428.

T. M. Lowry, „Dynamic Isomerism“, *ibid.* 75 (1899), p. 235.

*Н. Хрущов, „Введение к науч. теории химич. равновесий“, Харьков, 1894.

*В. Курилов, „Опытное изучение химических равновесий“ (*Записки Академии Наук*, 1899, 8).

Вант-Гофф, „Химическое равновесие в системах газов и разведенных растворов“. Москва, 1902.

ГЛАВА ДВАДЦАТЬ ПЯТАЯ.

СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ.

В предыдущей главе мы имели случай использовать понятие о скорости реакции, чтобы облегчить изложение принципов химического равновесия; при этом мы не входили в рассмотрение вопроса о том, как эту величину можно определить на практике. Точное определение возможно вообще лишь в сравнительно немногих случаях, ибо громадное большинство реакций либо так быстро совершается, либо до такой степени усложняется побочными реакциями, что нельзя вычислить константы скорости реакции.

Одной из простейших и ранее других с успехом изученной реакцией является инверсия тростникового сахара.

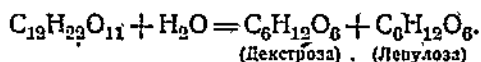
При нагревании с какой-либо минеральной кислотой в водном растворе это вещество постепенно превращается в смесь декстрозы и левулозы; процесс превращения можно в точности проследить при помощи поляриметра.

Раствор тростникового сахара вначале имеет положительное вращение, а инвертированный сахар, образующийся при действии кислоты, обладает отрицательным вращением. Поэтому, если раствор сахара поместить в наблюдательную трубку поляриметра и от времени до времени отсчитывать угол вращения, то, совершенно не изменяя реагирующей системы, мы можем сказать, как с течением времени меняется состав раствора. Например, в одном случае первоначальное вращение раствора тростникового сахара было 46.75° , а вращение того же раствора после полной инверсии равнялось -18.75° . Поэтому все изменение вращения, соответствующее полному превращению тростникового сахара в инвертированный, было $46.75^\circ - (-18.75^\circ) = 65.5^\circ$. По истечении одного часа с начала реакции вращение оказалось равным 35.75° . В течение этого времени вращение уменьшилось, таким образом, на 11° , так что превращенная часть первоначального сахара была $11:65.5 = 0.168$. Путем подобного вычисления можно найти количество сахара, подвергшегося инверсии в любое другое время.

Следующая таблица дает величины вращений, наблюдаемые в действительности в разные промежутки времени:

Время в минутах	Вращение	x	Константа
0	46.75°	...	...
30	41.00	5.75	0.001330
60	35.75	11.00	1332
90	30.75	16.00	1352
120	26.00	20.75	1379
150	22.00	24.75	1321
210	15.00	31.75	1371
330	2.75	44.00	1465
510	— 7.00	53.75	1463
630	— 10.00	56.75	1386
∞	— 18.75	$\alpha = 65.50$	...

Из этой таблицы видно, что по мере уменьшения количества тростникового сахара в растворе скорость реакции падает. В первые два часа изменение вращения равно 20.75°; в течение двух часов от 510 мин. до 630 мин. изменение составляет лишь 3°. Это находится в согласии с законом Гульдберга и Вогге, гласящим, что чем меньше в растворе остается непревращенного тростникового сахара, тем меньше становится количество сахара, превращаемого в данный промежуток времени. Эта реакция выражается следующим химическим уравнением:



По мере хода реакции исчезают и вода и тростниковый сахар; но если исследовать реакцию в водном растворе, то ясно, что изменение активной массы воды может быть лишь незначительным, и, таким образом, для практических целей вычисления активную массу воды можно считать постоянной. Эта реакция необратима, а протекает до тех пор, пока весь тростниковый сахар не подвергнется превращению. Если первоначальную концентрацию тростникового сахара обозначим через a , а подвергшееся превращению в течение времени t количество через x , то скорость превращения в этот промежуток времени выразится формулой мономолекулярной реакции, т.е. такой, при которой уменьшается концентрация одного из веществ, участвующих во взаимодействии,

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x),$$

где dx представляет весьма малое количество, подвергшееся превращению в очень малый промежуток dt , составляющий часть времени t , а k — коэффициент скорости реакции. Интегральное исчисление дает нам возможность сразу из этого уравнения найти соотношение между x и t , и вычислить величины x для каждой стадии реакции в единицах первоначальной концентрации и константы скорости. Это соотношение имеет вид

$$\frac{a}{a-x} = e^{kt} \quad \text{или} \quad \log \frac{a}{a-x} = 0.4343 kt$$

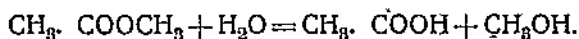
или

$$k = \frac{2.3}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

Значения выражения $\frac{2.3}{t} \log \frac{a}{a-x}$ даны в последнем столбце предыдущей таблицы, откуда видно, что они остаются довольно постоянными во время реакции. Нет необходимости при вычислении величины константы перечислять отсчеты вращения на действительные концентрации сахара, так как мы имеем дело с отношением $\frac{a}{a-x}$. Вместо величины a , выражающей полную концентрацию, можно взять разность между первоначальным и окончательным отсчетом, именно $46.75 - (-18.75) = 65.5$, а вместо x — разность между первоначальным отсчетом и отсчетом для времени t . Эти разности даны в третьем столбце таблицы на стр. 273. Таким образом, в этом случае мы имеем совершенно удовлетворительное согласие между опытом и теорией Гульдберга и Вооге¹⁾.

Роль кислоты при инверсии тростникового сахара не вполне выяснена. Сама кислота остается без изменения, но скорость инверсии приблизительно пропорциональна наличному количеству кислоты, если в опытах применяется одна и та же кислота. В случаях такой реакции, как рассматриваемая нами, говорят, что кислота действует, как катализатор или ускоритель; это свойство кислот является общим, хотя различные кислоты сильно различаются в отношении их ускоряющей способности. Как мы позже увидим, ускоряющая способность кислот служит удобной мерой их относительной силы.

Подобное же ускоряющее действие кислот наблюдается при каталитическом разложении сложных эфиров. Если эфир, напр., метил-уксусный, смешать с водой, то оба вещества начнут взаимодействовать, образуя уксусную кислоту и метиловый спирт (ср. гл. XXIV). Эта реакция обратима, но если раствор эфира очень разбавлен, то превращение становится почти полным, и реакция принимает такой же простой вид, как инверсия тростникового сахара; при этом мы имеем следующее уравнение:

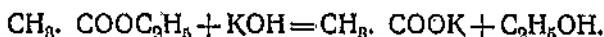


В отсутствие кислоты реакция происходит чрезвычайно медленно, но в присутствии сильных минеральных кислот, как, напр., соляной, она протекает с умеренной скоростью. Хотя ход реакции нельзя проследить при помощи какого-либо физического метода, как при инверсии сахара, можно применить химический метод, не нарушая в то же время реагирующей системы. В определенные промежутки времени берется отмеренное количество раствора и титруется разбавленной щелочью. По мере хода реакции титр увеличивается, благодаря образованию уксусной кислоты; на основании этого увеличения мы можем определить превращенное количество. Найдено, что во всякий промежуток времени скорость реакции пропорциональна наличному количеству эфира, а константу скорости можно вычислить при помощи той формулы, которая применяется для

¹⁾ Инверсия тростникового сахара была изучена как практически, так и теоретически Вильгельми (Wilhelmy), получившим вышеприведенные результаты до изложения Гульдбергом и Вооге их принципа. Числа, указанные в таблице, взяты из работы Вильгельми.

инверсии сахара. Из сравнения констант скоростей, полученных с различными кислотами, видно, что относительные ускоряющие влияния кислот равной концентрации одинаковы для обеих реакций.

Омыление сложных эфиров щелочами представляет пример бимолекулярной реакции, т. е. такой, при которой во время взаимодействия уменьшается концентрация двух реагирующих веществ. Вообще число веществ, уменьшающих свою концентрацию во время процесса, определяет собой так называемый „порядок“ реакции — первый, второй и т. д. Омыление этило-уксусного эфира едким кали выражается уравнением



Эта реакция длится до тех пор, пока одно или другое из реагирующих веществ не исчезнет совершенно. Если взять оба вещества в эквивалентных количествах и обозначить начальную активную массу каждого из них через a , то общее уравнение скорости превращения будет иметь вид

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2,$$

интегрируя последнее, мы приходим к уравнению

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$$

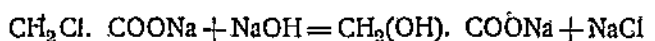
Опыт подтверждает этот вывод, так как выражение в правой части последнего уравнения является на самом деле постоянным. Ход омыления легко проследить, отбирая от времени до времени определенные количества раствора и титруя их кислотой. По мере хода реакции количество кислоты, необходимое для нейтрализации едкого кали в растворе, падает. Эквивалентные растворы едких щелочей и щелочных земель производят омыление данного эфира практически с одинаковой скоростью; скорость же омыления амином значительно меньше. Для одного и того же основания скорость омыления сильно зависит от природы кислотного радикала и алкила, образующих эфир. Так, при 9.4° мы имеем следующие константы скоростей различных уксусных эфиров при омылении едким натром:

Метил-уксусный эфир	3.493
Этил „ „	2.307
Пропил „ „	1.920
Изобутил „ „	1.618
Изоамил „ „	1.645

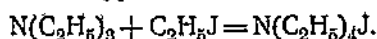
Различным же этиловым эфирам, при применении одного и того же основания, при 14.4° соответствуют следующие числа:

Уксусноэтиловый эфир	3.204
Пропионоэтилов. „	2.186
Масляноэтиловый „	1.702
Изомасляноэтиловый „	1.731
Изовалерианоэтил. „	0.614
Бензойноэтиловый „ „	0.830

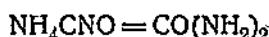
Другие изученные случаи бимолекулярных реакций суть: образование гликолёво-кислого натрия из хлороексуснокислого натрия и едкого натра по уравнению



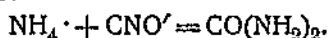
и образование таких солей, как иодистый тетраэтиламмоний из триэтил-аминия и иодистого этила по уравнению



Одна бимолекулярная реакция, которая, строго говоря, является обратимой, но протекает в водном растворе почти до конца, есть образование мочевины из циановоаммониевой соли. На основании обыкновенного уравнения

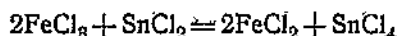


мы могли бы ожидать, что эта реакция мономолекулярна, но опыт показал, что в разбавленных растворах она является бимолекулярной, причем реагирующими веществами являются, по всей вероятности, ионы циановоаммониевой соли; это выражается уравнением

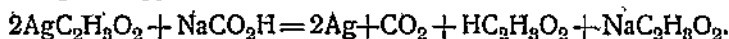


При обыкновенной температуре в децинормальном растворе около 95% циановоаммониевой соли превращается в мочевину.

Тримолекулярные реакции, вообще говоря, редки; к таким реакциям относятся восстановление хлорного железа хлористым оловом, именно



и восстановление соли серебра солью муравьиной кислоты в разбавленном растворе по уравнению



Для таких реакций мы имеем следующее выражение скорости:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^3,$$

где a обозначает первоначальную активную массу каждого реагирующего вещества. После интегрирования этого уравнения получается

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2}.$$

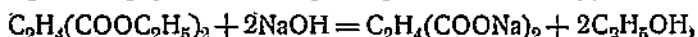
Экспериментально установлено, что выражение в правой части этого уравнения остается на самом деле постоянным.

До сих пор неизвестно реакций с уравнением, выражающим скорость для большего числа молекул, чем три. С первого взгляда это кажется странным, ибо в наших обычных химических уравнениях мы привыкли к реакциям, где число реагирующих молекул гораздо больше трех. Однако,

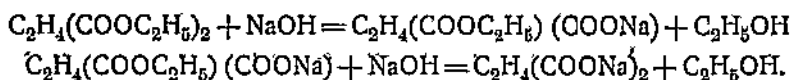
повидимому, эти сложные реакции происходят последовательно, так что каждая реакция на самом деле состоит из последовательно идущих простых реакций.

Измеряя скорость сложной реакции, мы в общем измеряем среднюю скорость ряда реакций, которые могут протекать последовательно или одновременно; при этом главную роль при определении всей скорости играет скорость наиболее медленно идущей реакции. Если другие реакции протекают с неизмеримо большей скоростью, чем наиболее медленно идущая реакция, то будет казаться, что вся реакция в совокупности идет с некоторой скоростью, которая регулируется лишь этой промежуточной реакцией. Благодаря этому сложные реакции протекают часто таким образом, что представляются нам по своему порядку гораздо более простыми, чем этого можно было бы ожидать.

Омыление эфира двусосновной кислоты представляет хороший пример последовательно идущей реакции. Например, доказано, что омыление диэтилмалонатного эфира едким натром протекает не по уравнению



а по уравнениям

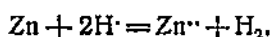


При этом предположении закон Гульдберга и Вооге приводит к определенному выражению для скорости всей реакции, заключающей две константы скорости отдельных реакций; скорость, найденная экспериментально, согласуется с требованиями теории. Легко доказать тот факт, что данная реакция действительно протекает в две стадии; для этого следует обработать янтарноэтиловый эфир в спиртовом растворе половинным количеством едкого кали, вычисленного для полного омыления. Вместо того, чтобы половина эфира омылилась полностью, а половина осталась нетронутой, при благоприятных условиях около трех четвертей первоначального количества превращается в калиево-этиловую соль $C_2H_4(COOEt)(COOK)$ — в продукт первой стадии взаимодействия; при этом одна восьмая остается нетронутой, а одна восьмая превращается в двукальиевую соль.

Итак, в общем можно принять за факт следующее: в тех реакциях, которые выражаются сравнительно сложными химическими уравнениями, содержащими большое число взаимодействующих друг с другом молекул, мы имеем дело с целым рядом более простых реакций, причем в каждой из них участвует не более двух-трех молекул.

На скорость данной реакции обыкновенно сильно влияет изменение температуры. Повышение температуры почти неизменно сопровождается сильным увеличением скорости реакции; при этом при повышении температуры на 8—10° против обыкновенной скорости очень часто удваивается. Несколько затруднительно объяснить этот очень высокий температурный коэффициент. На основании какой-либо из существующих гипотез о скорости движения молекул и изменении ее с температурой нельзя допустить, чтобы скорость молекул возрастала так сильно, чтобы

при повышении температуры с 10° до 20° они встречались друг с другом в два раза чаще. Предполагается, что лишь малое определенное количество общего числа молекул является активным при некоторой температуре, и что с повышением температуры это число быстро увеличивается. По этой гипотезе можно предположить, что почти все ионы находятся в активном состоянии по крайней мере постольку, поскольку дело касается двойного разложения, происходящего между кислотами, солями и основаниями: эти реакции протекают так быстро, что их скорость никогда не была измерена. Это предположение находит себе подтверждение в реакции сильно разбавленных кислот с цинком, протекающей со скоростью, почти не зависящей от температуры. Эта реакция на языке теории электролитической диссоциации выражается так:



Изменение температуры едва ли может сильно влиять на активную часть твердого цинка (так как почти лишь одна поверхностная часть его может принять участие в реакции); ионы же водорода при обыкновенной температуре можно считать почти все активными, поэтому повышение температуры не увеличивает скорости этой реакции.

Скорость разложения радиоактивных веществ (гл. XXXIII) совершенно не зависит от температуры.

Незначительные изменения природы среды сильно влияют на скорость реакции. Так, если мы удалим 10% воды, в которой происходит превращение цианата аммония в мочевины, и доведем раствор до его первоначального объема прибавлением ацетона, не принимающего участия в реакции, то скорость превращения увеличится почти на 50%. В этиловом спирте при прочих равных условиях скорость превращения цианата аммония в мочевины в тридцать раз больше, чем в чистой воде.

Следующая таблица содержит коэффициенты скорости, наблюдаемые для бимолекулярной реакции



в различных растворителях:

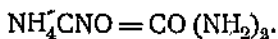
Растворитель	1000 k
Гексан	0.180
Гептан	0.235
Ксилол	2.87
Бензол	5.84
Этил-ацетат	22.3
Этиловый эфир	0.757
Метиловый спирт	51.6
Этиловый	36.6
Амилловый	43.3
Бензиловый	133
Ацетон	60.8

Сильное колебание скорости реакции видно из этой таблицы очень ясно. Мы не можем представить себе, что реагирующие молекулы в бензиловом спирте встречаются друг с другом в определенный промежуток времени в 700 раз чаще, чем в гексане. Мы должны предположить, что либо в первом растворителе имеется большее количество активных молекул,

либо взаимодействие происходит при большем числе из всех столкновений реагирующих молекул, причем практически оба эти предположения тождественны.

Мы очень часто находим, что ниже определенной температуры химическая реакция, повидимому, не идет, между тем как выше этой температуры она легко протекает. Так, мы говорим о температуре воспламенения смеси газов, подразумевая обыкновенно под этим наинизшую температуру, которая, будучи сообщена части смеси, вызывает химическую реакцию во всей массе. Например, мы говорим, что температура воспламенения смеси воздуха и насыщенных паров сернистого углерода равна приблизительно 160° ; стеклянная палочка, нагретая до этой температуры и поднесенная к части смеси, вызывает воспламенение всей массы. Однако, если мы более тщательно исследуем подобные реакции, то найдем, что вообще реакция происходит и при температурах ниже температуры воспламенения, но что она не распространяется дальше при этих условиях. Экспериментально это можно доказать, нагрев всю смесь до температуры немного ниже точки воспламенения и наблюдая через некоторое время, идет ли реакция. Причина нераспространения реакции при более низких температурах заключается в том, что тогда она идет слишком медленно. Таким образом, развитие теплоты вследствие химической реакции длится в течение такого промежутка времени, что температура смеси остается ниже точки воспламенения; в силу этого реакция совершается все медленнее, если извне не доставляется теплота, и в конце концов может прекратиться. При температуре воспламенения реакция совершается с такой скоростью, что выделение теплоты происходит достаточно быстро, чтобы поднять температуру газовой смеси до точки воспламенения и даже еще выше; в результате реакция совершается с непрерывно возрастающей скоростью. Таким образом, мы видим, что так называемая температура воспламенения зависит от наблюдаемого обычно быстрого возрастания скорости химической реакции с повышением температуры и может изменяться с первоначальной температурой всей смеси.

То же самое можно проследить еще легче в случае некоторых твердых веществ. Например, твердый цианат аммония может сохраняться при обыкновенной температуре в течение многих месяцев, совершенно не претерпевая заметного превращения, в мочевины по уравнению



При 60° реакция идет довольно быстро, если температура поддерживается извне, но развитие теплоты происходит все еще слишком медленно, чтобы реакция могла совершаться с возрастающей скоростью. Но если внешняя температура равна 80° , то реакция идет быстро; благодаря быстрому развитию теплоты, температура поднимается до такой степени, что почти моментально все переходит в расплавленную мочевины, точка плавления которой равна 132° .

Если развитие теплоты сравнительно незначительно, как в случае циановоаммониевой соли, то возрастающую скорость реакции можно наблюдать на широком интервале температур. Если же развитие теплоты велико, как в случае большинства взрывчатых веществ, то реакция, идущая заметно, обыкновенно распространяется сразу, благодаря быстрому

повышению температуры частиц в непосредственном соседстве с реагирующими молекулами. Скорость распространения взрыва твердых взрывчатых веществ при их зажигании весьма велика, доходя в некоторых случаях почти до 8 км в секунду. Скорость распространения волны взрыва газовых смесей, как, например, смеси кислорода и водорода, несколько меньше этой величины, составляя около $2\frac{1}{2}$ км в секунду; поэтому она такого же порядка, как средняя прямолинейная скорость газовых молекул при температуре взрыва (ср. стр. 80).

Вещества, сильно реагирующие при обыкновенной температуре, при охлаждении до температуры кипящего жидкого воздуха обыкновенно совершенно теряют свою химическую активность. Это следует приписать понижению скорости химической реакции при уменьшении температуры, так как скорость уменьшается настолько сильно, что реакция идет совершенно незаметно в течение конечного промежутка времени. Вероятно, тут нет полного прекращения реакции, так как в известных случаях, по мере понижения температуры, мы можем проследить постепенное ослабление реакции до полного ее прекращения. Так, натрий и спирт, бурно реагирующие друг с другом при обыкновенной температуре с выделением водорода, по мере понижения температуры становятся все менее и менее активными; в конце-концов количество образующегося при этой реакции водорода становится столь незначительным, что не поддается наблюдению. Если принять во внимание, что часто скорость реакции уменьшается наполовину при понижении температуры на 10° , то легко понять, что понижение температуры на 100° может, путем постепенного уменьшения скорости реакции, довести ее до миллионной доли ее первоначальной величины. Сообразно с этим, мы иногда с полным правом можем рассматривать химическую инертность не как абсолютное отсутствие активности, а скорее как слишком медленно идущую реакцию, не поддающуюся обнаружению.

Рассмотрим теперь вкратце сходные пункты между физическим и химическим превращением. При переходе твердого вещества в жидкое и обратно существует (при данном давлении) определенная температура перехода (стр. 53); выше этой температуры твердое вещество переходит в жидкость; ниже нее — жидкое вещество переходит в твердое. Так бывает и при превращении одной кристаллической модификации в другую, как, например, двух модификаций серы. Выше температуры перехода устойчива одна модификация, а ниже температуры перехода — другая. Если жидкость охладить до температуры чуть ниже точки ее перехода (точки затвердевания) и привести в соприкосновение с более устойчивой кристаллической фазой, то она перейдет в кристаллическое состояние, причем скорость кристаллизации для малых разностей температуры будет пропорциональна степени переохлаждения. Впрочем, максимум скорости достигается, когда степень переохлаждения доходит до определенной величины; ниже температуры, соответствующей этой величине, скорость кристаллизации с дальнейшим уменьшением температуры быстро падает (ср. стр. 54). То же самое наблюдается при взаимном превращении кристаллических модификаций; сперва, по мере падения температуры ниже точки перехода, скорость превращения возрастает, а затем, с дальнейшим понижением температуры, быстро уменьшается. Несомненно, моноклини-

ческая сера, охлажденная до температуры значительно ниже нуля, должна проявлять мало склонности к переходу в более стойкую ромбическую форму, так как даже при обыкновенной температуре этот процесс требует сравнительно много времени. Мы уже видели, что переохлажденное „стекло“ может оставаться очень долго в соприкосновении с более стойкой кристаллической модификацией, и кристаллизация не будет происходить в заметной степени, если переохлаждение достаточно велико. Однако, если нагреть „стекло“ до более высокой температуры, то превращение будет идти с возрастающей скоростью, пока не будет достигнута температура на несколько градусов ниже точки перехода. Очевидно, это сходно с химическим превращением твердой циановоаммониевой соли в мочевины. Циановоаммониевая соль представляет менее устойчивую форму, и хотя при 0° она очень долго может находиться в соприкосновении с мочевиной, не претерпевая заметного превращения, но по мере повышения температуры переход совершается с возрастающей скоростью. В данном случае точка перехода неизвестна, но она должна быть по меньшей мере значительно выше 80°. Обратное превращение мочевины в циановоаммониевую соль до сих пор было исследовано лишь в водном растворе.

При сгущении паров циановой кислоты при температуре ниже 150° образуется циамелид; при сгущении же их выше этой температуры получается циануровая кислота; при этом в обоих случаях химическая реакция состоит в полимеризации, так как циановая кислота имеет формулу CNOH , циануровая кислота — $(\text{CNOH})_3$, а циамелид — еще более сложную формулу $(\text{CNOH})_4$. Это может служить указанием на то, что циануровая кислота имеет своего рода точку перехода при 150°; ниже этой температуры циамелид представляет более устойчивую форму, а выше — более устойчивой формой является циануровая кислота. Превращение циамелида в циануровую кислоту выше 150° действительно наблюдалось, но обратная реакция до сих пор не замечалась, вероятно, в силу того, что она идет медленно. Если построить диаграмму давления и температуры для данных трех фаз, то она окажется аналогичной диаграмме для трех физических агрегатных состояний воды.

Из предыдущих примеров видно, что существует большая аналогия между действием температуры на химическое и физическое изменение, в особенности при обратимой химической реакции; часто бывает удобно рассматривать необратимые химические реакции, как обратимые, но с столь высокой температурой перехода, что обратимая реакция в действительности никогда не осуществляется.

Следует заметить, что во всех вышеуказанных примерах не могут сосуществовать в равновесии две фазы, которые взаимно нерастворимы и способны переходить одна в другую; исключение бывает лишь при точке перехода. Выше точки перехода устойчива одна из фаз, а ниже точки перехода — другая; при температуре же перехода обе фазы одинаково устойчивы. Это правило справедливо как для химических, так и для физических изменений. С другой стороны, если данные химические вещества взаимно растворимы, то равновесие может быть при всякой температуре, при которой они образуют лишь одну фазу, причем соотношения каждой данной системы меняются в этом случае с температурой. Расплавленная смесь тиоцианата аммония и тиомочевины представляет

пример такого однофазного равновесия двух систем, способных превращаться друг в друга. Если расплавить тиомочевину, то определенная часть ее перейдет в тиоцианат аммония с измеримой скоростью, и мы можем ожидать, что превращению подвергнутся разные количества, пропорционально с температурой данной системы. Другой пример однофазного равновесия систем, способных превращаться друг в друга, дают растворы динамических изомеров (стр. 273) или сами эти вещества, если они жидки. В этом случае действительно наблюдалось превращение, и измерялась его скорость.

Установлено, что следы паров воды играют весьма важную роль, определяющую процесс или, по крайней мере, скорость многих химических реакций. Например, аммиак и хлористый водород в газообразном состоянии при обыкновенных условиях быстро соединяются друг с другом, образуя хлористый аммоний. Но если соблюсти предосторожность, чтобы эти газы были совершенно сухими, то при их смешении не произойдет никакого соединения. С другой стороны, хлористый аммоний, перейдя в парообразное состояние, диссоциирует в значительной степени на аммиак и хлористый водород; это видно из того, что плотность пара его почти вдвое меньше нормальной величины, вычисленной из молекулярной формулы NH_4Cl на основании закона Авогадро. Однако, если хлористый аммоний имеется в совершенно сухом виде, то получается нормальная плотность пара, указывающая на отсутствие диссоциации. Поэтому обратимая реакция



очевидно, зависит от присутствия следов воды, вызывающей и то и другое ее направление. Мы пока еще не имеем удовлетворительного объяснения действию влаги. Точно не установлено, совершенно ли подавляется реакция в отсутствии паров воды, или она все-таки идет, но с сильно пониженной скоростью. В последнем случае действие воды можно сравнить с ускоряющим действием кислот при инверсии тростникового сахара, при гидролизе эфиров и т. п.

Более подробные сведения о рассмотренных в этой и предыдущей главе вопросах можно найти в книге:

J. W. Mellor, *Chemical Statics and Dynamics*, London, 1909.

Rideal and Taylor, *Catalysis in theory and practice* 1919.

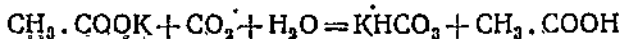
ГЛАВА ДВАДЦАТЬ ШЕСТАЯ.

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ СИЛА КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ.

Принято называть серную кислоту сильной кислотой, а уксусную кислоту слабой; этот взгляд является результатом наших общих сведений о химических свойствах этих веществ. При сравнении двух таких кислот мы не встречаем затруднений; они так сильно отличаются по своим свойствам, что нельзя ошибиться на счет их относительной силы. Но если мы сравним две кислоты, более близкие друг к другу по силе, например, соляную и азотную кислоты, то на основании одного только нашего общего химического опыта нельзя сказать, какая из них сильнее; для этого мы должны обратиться к более правильному определению силы и к более точному опыту.

Способ, который при надлежащем применении приводит к полезным и согласным результатам, состоит в вытеснении одной кислоты из ее солей другой кислотой. Если прибавить один эквивалент серной кислоты к данному количеству какой-либо уксуснокислой соли в растворе, то изменение свойств раствора ясно показывает, что практически вся серная кислота нейтрализовалась и выделилось соответствующее количество уксусной кислоты. В виду этого несомненно серная кислота гораздо сильнее уксусной, так как она способна вытеснить последнюю из ее солей. Но данный вывод следует применять с осторожностью,—иначе он приводит к противоречивым и несогласным результатам. Например, если взять кремненатриевую соль в водном растворе и добавить соляной кислоты, то образуется хлористый натрий и выделяется кремневая кислота; но при очень высокой температуре, как, например, при глазуровании глиняной посуды, ангидрид кремневой кислоты в присутствии паров воды способен разложить хлористый натрий, вытесняя при этом соляную кислоту. Если руководствоваться лишь принципом вытеснения, то первый опыт может служить указанием, что соляная кислота сильнее кремневой, а на основании второго опыта можно предполагать, что кремневая кислота сильнее соляной. Далее, при приливании водной уксусной кислоты к угленатриевой соли, тотчас же с шипением выделяется угольная кислота. Однако, угольная кислота в значительной степени разлагает раствор уксуснокалиевой соли в почти абсолютном алкоголе, причем, осаждается углекислая соль. На основании этих опытов невозможно сказать, какая из этих кислот сильнее—уксусная или угольная, так как вытеснение происходит в различном направлении, сообразно с условиями опыта. Конечно, химики не сомневаются, что соляная кислота гораздо сильнее кремневой,

а уксусная кислота—угольной. Поэтому нам необходимо ближе исследовать опыты, приводящие, повидимому, к противоположным заключениям. Прежде всего, из самих опытов видно, что мы имеем дело с реакциями, которые, сообразно с обстоятельствами, могут происходить в том или другом направлении, т. е. мы имеем дело с обратимыми реакциями. Угольная кислота, или ее ангидрид и вода, всегда может вытеснить некоторое количество уксусной кислоты из ее солей, хотя она гораздо более слабая кислота. Если все вещества остаются в сфере реакции, то это вытеснение не будет продолжаться долго, так как начнется обратная реакция, и скоро установится равновесие. Поэтому реакция, выражаемая уравнением



скоро дойдет до конца, если продукты реакции остаются и накапливаются в данной системе. Но если один из продуктов, например, кислая углекалиевая соль, вполне или почти нерастворим, то его активная масса не может увеличиться выше определенного малого количества, как бы много его ни образовалось, ибо по мере образования он выделяется из раствора, т. е. удаляется из истинной сферы реакции. Поэтому в водном растворе, в котором все вещества остаются в растворенном состоянии, угольная кислота может вытеснить лишь небольшое количество уксусной кислоты, в спиртовом же растворе она вытесняет гораздо большее количество, благодаря нерастворимости кислого углекислого калия.

В реакции кремневой кислоты с хлористой солью одно из веществ, именно соляная кислота, опять-таки удаляется из сферы реакции, лишь только она образуется: при высокой температуре опыта соляная кислота уходит в виде паров. В растворе лишь бесконечно малое количество соляной кислоты могло бы быть вытеснено кремневой кислотой в силу обратной реакции, которая наступила бы тотчас; но при высокой температуре обратная реакция совершенно невозможна, так как одно из реагирующих веществ покидает сферу реакции, лишь только оно образуется.

Точно так же мы не можем судить об относительной силе соляной кислоты и сероводорода на основании опытов с нерастворимыми в воде сернистыми соединениями. Сернистый водород тотчас же вытесняет соляную кислоту из хлорной меди даже в том случае, когда в растворе имеется избыток соляной кислоты. Однако, сернистый водород по сравнению с соляной кислотой представляет собою слабую кислоту. Указанное вытеснение обуславливается нерастворимостью сернистой меди, выделяющейся из сферы реакции, как только она образуется. Легко можно видеть, что подобные опыты не приводят к определенному заключению, если взять те же кислоты с различными основаниями. Если пропускать сероводород через раствор хлористого железа, пока раствор не насытится им, то образуется едва заметный осадок закисного сернистого железа, но если с самого начала прибавить к раствору небольшое количество соляной кислоты, то осадок совершенно не образуется. Таким образом, здесь одни и те же две кислоты проявляют совершенно различные свойства по отношению друг к другу, сообразно с природой основания, из-за которого они конкурируют друг с другом.

В приведенных выше случаях были выбраны кислоты, обладающие насколько возможно различной природой, так что очевидна неправильность

рассуждения, основанного на упомянутых опытах. Но подобное рассуждение, к сожалению, является обычным и не встречает возражений, когда идет речь о кислотах, для которых обыденный химический опыт не дает возможности судить об их относительной силе. Так, среди учащих почти неизменно установилось мнение, что серная кислота сильнее соляной, так как она вытесняет последнюю из ее солей. Несомненно, это действительно так и происходит, если выпаривается раствор хлористой соли и серной кислоты вполне или почти досуха. Но, понятно, в этом случае соляная кислота вытесняется в виде паров и поэтому не может принять участия в обратной реакции. Соляная кислота вытесняется не потому, что она слабее серной, а потому, что она более летуча.

Этих примеров достаточно, чтобы показать, что вытеснение одной кислоты из ее солей другой кислотой не может служить доказательством большей силы последней; для этого обе кислоты должны конкурировать друг с другом при условиях, одинаково благоприятствующих обеим. Надлежащие условия получаются, когда реагирующие системы образуют только одну фазу, именно раствор. Лишь только один из компонентов реагирующей смеси удаляется в виде газа, нерастворимого твердого или жидкого вещества, то для системы фаз, не содержащей этого вещества в виде одного из своих компонентов, создается благоприятное условие за счет других систем.

В виду этого, чтобы сравнить относительную силу соляной и серной кислот, лучше всего взять растворимую сернокислую соль и добавить к ней эквивалент соляной кислоты; при этом нужно выбрать такое основание, чтобы образующееся хлористое соединение также было растворимо. Так как все соли, в которые основанием входит калий или натрий, растворимы, то вообще выбирают калиевую или натриевую соль и к ее водному раствору добавляют конкурирующую кислоту. Так, можно смешать эквивалентные растворы соляной кислоты и сернонатриевой соли и исследовать состав образующегося раствора; тогда мы узнаем, в какой пропорции основание распределяется между обеими кислотами, причем предполагается, что более сильная кислота получает большую долю основания. При этом для определения состава раствора необходимо воспользоваться физическим методом, так как при применении химического метода может нарушиться равновесие. Действительную наличие равновесия можно установить на основании следующего факта: раствор во всех отношениях обладает в точности одинаковыми свойствами независимо от того, было ли первоначально основание соединено с серной или соляной кислотой, как это сейчас же будет показано на числовом примере. Для этой цели можно применить два способа: термохимический метод Томсена (Thomson) и объемный метод Оствальда.

Когда грамм-молекула серной кислоты в довольно разбавленном растворе (около $\frac{1}{4}$ нормального) нейтрализуется эквивалентным количеством едкого натра такой же концентрации, то наблюдается выделение 31 380 калорий. При нейтрализации того же самого количества едкого натра соляной кислотой происходит выделение 27 480 cal. Если прибавление соляной кислоты к раствору сернокислого натрия не вызывает никакого химического изменения, то мы не можем ожидать также никакого термического эффекта. С другой стороны, если бы вся серная кислота

была вытеснена из соединения с натрием, то мы могли бы ожидать поглощения $31\,380 \text{ cal.} - 27\,480 \text{ cal.} = 3\,900 \text{ cal.}$ Томсен наблюдал на самом деле поглощение $3\,360 \text{ cal.}$ на грамм-молекулу. Это может служить указанием на то, что большую часть основания получила соляная кислота, и при этом было вытеснено эквивалентное количество серной кислоты из соединения ее с натрием. Если принять, что поглощение тепла прямо пропорционально химической реакции, то количество сернокислой соли, превращенной в хлористую, будет $3\,360 : 3\,900 = 0.86$. Однако, это вычисление неточно, ибо освобождающаяся серная кислота реагирует с остающимся нейтральным сернокислым натрием и образует некоторое количество кислой сернонатриевой соли; образование последней сопровождается поглощением теплоты, так что наблюдаемое общее поглощение теплоты слишком велико. Специальные исследования показывают, что поправка, которую следует ввести для исключения эффекта этой второй реакции, равна 760 cal. ; таким образом, поглощение теплоты, обусловливаемое вытеснением серной кислоты соляной кислотой, составляет $3\,360 - 760 = 2\,600 \text{ cal.}$ Поэтому количество вытесненной серной кислоты равно $26 : 39$, или двум третям. Итак, когда эквивалентные количества серной и соляной кислоты конкурируют из-за данного количества основания, достаточного для нейтрализации лишь одной из них, то соляная кислота получает две трети основания, а серная одну треть. Обратный опыт—прибавление серной кислоты к раствору хлористого натрия—показал, что окончательное распределение основания между кислотами таково же, как в разобранный выше случае, поскольку можно судить на основании теплового эффекта. Так как соляная кислота всегда получает большую часть основания, то мы приходим к заключению, что она более сильная кислота, по крайней мере, в водном растворе.

Томсен, работая таким образом, составил таблицу жадностей различных кислот; при помощи этой таблицы сразу можно сказать, как распределится основание между любыми двумя из них, если все три вещества имеются в эквивалентных количествах. Вот таблица жадностей некоторых наиболее общеупотребительных кислот.

Кислота	Жадность
Азотная	100
Соляная	100
Серная	49
Щавелевая	24
Ортофосфорная	13
Монохлороуксусная	9
Винная	5
Уксусная	3

Чтобы найти по этой таблице отношение распределения, мы поступаем так. Возьмем серную и хлороуксусную кислоты, жадности которых равны соответственно 49 и 9. Если основание и эти кислоты имеются в эквивалентных количествах, то основание распределится между кислотами

в отношении их жадностей, т.-е. серная кислота получит $\frac{49}{58}$, а хлороуксусная $\frac{9}{58}$.

Объемный метод Оствальда основан на подобном же принципе. По этому методу вместо изменения теплоты измеряют изменения объема, которыми сопровождаются химические реакции. Применявшиеся Оствальдом вещества брались в водных растворах такой концентрации, что один килограмм раствора заключал 1 грамм-эквивалент кислоты, соли или основания. Тщательно определялись удельные объемы этих растворов, так что можно было установить изменение объема, вызванное химической реакцией. Так, объем раствора одного килограмма едкого кали был найден равным 950 668 куб. см, а объем раствора азотной кислоты—966 623 куб. см. Если бы при смешении этих растворов не произошло изменения объема, то общий объем был бы равен 1917 291 куб. см. Но при их смешении объем оказался равным 1937 338 куб. см. Таким образом, нейтрализация кислоты и основания сопровождается расширением в 20 047 куб. см. Подобным же изменением объема сопровождаются и другие химические реакции, и о ходе данной реакции можно судить на основании изменения объема. Объем раствора азотно-медной соли был равен 3 847.4 куб. см, а объем эквивалентного раствора серномедной соли—3 840.3 куб. см. Растворы азотной и серной кислоты имели соответственно объемы 1 933.2 и 1 936.8. Если бы при смешении раствора серномедной соли с раствором азотной кислоты не происходило реакции, то общий объем был бы $3\,840.3 + 1\,933.2 = 5\,773.5$; если бы произошло полное превращение в азотномедную соль и серную кислоту, то общий объем был бы $3\,847.4 + 1\,936.8 = 5\,784.2$. Действительный объем, найденный при смешении растворов азотномедной соли и серной кислоты, был 5 780.8, а при смешении растворов серномедной соли и азотной кислоты—5 781.3. Эти два объема практически тождественны, и мы можем взять среднюю величину 5 781.0. Таким образом мы имеем следующие числа:

	Вся серноокислая медь	Действительный объем	Отсутствие серноокислой меди
	5 773.5	5 781.0	5 784.2
Разность		7.5	3.2

Действительное равновесие очевидно ближе к той системе, которая совершенно не содержит меди в виде серноокислой соли, чем к системе, содержащей всю медь в виде этой соли; если допустить прямую пропорциональность, то основание распределяется между азотной и серной кислотами в отношении 7.5:3.2, или азотная кислота получает 70% основания, оставив серной кислоте 30%. Этот результат не вполне точен, так как следует сделать поправку на незначительные изменения объема вследствие действия соответствующих кислот на их нейтральные соли. Введя эту поправку, мы увидим, что азотная кислота получает 60% основания, а серная кислота 40%.

Из подобных данных можно составить таблицу жадностей различных кислот. Сравнение с жадностями, полученными Томсеном при помощи термохимических исследований, показывает, что оба метода дают согласные друг с другом результаты, по крайней мере, для относительного порядка кислот. Абсолютные числа жадностей значительно отличаются во многих случаях, но следует помнить, что термохимические измерения

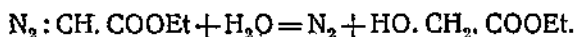
в общем менее точны, чем объемные измерения, и, следовательно, полученные из них числа менее достоверны.

В специальных случаях распределение основания между двумя кислотами можно изучить, пользуясь другими физическими свойствами, кроме упомянутых. Например, измерения показателя преломления растворов, а также определения вращательной способности, когда исследуются оптически активные вещества, часто приводят к удовлетворительным результатам. Относящийся сюда принцип тождествен с только что описанным, причем лишь в деталях наблюдается некоторая разница.

Для определения относительной силы кислот можно пользоваться еще методом, который в принципе отличается от метода распределения основания между конкурирующими кислотами; этот метод состоит в определении ускоряющего влияния различных кислот на данную химическую реакцию. Например, давно известно, что инверсия тростникового сахара происходит гораздо быстрее в присутствии сравнительно сильной кислоты, каковы серная или соляная, чем в присутствии эквивалентного количества сравнительно слабой кислоты, например, уксусной кислоты. Таким образом, сильные минеральные кислоты оказывают большее ускоряющее влияние, чем слабые органические кислоты; поэтому мы естественно приходим к заключению, что точное определение относительной ускоряющей способности различных кислот может дать нам представление об их относительной силе. Очевидно, нет непосредственной связи между этим и предыдущим методом относительного вытеснения, но, как будет показано ниже, все же существует некоторое соотношение, и полученные результаты в общем хорошо согласуются друг с другом.

Метод инверсии сахара, примененный Оствальдом, выполнялся следующим образом. Смешивались нормальные растворы различных кислот с равным объемом 25% сахарного раствора, и смесь помещалась в термостат с постоянной температурой в 25°. От времени до времени измерялось вращение каждого раствора, и по формуле, данной на стр. 275, вычислялась константа скорости. Порядок этих констант скорости служит мерою ускоряющей силы кислот и, по нашему предположению, мерою их относительной силы.

Для исследования ускоряющей силы кислот с успехом применяется также другая реакция—каталитическое разложение метилоуксусного эфира (ср. стр. 276). Оствальд смешивал 10 куб. см нормальной кислоты с 1 куб. см эфира и разбавлял смесь до 15 куб. см. Затем этот раствор помещался в термостат при 26°, и в соответственные промежутки времени его состав подвергался исследованию указанным выше способом. Вычисление константы скорости при помощи обычной формулы мономолекулярной реакции дало искомую меру ускоряющей силы. Для этой же цели можно пользоваться одной очень чувствительной реакцией—каталитическим разложением диазоуксусного эфира при действии кислот по уравнению



Эта реакция в чистой воде идет вообще с трудом, но в присутствии даже слабых кислот в чрезвычайно сильно разбавленном растворе она

значительно ускоряется; ход ее легко проследить, измеряя объем выделяющегося азота.

Ниже приводится сравнительная таблица результатов, полученных различными методами, причем ради удобства сравнения для соляной кислоты в каждом случае взята величина, равная 100.

Кислота	Жадность	Константы скорости	
		Инверсия сахара	Разложение эфира
Соляная	100	100	100
Азотная	100	100	91.5
Серная	49	53	54.7
Щавелевая	24	18.6	17.4
Ортофосфорная	13	6.2	...
Монохлороуксусная	9	4.8	4.3
Винная	5	...	2.3
Уксусная	3	0.4	0.35

Из таблицы сразу видно, что кислоты во всех случаях расположены в одинаковом порядке друг относительно друга; особенно бросается в глаза то, что числа, выражающие ускоряющую силу кислот, близко сходны друг с другом, хотя ускоряющее действие определено на совершенно различных химических реакциях. Числа жадности значительно отличаются от других чисел, но нельзя отрицать общий параллелизм результатов, и в силу этого мы вправе применять метод ускорения для измерения относительной силы кислот, хотя его теоретическая правильность не очевидна.

Аррениус установил, что, если расположить кислоты в порядке их относительной силы, то они расположатся также в порядке электропроводности их эквивалентных растворов. Это можно видеть в следующей таблице, первый столбец которой содержит среднюю величину констант скорости инверсии сахара и каталитического разложения метилово-уксусного эфира, а второй столбец — среднюю величину электропроводности эквивалентных растворов; при этом все значения отнесены к величине соляной кислоты, равной 100.

Кислота	Константы скорости	Электропроводность
Соляная	100	100
Азотная	96	99.6
Серная	54	65.1
Щавелевая	18	19.7
Ортофосфорная	6.2	7.3
Монохлороуксусная	4.5	4.9
Винная	2.3	2.3
Уксусная	0.4	0.4

Мы имеем несомненный параллелизм, ибо числовые величины в обоих столбцах большею частью практически совпадают.

С первого взгляда кажется трудным связать электропроводность кислоты с ее силой, т. е. с ее химической активностью постольку, поскольку она проявляет свойства кислоты; но теория электролитической диссоциации Аррениуса дает нам ключ к пониманию природы этой связи. Все кислоты в водном растворе обладают известными присущими им свойствами, которые мы определяем как кислотные свойства. Так, они нейтрализуют основания, меняют цвет некоторых индикаторов, имеют

кислый вкус и т. д. Поэтому мы предполагаем, что они обладают некоторым общим компонентом, присутствием которого можно объяснить эти общие свойства. На вопрос о том, что общего у водных растворов различных кислот, мы можем ответить — „водород-ион“, если примем гипотезу электролитической диссоциации. Предположим, что особые свойства кислот обуславливаются водород-ионом. Как мы должны объяснить в таком случае различные силы кислот? Очевидно, мы должны принять, что различные кислоты в эквивалентных растворах дают различные количества водород-ионов. Та кислота, которая в нормальном растворе дает больше водород-ионов, будет более сильной кислотой, так что по этой гипотезе степень ионизации кислоты представляет меру ее силы. Но если мы сравним эквивалентные растворы различных кислот при одинаковых условиях, то электропроводность окажется приблизительно пропорциональной степени ионизации растворенного вещества. Это обуславливается тем фактом, что скорость водород-иона гораздо больше скорости всякого отрицательного иона, с которым он может быть соединен. Следовательно, электропроводность раствора всякой кислоты зависит, главным образом, от содержащихся в нем водород-ионов; поэтому, если мы сравним электропроводности растворов различных кислот, то полученные величины будут приблизительно пропорциональны относительным количествам водород-ионов в данных растворах и, следовательно, относительным силам кислот. Так как очень легко измерить электропроводность растворов, то этот метод определения относительной силы кислот практически вытеснил другие методы, в особенности в случае более слабых органических кислот. Для них можно вычислить константу диссоциации по формуле, данной на стр. 243; эта константа принята вообще за меру их силы, и на этом основании ее иногда называют константой сродства кислот.

Следует помнить, что теоретическая формула диссоциации применима лишь к полуюлектролитам, а сильные, в значительной степени диссоциированные минеральные кислоты дают константы лишь при вычислении по видоизмененным эмпирическим формулам Рудольфи и Вант-Гоффа. Этими эмпирическими константами можно пользоваться в качестве „констант сродства“ для сильных кислот, так как они, подобно истинным константам диссоциации, дают меру относительной диссоциации независимо от разбавления; но так как физическое значение этих констант сомнительно и, кроме того, степень их постоянства не очень велика для сильно диссоциированных кислот, то они пока не вошли во всеобщее употребление.

Так как степень ионизации не может быть выше 100%, то мы имеем естественный предел для силы кислот. Предел достигается при умеренных разбавлениях для некоторых одноосновных кислот, которые поэтому являются наиболее сильными кислотами, какие могут встречаться в водном растворе. Таковы между обыкновенными неорганическими кислотами соляная, бромистоводородная, йодистоводородная, азотная и хлорноватая кислоты; между органическими кислотами мы имеем алкилосерные кислоты, как, например, этилосерная кислота, и сульфоновые кислоты, как бензолсульфоновая кислота или этансульфоновая кислота. Все эти одноосновные кислоты сильнее двуосновных, из которых наиболее сильной является

серная кислота. Жирные кислоты, как, например, уксусная, гораздо слабее их.

Следует отметить,⁹ что при больших разбавлениях разница в силе кислот начинает исчезать. При бесконечном разбавлении все кислоты одинаково диссоциированы, так что ни одна из них не дает больше водородных ионов, чем всякая другая, и, следовательно, при таких условиях все кислоты будут иметь одинаковую силу. Как было уже указано, нельзя подтвердить это на опыте, но необходимо помнить, что, в общем, разница в силе кислот более выражена в сравнительно концентрированных растворах, чем в очень разбавленных. Так, для уксусной кислоты и ее хлорозамещенных продуктов мы имеем следующие числа, представляющие степень диссоциации в процентах или количестве водорода, находящегося в виде водород-иона, т.-е. в активном состоянии.

Кислота	Разбавление = 32 литра	128 литров	512 литров
Уксусная	2.4	4.7	9.1
Монохлоруксусная	20	35	57
Дихлоруксусная	70	88	98
Трихлоруксусная	90	95	99

При разбавлении в 32 литрах трихлоруксусная кислота содержит в 37 раз больше водородных ионов, чем эквивалентный раствор уксусной кислоты; при разбавлении в 512 она содержит лишь в 11 раз больше водородных ионов. Правда, между разбавлениями 32 и 512 уксусная кислота приобретает в абсолютных числах лишь 6.7%, а трихлоруксусная — 9%, но это обуславливается большой разницей в силе данных кислот; легко видеть, что относительное приращение для уксусной кислоты больше, чем для трихлоруксусной, и это становится все яснее и яснее по мере дальнейшего разбавления. В случае других кислот, которые по силе ближе друг к другу, уравнивание силы по мере разбавления гораздо более очевидно даже в абсолютных числах. От 32 до 512 литров трихлоруксусная кислота приобретает лишь 9%, дихлоруксусная — 28%, а монохлоруксусная — 37%. При 32 литрах трихлоруксусная кислота приблизительно на 20% сильнее дихлоруксусной; при 512 литрах их силы почти одинаковы.

Теперь остается показать связь между степенью ионизации двух кислот и распределением данного количества основания между ними, когда они конкурируют из-за него в одном и том же растворе. Допустим, что кислоты HA и HA' , и основание $NaOH$ растворены в воде так, что в v литрах смешанного раствора содержится 1 грамм-молекула каждого из этих веществ. Ради простоты вычисления мы должны предположить также, что данные кислоты являются слабыми и подчиняются закону разбавления Оствальда (стр. 243), и что степень их ионизации при рассматриваемом разбавлении очень мала, а степень ионизации полученных натриевых солей одинакова, что приблизительно и верно. Пусть x представляет количество кислоты HA , нейтрализованное едким натром; в таком случае нейтрализованное количество кислоты HA' будет $1 - x$, ибо общее количество едкого натра равно 1. Если h представляет количество водородных ионов в растворе, а d — общую степень ионизации обеих натриевых со-

лей, то мы будем иметь следующие количества различных веществ, находящиеся в равновесии друг с другом:

NaA	x , причем $(1-d)x$ неионизировано.
NaA'	$(1-x)$, причем $(1-d)(1-x)$ неионизировано.
HA	$(1-x)$, причем практически все неионизировано.
HA'	x , причем практически все неионизировано.
H-ион	h , очень малое количество, полученное из HA и HA'.
Na-ион	$d(x+1-x)=d$, полученное из NaA и NaA'.
A-ион	dx , полученное почти целиком из NaA.
A'-ион	$d(1-x)$, полученное почти всецело из NaA'.

Для того, чтобы между неионизированным количеством HA и ионами H и A могло существовать равновесие, должны быть соблюдены требования закона разбавления Оствальда, и мы должны иметь

$$\frac{(\text{H-ион}) + (\text{A-ион})}{(\text{неионизирован. HA}) v} = k.$$

Подставив величины, данные в вышеприведенной таблице, получим

$$\frac{hdx}{(1-x)v} = k.$$

Подобным же образом для кислоты HA' получим

$$\frac{hd(1-x)}{xv} = k'.$$

Разделив первое из этих уравнений на второе, мы будем иметь

$$\frac{x^2}{(1-x)^2} = \frac{k}{k'}, \text{ или } \frac{x}{1-x} = \sqrt{\frac{k}{k'}}.$$

т.е. отношение жадностей двух кислот равно корню квадратному из отношения констант их диссоциации, если выполнены все упомянутые выше условия.

Мы можем получить прямое соотношение между жадностями и степенью ионизации при данном разбавлении, приняв во внимание формулы разбавления чистых растворов кислот. Пусть степень ионизации кислот HA и HA' при разбавлении v будет соответственно равно m и m' . Тогда мы будем иметь

$$\frac{m^2}{(1-m)v} = k, \text{ и } \frac{m'^2}{(1-m')v} = k'.$$

Так как по нашему предположению степень ионизации данных кислот очень мала, то $1-m$ и $1-m'$ становятся почти равными 1, и, вследствие этого, разделив первое уравнение на второе, мы получим приблизительно

$$\frac{m^2}{m'^2} = \frac{k}{k'}.$$

Но мы нашли выше

$$\frac{x^2}{(1-x)^2} = \frac{k}{k'}$$

а потому

$$\frac{x}{1-x} = \frac{m}{m'}$$

Это значит: отношение, в котором основание распределяется при указанных условиях между двумя кислотами, практически равно отношению степеней ионизации отдельных кислот при одинаковой концентрации, или, другими словами, оно практически равно отношению электропроводностей кислот при сходных условиях разбавления. Таким образом, теория диссоциации Аррениуса дает нам удовлетворительное объяснение связи между различными методами измерения силы кислот; при этом основным положением является следующее: активность кислот, как таковых, обусловливается всецело присутствием водородного иона, причем различные кислоты отличаются друг от друга лишь по количеству водородных ионов, образующихся при растворении эквивалентных количеств в данном объеме воды. Кислый вкус, действие на индикаторы, ускоряющее влияние на инверсию сахара и т. д. приписываются водородному иону, и интенсивность этих свойств возрастает с увеличением количества водородных ионов. Надо, впрочем, иметь в виду, что в случае сильных кислот недиссоциированные молекулы, повидимому, также оказывают ускоряющее каталитическое действие.

Для измерения относительной силы оснований применяются методы, во всех отношениях сходные с методами, применяемыми к кислотам. Были исследованы распределения кислоты между двумя конкурирующими основаниями, ускоряющее действие различных оснований на известные химические реакции и электропроводность эквивалентных растворов оснований, и оказалось, что все методы ведут к согласным результатам.

На вопрос, что является общим для растворов всех оснований, теория электролитической диссоциации дает ответ — „гидроксил-ион“. Подобно тому, как существенные свойства кислот эта теория приписывает водородному иону, существенные свойства щелочей она объясняет гидроксильным ионом. Последним обуславливается щелочной вкус, действие на индикаторы и способность нейтрализовать кислоты. Основания отличаются друг от друга по своей силе сообразно с относительным количеством гидроксильных ионов, получающихся из эквивалентных растворов: сильнее то основание, которое дает наибольшую концентрацию гидроксильных ионов.

Электропроводность эквивалентных растворов растворимых оснований дает нам возможность судить об их относительной силе; но если мы рассмотрим таблицу скоростей ионов на стр. 232, то увидим, что величина электропроводности не является такой прямой мерой силы оснований, как мы это имеем для кислот, ибо скорость гидроксильного иона не превышает скоростей положительных ионов в той степени, в какой скорость водородного иона превышает скорости отрицательных ионов.

Поэтому полная электропроводность основания обуславливается гидроксильными ионами в меньшей степени, чем электропроводность кислоты — водородными ионами. Однако, — степень ионизации, вычисленная по электропроводности обычным способом (стр. 241), дает точную меру силы оснований в эквивалентных растворах; константы диссоциации оснований имеют в этом отношении то же значение, что и константы диссоциации кислот, причем основание с большей константой является более сильным.

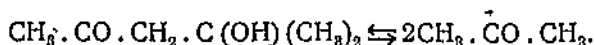
Прямой метод измерения скорости реакций, применяемый для определения силы оснований, состоит в определении скорости, с которой они омыляют метило-уксусный эфир (ср. стр. 277). Омыление, повидимому, вызывается гидроксильными ионами, и эквивалентные растворы различных оснований дают константы скоростей (по крайней мере в начале омыления), пропорциональные количеству гидроксильных ионов в данном растворе, т.е. пропорциональные силе оснований. Следующие числа были получены в $\frac{1}{40}$ нормальном растворе различных оснований, причем величина константы для гидрата окиси лития принята равной 100:

Гидрат окиси лития	100
„ „ натрия	98
„ „ калия	98
„ „ таллия	89
„ „ тетраэтил-аммония	75
„ „ триэтил-аммония	14
„ „ диэтил-аммония	16
„ „ этил-аммония	12
„ „ аммония	2

Сильные щелочи — едкий литий, едкий натр и едкое кали практически достигли предела силы, ибо их ионизация при умеренных разбавлениях почти полная. Гидраты окисей щелочноземельных металлов одинаково сильны, как показывают исследования. Аммиак, или гидрат окиси аммония, как он отчасти существует в растворе, представляет собой сравнительно слабое основание, имеющее почти такое же отношение к сильным щелочам, как слабые органические кислоты к сильным минеральным кислотам. Все гидраты алкилзамещенных производных аммония являются более сильными основаниями, чем гидрат окиси аммония, причем тетраалкильные гидраты окисей по своей силе весьма сходны с едкими щелочами, как это явствует на опыте из их общих химических свойств.

Метод ускорения, при помощи которого можно определить относительную силу оснований, состоит в исследовании превращения алкалоида гиосциаммина в изомерный алкалоид атропин; этот процесс можно проследить с помощью поляриметра. Величина ускорения здесь, повидимому, пропорциональна концентрации гидроксильных ионов в растворе, но этот метод не может дать большой точности вследствие вторичного разложения атропина, которое мешает вычислению константы скорости. Найдено, что основания — гидраты окисей калия, натрия и тетраметил-аммония оказывают приблизительно одинаковое ускоряющее влияние, что согласуется с результатами метода омыления.

Другой метод ускорения основан на изменении объема, наблюдаемом при превращении диацетонового спирта в ацетон по уравнению



Эта мономолекулярная реакция происходит в водном растворе со скоростью, приблизительно пропорциональной концентрации гидроксильных ионов в растворе; ход ее можно проследить, наблюдая от времени до времени увеличение объема в dilatометре (стр. 96).

Другие методы, применимые к очень слабым кислотам и основаниям, будут рассмотрены в главе XXVIII.

Статьи Оствальда о константах сродства органических кислот паходятся в *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 3, стр. 170, 241, 369 (1889).

ГЛАВА ДВАДЦАТЬ СЕДЬМАЯ.

РАВНОВЕСИЕ МЕЖДУ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ.

В главе об обратимых реакциях мы видели, что когда возрастает активная масса одного или нескольких продуктов диссоциации, то степень диссоциации уменьшается (стр. 270). Это правило является особенно важным, когда мы имеем дело с растворами солей, кислот и оснований, т.-е. веществ, электролитически диссоциированных, и притом в весьма неодинаковой степени. В случае диссоциации газов мы обыкновенно можем добавить один из продуктов диссоциации, не добавляя при этом ничего другого. В случае растворенных электролитов этого сделать нельзя, ибо характер диссоциации таков, что раствор всегда должен оставаться электрически нейтральным, хотя продукты диссоциации несут на себе электрические заряды. Поэтому, если к электролитически диссоциированному веществу добавить один из продуктов диссоциации, то мы должны добавить одновременно электрически эквивалентное количество противоположно заряженных ионов. Так, к раствору уксусной кислоты мы можем добавить водородный ион лишь путем добавления кислоты, например, соляной, которая дает не только водород-ион, но и хлор-ион. Равным образом, если мы желаем увеличить количество ацет-иона в данном объеме, то это можно выполнить, добавив к данному раствору какой-либо уксуснокислой соли, которая одновременно дает ион металла и ацет-ион. Несмотря на это усложнение, уравнение равновесия для уксусной кислоты остается все-таки прежним: активная масса $H^+ \times$ акт. масса $C_2H_3O'_2 = \text{const} \times$ акт. масса недиссоц. $C_2H_4O_2$, независимо от того, прибавлено или нет небольшое количество другого иона. Таким образом, если увеличить активную массу либо водородного-иона, либо ацет-иона, то увеличится и активная масса неионизированной уксусной кислоты, т.-е. уменьшится степень ионизации.

Как было уже указано, влияние на степень ионизации сказывается сильнее в том случае, когда рассматриваемое вещество лишь слабо ионизировано. Уксусная кислота же, даже в умеренно разбавленном растворе, лишь слабо ионизирована, так что прибавление эквивалентного количества сильно ионизированной кислоты, например, соляной, понижает ионизацию уксусной кислоты практически до нуля. Предположим, например, что при данном разбавлении соляная кислота в пятьдесят раз более ионизирована, чем уксусная; прибавление эквивалентного количества соляной кислоты уменьшит количество ацет-ионов практически до одной пятидесятой первоначальной величины, ибо при этом увеличится коли-

чество водородных ионов приблизительно в пятьдесят раз; произведение же активных масс ионов должно остаться практически постоянным, так как активная масса неионизированной уксусной кислоты претерпевает изменение лишь вследствие уменьшения ионизации. Таким образом, степень ионизации понижается почти до одной пятидесятой ее первоначальной величины. Подобное же уменьшение произойдет, если к раствору уксусной кислоты добавить эквивалентное количество какой-либо ее щелочной соли. Хотя сама уксусная кислота слабо ионизирована, но соли ее так же сильно ионизированы, как соли сильных кислот; в результате количество ацет-ионов сильно повышается, а количество водородных ионов соответственно уменьшается. Это понижение ионизации слабых кислот при прибавлении их нейтральных солей к раствору имеет большое практическое значение, так как, благодаря этому, сильно понижается количество образующихся из них водородных ионов, а следовательно, и их кислотная активность (гл. XXVI).

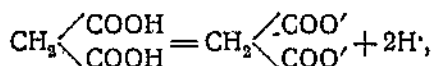
Прибавление к сильной кислоте эквивалентного или большого количества какой-либо ее средней соли оказывает очень мало влияния на ее кислотную активность, если последнюю измерять количеством образующихся из данной кислоты ионов водорода. Это обуславливается тем обстоятельством, что и кислота и соль почти нацело ионизированы. Например, если мы добавим эквивалент хлористого натрия к раствору соляной кислоты, то мы удвоим приблизительно количество хлор-ионов. Однако, соляная кислота настолько сильно диссоциирована, что для восстановления условий равновесия требуется весьма малое уменьшение количества ионов водорода, и, следовательно, активность кислоты мало меняется.

Все, что справедливо для кислот, справедливо также и для оснований, сила которых измеряется количеством образующихся из них гидроксильных ионов. Если к слабо ионизированному раствору гидрата окиси аммония добавить хлористый аммоний, который сильно ионизирован, то мы значительно увеличим количество ионов аммония и уменьшим в соответствующей мере количество ионов гидроксила, необходимое для равновесия. Следовательно, гидрат окиси аммония в присутствии аммониевых солей в растворе теряет большую часть своей активности. На сильные основания, например, гидрат окиси калия, мало влияет прибавление нейтральной соли, содержащей одноименный ион металла: хотя относительное изменение недиссоциированной части может быть велико, но это изменение оказывает очень мало влияния на ионизированную часть и таким образом, ведет лишь к слабому уменьшению концентрации гидроксильных ионов.

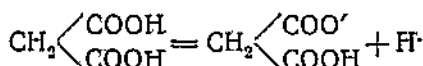
При прибавлении нейтральных солей к двусосновой кислоте, типа серной, наблюдается гораздо более сложное явление, чем при прибавлении нейтральных солей к одноосновным кислотам. Это обуславливается преимущественно образованием кислых солей, которые диссоциируют преимущественно как соли, а не как кислоты. Так, если к раствору серной кислоты, которую можно рассматривать, как сернокислую соль водорода, прибавить эквивалентное количество сернонатриевой соли, то некоторое количество обеих первоначальных солей останется в растворе; но образуется также промежуточная кислая сернонатриевая соль NaHSO_4 . Сернокислый натрий диссоциирует сильно на ионы Na^+ и SO_4^{--} ; серная кислота

диссоциирует на H^+ и $SO_4^{''}$, но образует также ион HSO_4' ; наконец, кислая сернонатриевая соль диссоциирует, главным образом, на Na^+ и HSO_4' . Поэтому в растворе имеются три неионизированных вещества, именно H_2SO_4 , Na_2SO_4 , $NaHSO_4$, и по крайней мере четыре вида ионов, именно, Na^+ , H^+ , HSO_4' и $SO_4^{''}$, так что равновесие является несколько сложным.

В связи с этим можно установить, что двуосновные кислоты по большей части диссоциируют в растворе на водородный-ион и остаток молекулы, причем второй замещаемый атом водорода не отщепляется в виде иона, пока не отделится большая часть первого атома. Так, серная кислота в довольно концентрированном растворе, по всей вероятности, содержит сравнительно мало ионов $SO_4^{''}$, так как диссоциация происходит, главным образом, на H^+ и HSO_4' . Однако, при больших разбавлениях ион $SO_4^{''}$ образуется в большом количестве, вероятно, вследствие расщепления одновалентного иона HSO_4' на H^+ и $SO_4^{''}$. Вследствие этого слабые двуосновные кислоты дают константу диссоциации точно такого же характера, как константа диссоциации одноосновных кислот, причем для вывода можно пользоваться формулой, допускающей, что ионизация происходит только на два иона. Так, малоновая кислота диссоциирует первоначально не по уравнению



а согласно уравнению



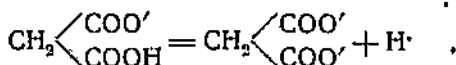
Поэтому здесь равновесие точно такого же типа, как равновесие диссоциации уксусной кислоты, и оно подчиняется такому же закону.

Это видно из следующей таблицы, в которой приведена константа диссоциации малоновой кислоты (ср. стр. 244):

v	$100m$	$100k$
16	14.85	0.159
32	20.20	0.159
64	27.15	0.158
128	35.9	0.157
256	46.4	0.157
512	58.6	0.162
1024	70.8	0.168

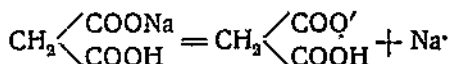
Постоянство выражения $100k = \frac{100m^2}{(1-m)v}$ в последнем столбце указывает, что первоначально диссоциация происходит на два иона, а не на три; в последнем случае постоянным было бы выражение $\frac{m^3}{(1-m)v^2}$. Следует заметить, что после того, как 50% водорода отщепляется в виде иона, константа начинает немного увеличиваться. Это увеличение, вероятно,

указывает на то, что начинает отщепляться второй атом водорода, т.е. становится заметной реакция



Условия, при которых именно начинается эта вторая реакция, весьма сильно меняются для различных кислот. Многие кислоты показывают вторичную реакцию, когда первоначальная реакция завершится приблизительно в размере 50%; но некоторые кислоты, например, малеиновая, дают хорошую константу еще до 90% первоначальной диссоциации.

В случае кислых солей сравнительно слабых многоосновных кислот можно сказать, что первоначальная диссоциация происходит почти всегда на ион металла и остаток молекулы; ионы водорода не появляются, пока эта первоначальная диссоциация не подвинется значительно вперед, хотя ион водорода может получиться из самой кислоты, образующейся благодаря действию воды. Например, кислая малоновонатриевая соль сначала диссоциирует по уравнению



и кислый характер раствора, судя по методам, описанным в предыдущих главах, выражен весьма слабо.

Вообще, если смешать два электролитических раствора, то нельзя вычислить электропроводности смешанного раствора из электропроводности компонентов при помощи формулы смешения¹⁾, ибо каждое растворенное вещество влияет на диссоциацию другого и таким образом меняет число ионов,—переносчиков электричества. Однако, применяя закон действия масс к электролитическому равновесию, мы устанавливаем, что должны существовать некоторые растворы, которые можно смешать без изменения количества или природы ионов и, следовательно, без изменения средней электропроводности. Такие растворы называются изогидричными. Исследуем сперва условие изогидричности в случае двух электролитов, образующих общий ион, скажем, HA и HA' , каждый из которых подчиняется закону разбавления Оствальда. Пусть разбавления двух изогидричных растворов будут v и v' соответственно, и степени их ионизации m и m' . Для кислоты HA мы имеем уравнение равновесия

$$\frac{m^2}{(1-m)v} = k$$

а для кислоты HA' — соответствующее уравнение

$$\frac{m'^2}{(1-m')v'} = k'.$$

¹⁾ Если два вещества после смешения сохраняют удельные величины некоторого их свойства без изменения, то такую величину того же самого свойства для смеси можно вычислить при помощи формулы смешения $\frac{aA + bB}{a + b}$, где a и b представляют относительные части компонентов, а A и B — удельные величины свойства компонентов.

Если теперь смешать эти изогидричные растворы, то объем будет равен $v + v'$, а количество ионов водорода будет $m + m'$. При новых условиях для кислоты HA мы будем иметь уравнение равновесия

$$\frac{(m + m')m}{(1 - m)(v + v')} = k$$

Разделив это уравнение на первое, получим

$$\frac{(m + m')v}{(v + v')m} = 1 \quad \text{или} \quad \frac{m + m'}{m} = \frac{v + v'}{v}$$

отсюда

$$\frac{m'}{m} = \frac{v'}{v}$$

или

$$\frac{m}{v} = \frac{m'}{v'}$$

В этой формуле $\frac{m}{v}$ есть концентрация ионов водорода в кислоте HA , а $\frac{m'}{v'}$ — концентрация ионов водорода в изогидричном растворе кислоты HA , и эти две концентрации оказываются равными. Следовательно, мы можем сказать, что растворы электролитов, содержащие общий ион, изогидричны, когда концентрация общего иона одинакова в различных растворах.

Для целей вычисления часто удобно представлять себе, что смешанный на самом деле раствор разделен на составляющие его изогидричные растворы, которые потом можно смешать мысленно без всякого изменения ионизации данных электролитов. Например, можно представить себе раствор, содержащий эквивалентные количества уксусной кислоты и уксуснонатриевой соли, в прямоугольном сосуде с подвижной вертикальной перегородкой, через которую свободно может проходить вода, но не растворенные вещества. Пусть уксусная кислота находится по одну сторону перегородки, а уксуснонатриевая соль по другую сторону. Будем передвигать теперь перегородку, пока концентрация общего иона, ацет-иона, не будет одинакова в обеих частях. Так как уксуснонатриевая соль сильно ионизирована, то она должна содержать большую часть воды, чтобы концентрация ацет-иона могла быть так мала, как концентрация его, получающаяся из слабо ионизированной уксусной кислоты. Поэтому для достижения изогидричности положение перегородки должно соответствовать рисунку 53. Последний представляет горизонтальный разрез сосуда, причем жидкость поднимается до одинакового уровня с обеих сторон перегородки. Следует помнить, что увеличение концентрации раствора уксусной кислоты не вызывает одинакового увеличения концентрации ионов водорода или ацет-ионов: с уменьшением разбавления уменьшается также степень диссоциации, а вследствие этого и количество ионов, хотя в меньшей степени. Начинаящие склонны думать, что если

раствор одного электролита в десять раз более ионизирован, чем эквивалентный раствор другого, то стоит лишь сконцентрировать второй раствор до одной десятой его объема, чтобы концентрация ионов обоих растворов сделалась одинаковой. Вследствие уменьшения степени ионизации с уменьшением разбавления, требуется гораздо большее увеличение концентрации.

Если мы рассмотрим смесь двух солей, не имеющих общего иона, скажем, NaCl и KBr , то наша задача окажется гораздо более сложной. После смешения обеих солей мы будем иметь в растворе не только первоначальные вещества, т. е. неионизированные соли NaCl и KBr , и их ионы Na^+ , K^+ , Cl^- и Br^- , но и новые неионизированные вещества NaBr и KCl . Приготовим изогидричные растворы различных солей: сделаем NaCl изогидричным с NaBr , уравнив концентрацию ионов натрия в обоих растворах; затем сделаем KCl изогидричным с NaCl , получив одинаковую концентрацию ионов хлора в обоих растворах. Наконец, KBr можно сделать изогидричным с KCl , уравнив концентрации калий-ионов. После этого по два таких раствора, имеющих общий ион, можно смешать в любой пропорции без изменения диссоциации. Если мы пожелаем смешать все четыре раствора, то мы должны взять такие объемы растворов, чтобы произведения объемов противоположных пар были равны. Если a , b , c и d суть объемы изогидричных растворов NaCl , NaBr , KCl и KBr соответственно, и при этом

$$ad = bc,$$

то данные растворы можно смешать в этой пропорции без изменения ионизации. Для наглядного представления этого процесса будем пользоваться чертежом, как в случае смеси пары электролитов с общим ионом; в данном случае будем иметь рисунок 54, удовлетворяющий нашему условию.

Это условие можно доказать, предположив, что данные вещества подчиняются закону разбавления Оствальда. Допустим, что a , b , c и d суть объемы изогидричных растворов, при смешении которых не происходит изменения ионизации. Принимая концентрацию хлористого натрия за единицу, равновесие его перед смешением можно выразить формулой

$$\frac{\frac{m}{a} \cdot \frac{m}{a}}{1 - \frac{m}{a}} = \frac{m^2}{(1 - m)a} = k,$$

NaAc	HAc
------	-----

Рис. 53.

b NaBr	a NaCl
d KBr	c KCl

Рис. 54.

где m представляет степень диссоциаций. Смешаем теперь растворы. Количество ионов натрия увеличилось в отношении $a+b$ к a , так как к первоначальному a объемам NaCl прибавлено b объемов NaBr , и концентрация ионов натрия одинакова в обоих растворах. Но объем, в котором содержится это количество, теперь равен $a+b+c+d$, так что активная масса ионов натрия теперь равна $m \times \frac{a+b}{a} \times \frac{1}{a+b+c+d} = \frac{m(a+b)}{a(a+b+c+d)}$. Подобным же образом количество ионов хлора возрастает в отношении $a+c$ к a , и их активная масса составляет $\frac{m(a+c)}{a(a+b+c+d)}$. Неионизированная часть хлористого натрия остается та же, что и прежде, именно $1-m$. Поэтому для нового равновесия мы имеем уравнение

$$\frac{\frac{m(a+b)}{a(a+b+c+d)} \cdot \frac{m(a+c)}{a(a+b+c+d)}}{\frac{1-m}{a+b+c+d}} = k,$$

так как k равняется также $\frac{m^2}{(1-m)a}$, то отсюда

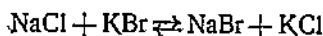
$$\frac{m^2(a+b)(a+c)}{(1-m)a^2(a+b+c+d)} = \frac{m^2}{(1-m)a}$$

$$\frac{(a+b)(a+c)}{a(a+b+c+d)} = 1$$

$$a^2 + ab + ac + bc = a^2 + ab + ac + ad, \\ bc = ad,$$

что и требовалось доказать.

Согласно закону Гульдберга и Вооге, для обратимой реакции



мы должны иметь при равновесии выражение

$$\frac{[\text{NaCl}] \times [\text{KBr}]}{[\text{NaBr}] \times [\text{KCl}]} = \text{constant}$$

где формулы в квадратных скобках представляют активные массы соответствующих веществ. В этой формуле не принимается во внимание электролитическая диссоциация различных солей, и она справедлива лишь при известных условиях диссоциации. Точная формула имеет вид

$$\frac{\{\text{дисс. NaCl}\} \times \{\text{дисс. KBr}\}}{\{\text{дисс. NaBr}\} \times \{\text{дисс. KCl}\}} = 1,$$

как это можно вывести из вышеуказанного соотношения $ad \rightleftharpoons bc$. Так как все растворы, к которым относятся эти буквы, изогидричны попарно, т.е. имеют одинаковую концентрацию ионов, то объемы a, b, c, d пропорциональны количествам ионов в различных растворах, т.е. диссоциированным частям солей, но не их общим количествам. Когда все вещества сильно ионизированы, закон Гульдберга и Вооге приводит приблизительно к тому же результату, как в том случае, когда принимается во внимание ионизация; то же самое справедливо и в том случае, когда из четырех веществ два ионизированы сильно. Но если одно или три вещества ионизированы слабо, то обыкновенно наблюдается большая разница между обоими способами вычисления равновесия, так как закон Гульдберга и Вооге уже неприменим даже приблизительно, за исключением специальных случаев.

В виде примера применения теории изогидричных растворов к равновесию четырех ионизированных веществ мы можем взять распределение основания между двумя кислотами, подчиняющимися закону разбавления Оствальда; при этом мы можем найти зависимость между отношением распределения и отношением констант диссоциации кислот. Допустим по-прежнему (стр. 301), что грамм-молекулярный вес каждого из веществ HA, HA' и $NaOH$ растворен в известном объеме воды; разделим мысленно полученный таким образом раствор на изогидричные растворы с одинаковой ионной концентрацией i . Таким образом мы получим рисунок 55.

b NaA x	a HA $1-x$
d NaA' $1-x$	c HA' x

Рис. 55.

Объемы обозначим опять через a, b, c, d . Следующая таблица содержит необходимые для вычисления данные, причем x обозначает количество вещества HA , нейтрализованное едким натром.

	HA	NaA	HA'	NaA'
Общее количество	$1-x$	x	x	$1-x$
Ионизированное количество	ia	ib	ic	id
Степень ионизации (m)	$\frac{ia}{1-x}$	$\frac{ib}{x}$	$\frac{ic}{x}$	$\frac{id}{1-x}$
Разбавление (v)	$\frac{a}{1-x}$	$\frac{b}{x}$	$\frac{c}{x}$	$\frac{d}{1-x}$

Так как концентрация ионов одинакова во всех растворах, то ионизированные количества равны объемам растворов, помноженным на общую концентрацию ионов i . Степень ионизации, m , есть отношение ионизированной части ко всему количеству, а объем, деленный на заключающееся в нем количество, дает объем, содержащий единицу вещества в грамм-молекулах, т.е. разбавление v . Данные кислоты, по нашему предположе-

нию, подчиняются теоретическому закону разбавления

$$\frac{m^2}{(1-m)v} = k$$

Путем упрощения, примененного уже нами в случае малой степени ионизации, мы можем пренебречь величиной m в сравнении с 1 и написать формулу разбавления в виде $\frac{m^2}{v} = k$. Подставив вышеуказанные величины m и v в уравнение для кислоты HA , получим

$$\frac{\left(\frac{ia}{1-x}\right)^2}{\frac{a}{1-x}} = \frac{i^2 a}{1-x} = k.$$

Подобным же образом, для кислоты HA' мы получаем

$$\frac{i^2 c}{x} = k'$$

Разделив предпоследнее уравнение на последнее, получим

$$\frac{ax}{c(1-x)} = \frac{k}{k'}.$$

Далее, при равновесии мы имеем

$$ad = bc, \text{ или } \frac{a}{c} = \frac{b}{d}$$

откуда

$$\frac{bx}{d(1-x)} = \frac{k}{k'}.$$

Мы попрежнему можем принять, что обе натриевые соли ионизированы в одинаковой степени, так что в этом случае отношение ионизированных количеств равно отношению общих количеств, т.-е.

$$\frac{ib}{id} = \frac{x}{1-x}.$$

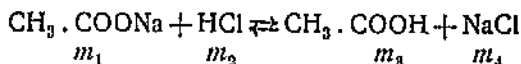
Таким образом, мы в конце-концов получим следующее соотношение

$$\frac{x^2}{(1-x)^2} = \frac{k}{k'}, \text{ или } \frac{x}{1-x} = \sqrt{\frac{k}{k'}}$$

т.-е. отношение распределения основания между обеими кислотами равно отношению квадратных корней из констант диссоциации кислот. Этот результат мы получили уже на стр. 294 при подобных же допущениях.

Читателю, желающему усвоить равновесие электролитов в растворе, рекомендуется изучить этот предмет с точки зрения изогидричных растворов, в особенности в случае двух электролитов с общим ионом или при двойных разложениях электролитов. В этом последнем случае следует помнить важный факт, что произведение ионизированных количеств в

одной части уравнения равно произведению ионизированных количеств в другой части. Возьмем, например, двойное разложение.



если молекулярные концентрации этих веществ при равновесии обозначим через m_1 , m_2 , m_3 , m_4 , а степени ионизации в смешанном растворе через d_1 , d_2 , d_3 , d_4 , то мы всегда будем иметь соотношение

$$m_1 d_1 \times m_2 d_2 = m_3 d_3 \times m_4 d_4.$$

Это соотношение мы можем связать с нашими сведениями об общей природе ионизации различных веществ и об ее изменении с разбавлением, чтобы установить истинный характер равновесия. Так, Аррениус, которому принадлежит эта теория, показал, что жадности двух одноосновных кислот при данном разбавлении приблизительно пропорциональны степеням ионизации, которые они имели бы, если бы каждая из них в отдельности была растворена в данном объеме растворителя. Выше мы показали, что это справедливо в случае двух слабых кислот, но это же справедливо и тогда, когда обе кислоты являются сильными, или когда одна кислота сильная, а другая слабая. В случае двуосновных кислот, типа серной, нелегко применить эту теорию, благодаря чрезвычайно сложному характеру равновесия, обусловливаемому присутствием кислых солей (ср. стр. 300).

Далее, при помощи этой теории легко показать, что степень ионизации слабой кислоты в присутствии одной из ее солей приблизительно обратно пропорциональна наличному количеству соли. Если слабая кислота находится в присутствии нескольких сильно ионизированных электролитов, то можно доказать также, что степень ее ионизации будет такая же, как если бы ионизированные части этих электролитов представляли ионизированные части какой-либо соли данной кислоты.

Исследуем теперь характер равновесия между водным раствором соли и самой твердой солью. Каждой температуре соответствует определенная растворимость соли, т.-е. определенное осмотическое давление растворенного вещества в растворе, находящемся в равновесии с твердым веществом. А это осмотическое давление зависит более чем от одного компонента: оно представляет сумму парциальных давлений недиссоциированной соли и образовавшихся из этой соли ионов. В виду этого возникает вопрос: что непосредственно регулирует равновесие с твердой солью — общее ли осмотическое давление в растворе, осмотическое давление неионизированной растворенной соли, или, наконец, осмотическое давление ионов? По мнению Нернста, вероятнее всего, что осмотическое давление неионизированного вещества определяет непосредственно равновесие, и это заключение подтверждается многими фактами. Неионизированная соль играет роль промежуточного вещества между ионами и твердым веществом: с одной стороны, она находится в равновесии с ионами, а с другой стороны — с неионизированным твердым веществом. С этой точки зрения постоянная растворимость твердой соли

в воде при данной температуре зависит от постоянной концентрации неионизированного вещества в растворе, которая, в свою очередь, находится в равновесии с постоянной концентрацией ионов. Мы можем, однако, добавить к раствору некоторое количество тех или других ионов и исследовать их влияние на равновесие растворимости.

Чтобы получить условия, удобные для вычисления и опытной проверки результатов, выведенных теоретически, полезно рассмотреть равновесие в случае трудно растворимой соли, когда растворы являются разбавленными. В виде примера мы можем взять бромноватосеребряную соль, AgBrO_3 , концентрация насыщенного раствора которой при 24.5° является 0.0081 нормальной. По нашему предположению, первоначальное равновесие, определяющее растворимость, есть равновесие между твердой и неионизированной бромноватосеребряной солью в растворе. Концентрация этой неионизированной соли будет оставаться постоянной, если температура остается при 24.5° , а растворителем является попрежнему вода. Прибавление малого количества совершенно нейтрального вещества, например спирта, сахара и т. п., не влияет заметно на растворимость данного вещества в воде, так как природа растворителя практически остается одинаковой. Кроме неионизированной бромноватосеребряной соли в растворе, мы здесь имеем ионы серебра и бромат-ионы. Добавив растворимую серебряную соль, мы можем увеличить концентрацию ионов серебра, а добавив растворимую бромноватую соль, мы увеличим концентрацию бромат-ионов. Допустим, мы добавили такое количество азотносеребряной соли, что удвоилось количество ионов серебра после установления равновесия. Концентрация неионизированной бромноватосеребряной соли останется при этом такою же, как и прежде. Но равновесие диссоциации бромноватосеребряной соли требует, чтобы произведение концентрации ионов было равно постоянной величине, помноженной на концентрацию неионизированной соли, т. е. оно должно оставаться постоянным. Поэтому, если удвоится концентрация ионов серебра, то концентрация бромат-ионов должна уменьшиться наполовину, чтобы произведение их обоих могло иметь ту же прежнюю величину. Бромат-ион может выделяться из раствора лишь с эквивалентным количеством некоторого положительного иона, и так как единственным представителем положительного иона в данном растворе является ион серебра, то должна быть бромноватосеребряная соль, чтобы вновь установилось равновесие. Таким образом, влияние прибавления азотносеребряной соли к раствору бромноватосеребряной сказывается в уменьшении растворимости бромноватосеребряной соли и притом в степени, соответствующей концентрации прибавленной азотнокислой соли серебра. Прибавление растворимой бромноватой соли действует точно так же. Количество бромат-ионов увеличивается при равновесии, и пропорционально должно уменьшиться количество ионов серебра, чтобы сохранилось постоянство произведения обоих ионов.

Следующий числовой пример может познакомить нас со способом вычисления. Как было уже указано, концентрация насыщенного раствора бромноватосеребряной соли при 24.5° является 0.0081 нормальной. Если мы примем, что эта соль нацело ионизирована, то произведение концентраций ионов будет

$$0.0081 \times 0.0081 = 0.0000656.$$

Допустим, что прибавлено некоторое количество азотносеребряной соли; последняя, будучи растворена в той же воде, которая содержит бромноватосеребряную соль, сделает раствор, скажем, 0.0085 нормальным по отношению к азотносеребряной соли. Предположим далее, что азотносеребряная соль ионизирована сполна. Пусть концентрация остающейся в растворе бромноватосеребряной соли будет x , — меньше, чем прежде. Тогда концентрация ионов серебра будет $0.0085 - \frac{1}{2}x$, а концентрация бромат-ионов будет равна x . Произведение этих концентраций будет равно прежнему произведению, т. е.

$$(0.0085 - \frac{1}{2}x) x = 0.0000656$$

откуда

$$x = 0.0049.$$

Произведение концентраций ионов, определяющее собой растворимость данного вещества, обозначается обыкновенно термином „произведение растворимости“.

Вследствие этого мы можем ожидать, что добавление азотносеребряной соли понизит концентрацию насыщенного раствора бромноватосеребряной соли с 0.0081 до 0.0049. Действительным определением установлено, что растворимость понижается до 0.0051, что хорошо согласуется с теоретическим результатом. Однако, следует заметить следующее: теоретический результат был выведен на основании ошибочного предположения, что во время опыта степень ионизации различных веществ остается без изменения. Конечно, это неверно, так как степень ионизации при рассматриваемых разбавлениях не равна единице и уменьшается при прибавлении азотносеребряной соли. Впрочем, легко принять в расчет изменение степени ионизации солей серебра, пользуясь определением электропроводности, хотя при этом формула равновесия делается несколько сложной. После необходимых поправок в указанном выше случае, теоретическое число оказывается равным 0.00506, что очень близко подходит к наблюдаемой величине растворимости. Так как в отношении ионизации азотносеребряная и бромноватонатриевая соли практически должны оказывать одинаковое влияние, то мы могли бы ожидать, что эквивалентные количества этих двух солей одинаково будут уменьшать растворимость бромноватосеребряной соли. Опыт показывает, что количество бромноватонатриевой соли, эквивалентное прибавленному в вышеуказанном опыте азотнокислому серебру, уменьшает растворимость до 0.0052, а это число почти тождественно с предыдущей величиной.

Если две малорастворимые соли, имеющие общий ион, взболтать с одним и тем же количеством воды, то каждая из них уменьшит растворимость другой в некоторой степени, которую можно вычислить, как в предыдущем случае. Так, концентрация насыщенных растворов хлористого таллия, $TlCl$, и тиоциановокислого таллия, $TlSCN$, равна соответственно 0.0161 и 0.0149 в грамм-молекулах на литр. Поэтому постоянное произведение концентраций ионов будет 0.0161^2 и 0.0149^2 , если каждое из этих веществ нацело ионизировано. Если растворимость хлорида в присутствии тиоцианата есть x , а растворимость тиоцианата в присутствии хлорида есть y , то эти две величины представляют соответственно кон-

концентраций хлор-ионов и тиоциановых ионов, а их сумма $x + y$ — концентрацию таллий-ионов. Таким образом мы получим одновременно уравнения

$$x(x + y) = 0.0161^2$$

$$y(x + y) = 0.0149^2$$

откуда $x = 0.0118$, а $y = 0.0101$, с чем вполне согласуются найденные экспериментально числа 0.0119 и 0.0107. Если принять во внимание степень ионизации, выведенную на основании электропроводности, то совпадение экспериментально найденных и вычисленных величин будет еще более совершенным. Понижение растворимости электролита при введении в раствор другого электролита, имеющего общий ион с первым, представляет очень часто наблюдаемое явление; исключения бывают лишь в том случае, когда оба вещества образуют двойную соль или химически действуют друг на друга в растворе. Примеры применения теоретических результатов будут приведены в главе XXIX.

Неоднократно указывалось, что весьма большая точность результатов, получаемая при применении этой теории постоянного произведения ионов к явлению растворимости солей, отчасти может обуславливаться уравниванием противоположных погрешностей, причем теория принимает, что соли подчиняются закону действия масс, хотя это, как было указано выше, не вполне доказано.

Однако, если мы примем, что сами ионы действуют нормально, то всякое отклонение, вызванное неионизированной солью, будет оставаться без влияния на условия постоянства произведения растворимости ионов, хотя оно и будет влиять на закон разбавления данной соли; неионизированная соль в смысле отклонения от нормы будет действовать одинаковым образом в обе стороны, т.-е. в сторону ионов и в сторону твердого вещества, так что в конечном результате оба эффекта компенсируются.

Arrhenius, „Theorie der isohydrischen Lösungen“, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 2, p. 1 (1888); „Gleichgewicht zwischen Elektrolyten“, *ibid.* 5, p. 284 (1890).

ГЛАВА ДВАДЦАТЬ ВОСЬМАЯ.

НЕЙТРАЛЬНОСТЬ И ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ.

Как известно, водные растворы некоторых нормальных солей не являются нейтральными по отношению к индикаторам. Так, раствор сернокислого алюминия, или квасцов, является ясно кислым, а раствор соды — ясно щелочным. Кислотность, по теории электролитической диссоциации, приписывается в растворе иону водорода, а щелочность — гидроксильному иону. Поэтому мы должны признавать присутствие этих ионов в некоторых соляных растворах, способных при достаточной концентрации действовать на индикаторы. Так как эти ионы не могут происходить от самих нейтральных солей, то мы должны заключить, что они образуются из растворителя — воды; в виду этого необходимо уделить некоторое внимание свойствам чистой воды с точки зрения электролитической диссоциации.

Обыкновенная водопроводная вода имеет весьма значительную электропроводность, т.е. она содержит ионы в некотором количестве. Электропроводность же дистиллированной воды гораздо меньше, в силу чего мы вправе предполагать, что электропроводность водопроводной воды обуславливается, главным образом, примесями растворенных в ней солей. Чем тщательнее дистиллируется вода, тем меньше становится ее электропроводность; но трудно приготовить и сохранить воду с электропроводностью значительно ниже, чем $k=10^{-6}$ при 18° (ср стр. 6), так как, благодаря растворяющему действию воды на стекло и на углекислый газ из воздуха, электропроводность часто возрастает выше этой величины. Очистив воду путем перегонки в вакууме и сгустив чистые пары прямо в сосуде, служащем для измерения сопротивления, Кольрауш нашел, что самая чистая вода, какую только он мог получить, имела при 18° электропроводность 0.040×10^{-6} ; исследовав температурный коэффициент электропроводности этой воды, он вычислил, что абсолютно чистая вода должна иметь электропроводность 0.036×10^{-6} при 18° , или 0.054×10^{-6} при 25° . Зная скорость водородных и гидроксильных ионов, которые только и может дать вода, мы выводим из этих чисел, что при 25° ионизировано около 1.8 мг воды на тонну. Другими словами, концентрация водородного иона H^+ и гидроксильного иона OH^- в чистой воде является почти 1×10^{-7} нормальной при 25° . Для концентрации ионов водорода и гидроксидов в чистой воде при 25° обыкновенно принимается величина 1.1×10^{-7} , и этой величиной мы будем пользоваться во всех последующих вычислениях, хотя новейшие исследования приводят к тому, что она несколько высока.

Для чистой воды при 25° мы имеем уравнение равновесия

$$k[\text{H}'] \times [\text{OH}'] = k'[\text{H}_2\text{O}]$$

или:

$$[\text{H}'] \times [\text{OH}'] = \text{const.}$$

так как активная масса неонизированной воды настолько велика по сравнению с активной массой ионов, что практически может быть принята за постоянную величину. Подставив вместо активных масс водородного и гидроксильного иона найденные выше для чистой воды величины, получим константу ионизации воды при 25°.

$$K_w = [1.1 \times 10^{-7}] \times [1.1 \times 10^{-7}] = 1.2 \times 10^{-14}$$

Эта константа ионизации имеет чрезвычайно большое значение, ибо как предполагается, величина ее применима не только к чистой воде, но и ко всем разбавленным водным растворам, так как в них активная масса неонизированной воды остается практически постоянной. Поэтому произведение концентрации ионов водорода и гидроксила одинаково во всех разбавленных водных растворах, как в кислых, так и нейтральных и щелочных, и равно 1.2×10^{-14} при 25°. Пользуясь этим числом, мы можем определить, например, концентрацию гидроксильных ионов OH' в децинормальном растворе уксусной кислоты. При 25° константа диссоциации уксусной кислоты равна 1.8×10^{-5} (стр. 244). Поэтому при $v=10$ мы получаем $m=0.013$ или $[\text{H}'] = 0.0013$, откуда

$$\begin{aligned} (1.3 \times 10^{-3}) \times [\text{OH}'] &= 1.2 \times 10^{-14} \\ [\text{OH}'] &= 0.9 \times 10^{-11} \end{aligned}$$

Таким образом, концентрация гидроксильного иона в децинормальной уксусной кислоте равна приблизительно 10^{-11} нормальной.

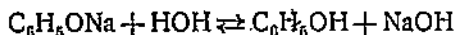
Согласно только что изложенному, все водные растворы должны содержать и кислый ион — водород-ион, и щелочной ион — гидроксил-ион. В виду этого полезно установить, в каком смысле мы можем употреблять термины — кислый, нейтральный и щелочной, в применении к водным растворам. Чистая вода всегда рассматривается, как абсолютно нейтральная, и в ней концентрации ионов водорода и гидроксила равны. Вследствие этого мы можем определить абсолютно нейтральные растворы, как такие, в которых концентрации ионов водорода и гидроксила равны. Так как произведение этих ионных концентраций остается постоянным, то из этого следует, что все абсолютно нейтральные растворы содержат ионы водорода и гидроксила в такой же концентрации, как чистая вода при той же температуре. Охарактеризовав таким образом нейтральные растворы, мы определяем кислые растворы, как такие, в которых концентрация ионов водорода больше концентрации ионов гидроксила, а щелочные растворы, как такие, в которых концентрация ионов гидроксила больше концентрации ионов водорода.

Для определения кислого, щелочного или нейтрального характера раствора в обычном смысле мы употребляем индикаторы, которые меняют цвет и тем указывают переход от одной концентрации ионов водорода (или гидроксила) к другой. Чистый лакмус является одним из самых

чувствительных из этих индикаторов. Если концентрация ионов водорода превышает 10^{-6} , то цвет раствора является ярко красным, если же она падает приблизительно до 10^{-8} , т.-е. если концентрация ионов гидроксила около 10^{-6} , то цвет представляется ярко синим; для промежуточных концентраций раствор принимает пурпуровый цвет, и тогда говорят, что он нейтрален. Понятно, нейтральное состояние лакмуса не совпадает обязательно с абсолютной нейтральностью, а простирается в широких пределах в обе стороны истинной нейтральной точки. Но для практических целей ацидиметрии или алкалиметрии лакмус довольно точно удовлетворяет всем обычным требованиям. Например, предположим, что у нас есть 100 куб. см раствора, едва заметно окрашивающего лакмус в красный цвет, т.-е. раствора, в котором концентрация ионов водорода равна 10^{-6} нормальной. Чтобы довести этот раствор до истинно-нормальной точки, мы должны лишь добавить $100 \times 10^{-6} = 0.0001$ куб. см нормального, или 0.01 куб. см центинормального раствора щелочи; дальнейшее прибавление такого же количества сделает раствор явно щелочным. Лакмоид, как индикатор, близко сходен с лакмусом по своим свойствам, но не так резок. Из других индикаторов метилоранж изменяется при обыкновенных условиях между 10^{-4} -N и 10^{-5} -N растворами водородного иона, а фенолфталеин—между 10^{-5} -N и 10^{-6} -N растворами гидроксильного иона.

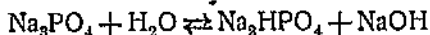
Теперь мы можем вернуться к рассмотрению кислой или щелочной реакции некоторых нормальных солей. Обыкновенно говорят, что отступление от нейтральности обуславливается частичным расщеплением нормальной соли водою на свободную кислоту и свободное основание. Этот процесс называется гидролизом солей.

В случае натриевой соли карболовой кислоты (фенолята натрия) гидролиз можно изобразить уравнением обратимой реакции



При этом мы должны определить, достаточно ли незначительной ионизации чистой воды для объяснения образования ионов водорода и гидроксила в соляных растворах в таком количестве, чтобы действовать на индикаторы и сообщать соляным растворам отличительные свойства кислот и щелочей.

Сейчас же можно установить, что гидролиз солей в заметной степени происходит лишь в растворах солей, образующихся из слабой кислоты или слабого основания. Сильные кислоты в соединении с сильными основаниями дают соли, которые не подвергаются гидролизу. Впрочем, нейтральные соли сильных многоосновных кислот, например, ортофосфорной, могут быть сильно щелочными; но здесь нейтральная соль Na_3PO_4 в действительности является солью очень слабой кислоты HNa_2PO_4 , так что в конце-концов данное исключение является лишь кажущимся. Только первый замещаемый атом водорода обуславливает силу ортофосфорной кислоты, ибо после замещения его остальные почти не расщепляются на ионы. Поэтому уравнение гидролиза имеет вид



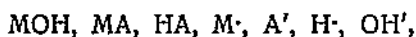
так как образуется кислая соль, а не сама многоосновная кислота.

Как пример слабой кислоты, мы можем выбрать фенол, для которого $k = 1.3 \times 10^{-10}$, и изучить влияние воды на его натриевую соль в деци-нормальном растворе. Если предположить, что в данном случае гидролиз происходит в слабой степени и что остающийся фенолят натрия сплошь ионизирован (что почти так и есть при рассматриваемом разбавлении), то для концентрации иона C_6H_5O' получим приближенную величину 0.1, между тем этот ион находится в равновесии не только с положительным ионом Na^+ , но и с ионом водорода H^+ , находящимся в растворе, так что должно получиться уравнение

$$\frac{[H^+] \times [C_6H_5O']}{[C_6H_5OH]} = 1.3 \times 10^{-10}$$

Как мы только что видели, $[C_6H_5O']$ приблизительно равно 0.1, так что $[H^+] = 1.3 \times 10^{-9} [C_6H_5OH]$. Так как при гидролизе данной натриевой соли едкий натр и фенол образуются в эквивалентных количествах и так как едкий натр почти нацело ионизирован, а фенол практически совершенно неионизирован, то мы можем считать концентрацию гидроксильного иона равной концентрации свободного фенола и написать $[OH'] = [C_6H_5OH]$. Таким образом, на основании приведенного выше соотношения, мы имеем $[H^+] = 1.3 \times 10^{-9} [OH']$, а из уравнения равновесия ионов воды мы получили $[H^+] \times [OH'] = 1.2 \times 10^{-14}$. Исключив $[H^+]$ из этих уравнений, получим приблизительно $[OH'] = 3 \times 10^{-9}$. Эта концентрация является вполне подходящей для обыкновенных индикаторов, применяемых для щелочей, которые поэтому могут обнаружить явно щелочную реакцию данного раствора.

Полные уравнения гидролиза соли MA , полученной из основания MOH и кислоты HA , можно составить следующим образом. В растворе будет семь следующих родов частиц



кроме этого, имеется неионизированная вода, которая во всех растворах находится в столь преобладающем количестве, что изменения ее активной массы можно не принимать в расчет. Чтобы найти концентрации этих семи видов частиц, мы должны получить семь независимых соотношений между ними, не вводя никакой новой переменной. Прежде всего мы имеем

$$[MOH] + [MA] + [M^+] = \eta \quad (1)$$

$$[MA] + [HA] + [A^-] = \eta \quad (2)$$

где η есть концентрация раствора, состоящего из соли и воды. В этом случае мы имеем $[MOH] + [MA] + [M^+] = [MA] + [HA] + [A^-]$, так как взяты эквивалентные количества кислоты и основания; в противном случае эти два выражения не будут равны, хотя и известны из взятых для приготовления раствора количеств. В силу того условия, что данный раствор электрически нейтрален, мы имеем

$$[M^+] + [H^+] = [A^-] + [OH'] \quad (3)$$

Для равновесия положительных и отрицательных ионов попарно мы имеем

$$[H^+] \times [OH^-] = K_w \quad (4)$$

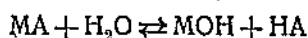
$$[M^+] \times [OH^-] = k_b [MOH] \quad (5)$$

$$[M^+] \times [A^-] = k_s [MA] \quad (6)$$

$$[H^+] \times [A^-] = k_a [HA] \quad (7)$$

Величины K_w , k_b , k_s , k_a представляют соответственно константы ионизации воды, основания, соли и кислоты.

Из уравнения



мы получаем уравнение равновесия для неионизированных веществ

$$\frac{[MOH] \times [HA]}{[MA]} = \text{constant.}$$

Эту гидролитическую константу можно вывести из уравнений 4 — 7 путем подстановки следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{[MOH] \times [HA]}{[MA]} &= \frac{[M^+] \times [OH^-]}{k_b} \times \frac{[H^+] \times [A^-]}{k_a} \times \frac{k_s}{[M^+] \times [A^-]} \\ &= \frac{[MOH] \times [HA]}{[MA]} = \frac{K_w k_s}{k_b k_a} = h. \end{aligned} \quad (8)$$

Гидролитическая константа h выражена с помощью констант ионизации, но данное выражение в таком виде мало полезно. Во-первых, мы не знаем концентраций неионизированных веществ в левой части уравнения, а во-вторых, хотя K_w и известно, но константы k_a и k_b приложимы лишь в том случае, когда кислота и основание являются слабыми, константа же соли k_s не может быть определена (стр. 246). Однако, при известных предположениях, оказывающихся довольно близкими к истине, мы можем пользоваться данным уравнением. Рассмотрим еще раз случай фенолята натрия, образующегося из сильного основания — едкого натра и слабой кислоты — фенола. Здесь и соль и основание сильно ионизированы, и степень ионизации их в одном и том же растворе можно считать, без значительной ошибки, одинаковой. Это предположение дает нам возможность заменить в левой части уравнения отношение концентраций неионизированного основания и неионизированной соли отношением концентраций всего свободного основания и всей соли, так как эти отношения равны; кроме того, мы можем принять отношение $k_s/k_b = 1$, ибо равенство ионизации в одном и том же растворе обуславливает равенство констант ионизации. С другой стороны, концентрация неионизированной кислоты равна концентрации всей свободной кислоты, так как в присутствии сильно ионизированных электролитов степень ионизации слабой кислоты практически равна нулю. В таком случае уравнение (8) принимает вид

$$\frac{[\text{свободное основание}] \times [\text{свободная кислота}]}{[\text{негидролизированная соль}]} = \frac{K_w}{k_a} \quad (9)$$

Когда кислота является сильной, а основание слабым, мы путем подобного же рассуждения получаем

$$\frac{[\text{свободное основание}] \times [\text{свободная кислота}]}{[\text{негидролизованная соль}]} = \frac{K_w}{k_b}$$

Когда кислота и основание имеются первоначально в эквивалентных количествах, т. е. когда мы рассматриваем нейтральные соли, то мы имеем

$$\frac{[\text{гидролизованная соль}]^2}{[\text{негидролизованная соль}]} = \frac{K_w}{k}$$

где k представляет k_a или k_b сообразно с тем, какое вещество является слабым — кислота или основание.

Это соотношение можно представить в виде формулы, аналогичной формуле разбавления Оствальда, именно в виде

$$\frac{n^2}{(1-n)v} = h,$$

где n есть гидролизованная часть. При малых размерах гидролиза степень последнего пропорциональна корню квадратному из разбавления (ср. стр. 245).

В виде примера применения этой формулы мы можем взять хлористоводородную мочевины при 25°.

v	n	$\frac{n^2}{(1-n)v} \doteq h$
2	0.684	0.74
4	0.791	0.75
5	0.820	0.76
10	0.893	0.75

Здесь степень гидролиза велика, и из уравнения $h = \frac{K_w}{k_b}$ можно видеть, что оно включает малую величину константы основания k_b . Произведя вычисления, мы получим для мочевины следующую константу, как основания:

$$k_b = \frac{K_w}{h} = \frac{1.2 \times 10^{-14}}{0.75} = 1.6 \times 10^{-14}$$

В случае фенолята натрия, при разбавлении $v=100$, n оказалось равным 0.088. Эта величина дает $h = \frac{0.088^2}{0.912 \times 100} = 0.85 \times 10^{-4}$,

откуда

$$k_a = \frac{1.2 \times 10^{-14}}{0.85 \times 10^{-4}} = 1.4 \times 10^{-10}$$

Эта величина константы диссоциации фенола совпадает с величиной, полученной путем определения электропроводности растворов фенола, именно с числом 1.3×10^{-10} .

Таким образом, если нам известна степень гидролиза щелочных солей слабых кислот, или же хлористых, азотнокислых и т. п. солей слабых

оснований, то мы можем вычислить константы диссоциации этих слабых кислот или оснований.

Определение степени гидролиза часто несколько трудно. Казалось бы, что свободную кислоту можно было бы титровать щелочью в присутствии индикатора, но легко прийти к заключению, что это невозможно. Предположим, что соль гидролизирована в размере 5%. Как только мы нейтрализуем эти 5% кислоты сильным основанием, первоначальная неразложенная часть соли гидролизует, благодаря действию воды, и образуется новое количество кислоты. Если последнее, в свою очередь, нейтрализуется при прибавлении сильного основания, то процесс гидролиза продолжается; в силу этого раствор не делается нейтральным, пока вся кислота, бывшая первоначально в соединении с слабым основанием, не соединится с сильным основанием, которым титруется раствор. Раствор хлористоводородного анилина действует по отношению к едкой щелочи и фенолфталеину точно так же, как эквивалентный раствор соляной кислоты, в силу постепенного гидролиза этой соли.

Поэтому для определения степени гидролиза следует пользоваться методом, который не нарушает гидролитического равновесия. С некоторым успехом применялись измерения оптических и других физических свойств, а также методы скорости реакции. Например, определив скорость каталитического разложения метилоуксусного эфира или инверсии тростникового сахара (стр. 290) при действии хлористоводородного анилина или хлористоводородной мочевины, мы можем сказать приблизительно, сколько свободной соляной кислоты имеется в растворе последних веществ. Константа скорости каталитического разложения метилоуксусного эфира приблизительно пропорциональна концентрации свободной соляной кислоты в растворе, так что, определив одну из этих величин, мы узнаем другую. Подобным же образом мы можем определить сколько свободного едкого натра имеется в растворе соды, если найдем скорость омыления этилоуксусного эфира ее раствором, так как начальная скорость омыления почти пропорциональна концентрации щелочи в растворе.

Кроме этих методов определения скорости реакций можно применять и другие, основанные на растворимости. Например, фенол плохо растворяется в воде, но в разбавленном растворе едкого натра растворимость его сильно возрастает. Принимая, что растворимость самого фенола одинакова в воде и разбавленных растворах, а увеличение растворенного количества в щелочи всецело обуславливается образованием фенолята натрия, мы можем вычислить количество фенола, фенолята и гидрата окиси натрия в растворе; затем из уравнения (9) можно определить кислотную константу фенола. Для этой же цели можно пользоваться аналогичным методом, основанном на коэффициентах распределения между двумя растворителями.

Когда и кислота и основание являются слабыми, практическая форма, которую принимает уравнение (8), совершенно отлична от той, которая была применена выше. Так как и кислота и основание являются слабыми, мы можем заменить концентрации неонизированных веществ концентрациями всей свободной кислоты и всего свободного основания. Таким образом, получим

$$\frac{[\text{свободное основание}] \times [\text{свободная кислота}]}{k_s [\text{неонизирован. МА}]} = \frac{K_w}{k_a k_b}.$$

Но k_s [MA] мы можем заменить из уравнения (6) выражением $[M'] \times [A']$, и так как в разбавленном растворе соль можно считать почти нацело ионизированной, то мы можем написать $[M'] \times [A'] = [\text{вся соль}]^2$. Таким образом, в конце-концов получим

$$\frac{[\text{свободное основание}] \times [\text{свободная кислота}]}{[\text{гидролизованная соль}]^2} = \frac{K_w}{k_a k_b}$$

или

$$\frac{n}{1-n} = \sqrt{\frac{K_w}{k_a k_b}}$$

в случае нейтральной соли.

Здесь степень гидролиза не меняется с разбавлением. Уксусноаммониевая соль представляет пример соли такого типа с константами $k_a = 1.8 \times 10^{-5}$ и $k_b = 2.3 \times 10^{-10}$, так что

$$\frac{n}{1-n} = \sqrt{\frac{1.2 \times 10^{-14}}{2.3 \times 1.8 \times 10^{-10}}} = 0.0054,$$

Таким образом, при 25° уксусноаммониевая соль гидролизирована в размере около 0.5% при всех концентрациях.

Так как на основании уравнения (7) мы имеем

$$[H'] = k_a \cdot \frac{[HA]}{[A']} = k_a \cdot \frac{n}{1-n},$$

то кислотность, т.е. концентрация водородных ионов, не меняется с разбавлением в том случае, когда и кислота и основание являются слабыми, ибо, как мы только что видели, тогда выражение $\frac{n}{1-n}$ представляет постоянную величину. Для уксусноаммониевой соли $[H'] = 1.8 \times 10^{-5} \times 0.0054 = 0.97 \times 10^{-7}$ при всех концентрациях. Это есть почти абсолютная нейтральность, что обуславливается, как ниже указано, практическим равенством кислотной и основной константы.

Если мы пожелаем найти условие, чтобы раствор соли был абсолютно нейтральным, то мы можем поступить следующим образом. Для этого раствора $[H'] = [OH']$ и вследствие этого из уравнения (3)

$$[M'] = [A']$$

отсюда на основании уравнений (1) и (2)

$$[MOH] = [HA]$$

так что

$$\frac{[M'] \times [OH']}{[MOH]} = \frac{[H'] \times [A']}{[HA]}$$

или

$$k_b = k_a.$$

Итак, условие абсолютной нейтральности соли состоит в том, чтобы константы кислоты и основания, из которых она образовалась, были равны. Обратно, можно доказать, что если константы кислоты и основания равны, то раствор будет нейтральным, как бы велик ни был гидролиз.

Пределы видимой нейтральности по отношению к индикаторам, конечно, значительны, но можно сказать, что соль (одноосновной кислоты с однокислотным основанием) всегда будет казаться нейтральной по отношению к лакмусу, если и кислотная и основная константы выше 10^{-4} .

Количество гидролизованной соли в данном растворе может сильно варьировать с температурой. Вообще говоря, температурный коэффициент ионизации мал, и иногда может быть положительным, иногда отрицательным. Так как гидролитическая константа слабой кислоты и сильного основания зависит от $\frac{K_w}{K_a}$, то из этого вытекает следующее; если K_a прибли-

тельно постоянно, то влияние температуры на гидролиз (при малой степени гидролиза) почти пропорционально влиянию температуры на ионизацию воды. А повышение температуры сильно увеличивает ионизацию воды: при 50° ионизированное количество в 7 раз больше, чем при 0° , и в 2.5 раза больше, чем при 25° . При 100° ионизированное количество почти в 7 раз больше, чем при 25° .

На стр. 318 мы видели, что уксусноаммониевая соль при 25° должна быть гидролизирована в количестве почти 0.5% . Если предположить, что в этом случае на K_a и K_b температура влияет лишь слабо, то степень гидролиза при 100° будет $7 \times 0.5 = 3.5\%$. Экспериментальное определение дало 3.2% в нормальном растворе и 4.1% в 0.04-N растворе, что приблизительно согласуется с вычисленной величиной.

Температурные коэффициенты констант ионизации многих очень слабых органических кислот и оснований, в особенности последних, приближаются к температурному коэффициенту ионизации самой воды. Если они одинаковы, то величина $\frac{K_w}{K}$ не будет варьировать с температурой, и, следовательно, изменение температуры не будет влиять на степень гидролиза. Например, гидролиз хлористоводородной мочевины практически одинаков при 25° и 40° .

Следующая таблица показывает в процентах степень гидролиза, в децинормальных растворах солей некоторых слабых кислот и оснований при 25° .

Соли слабых кислот	Соли слабых оснований
Фенолят калия 3.1	Хлористовод. анилин . . . 1.4
Цианистый калий 1.1	<i>p</i> -толуидин . . . 0.9
Бура 0.5	<i>o</i> -толуидин . . . 1.8
Уксуснокислый натрий . . 0.01	мочевина . . . 89.3

Гидролиз хлористого алюминия того же порядка, как и анилина. С первого взгляда может казаться невероятным, что нерастворимое основание, вроде гидрата окиси алюминия, или его нерастворимая основная соль может существовать в растворе. Но если мы примем во внимание склонность таких веществ образовывать коллоидные растворы, то недоразумение устраняется. Оказывается, соли нерастворимых слабых оснований

дают водные растворы, которые не являются „оптически пустыми“; это доказывает, что последние на самом деле не однородны, а содержат нерастворимое вещество в коллоидном состоянии (стр. 213 и след.).

Существует интересный класс веществ, известных под именем амфотерных электролитов, которые способны действовать и как кислоты и как основания. Простым примером может служить глицин или амидоуксусная кислота $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$. Благодаря группе NH_2 , это вещество может действовать как основание и образовать соли с сильными кислотами, а благодаря группе COOH , оно способно действовать как кислота и образовать соли с более сильными основаниями. Нужно представить себе, что в водном растворе отдельно это вещество образует ионы водорода и гидроксила, т.-е. оно ионизировано и как кислота и как основание. Но во всех водных растворах произведение концентраций ионов водорода и гидроксила должно быть постоянным и равняться 1.2×10^{-14} при 25° . Это обстоятельство дает нам ключ к пониманию свойств амфотерных веществ в воде.

Применяя к солям амфотерных веществ с сильными основаниями и сильными кислотами формулы гидролиза, данные на стр. 316, можно вычислить величину их кислотной константы k_a и основной константы k_b . Допустим, что в воде растворен амфотерный электролит HXOH , который ионизирован, как кислота, на H^+ и XOH' с константой k_a , и как основание — на HX^- и OH' с константой k_b . Если концентрации различных типов частиц в растворе при равновесии суть

$$[\text{H}^+], [\text{XOH}'], [\text{OH}'], [\text{HX}^-], [\text{HXOH}],$$

то $[\text{XOH}'] + [\text{HX}^-] + [\text{HXOH}] = \eta$ — известная общая концентрация, и $[\text{H}^+] + [\text{HX}^-] = [\text{OH}'] + [\text{XOH}']$, в условиях электрической нейтральности:

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] \times [\text{OH}'] &= K_w \\ \frac{[\text{H}^+] \times [\text{XOH}']}{[\text{HXOH}]} &= k_a \\ \frac{[\text{HX}^-] \times [\text{OH}']}{[\text{HXOH}]} &= k_b \end{aligned}$$

Другими словами, мы имеем пять уравнений для определения пяти неизвестных количеств, так что легко определить величины ионных концентраций и общей концентрации неионизированного вещества, представленного здесь вполне гидратированным. Из этих уравнений вытекает, что амфотерный электролит не может подчиняться закону разбавления Оствальда, если одна из констант не сделается весьма малой. Для какой-либо обыкновенной кислоты мы имеем

$$[\text{H}^+] \times [\text{X}'] = [\text{H}^+]^2 = k_a [\text{HX}],$$

а для амфотерной кислоты, т.-е. для электролита, кислотная константа которого значительно больше его основной константы, мы получаем

$$[\text{H}^+]^2 = \frac{k_a [\text{HXOH}]}{1 + \frac{k_b}{K_w} [\text{HXOH}]}$$

Если в этом выражении k_b представляет ничтожно малую величину, то оно становится тождественным с выражением, соответствующим простому электролиту. С другой стороны, если $\frac{k_b}{k_w}[\text{HXOH}]$ значительно приближается к единице, то величина $[\text{H}^+]$, которая, главным образом, определяет электропроводность, отличается от величины, соответствующей простому электролиту с той же кислотной константой; при этом степень этого отступления различна при различных разбавлениях, благодаря изменению величины $[\text{HXOH}]$, так что здесь не может быть точного подчинения простому закону разбавления. Это разногласие давно было известно для аминокислот, например, для антраиловой кислоты $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)(\text{COOH})$; последняя во многих отношениях проявляет свойство обыкновенной кислоты, имея величину $k_a = 8.2 \times 10^{-6}$, гораздо большую, чем величина $k_b = 2 \times 10^{-12}$. Однако, этой сравнительно малой основной константы достаточно, чтобы влиять в значительной степени на электропроводность. В растворе такой амфотерной кислоты всегда имеется известное количество как иона HX^+ , так и иона H^+ , и это тем заметнее, чем концентрированнее раствор. Словом, данное вещество расщепляется на ионы не только как кислота, но и как некоторого рода внутренняя соль, причем основная часть нейтрализует кислотную; этот тип ионизации является тем более значительным, чем больше основная константа k_b приближается к кислотной константе k_a . Когда константы k_a и k_b амфотерного электролита равны, то вещество является нейтральным, т.-е. концентрации ионов H^+ и OH^- те же, что и в чистой воде. Несмотря на эту нейтральность, раствор данного вещества будет электролитом, благодаря ионизации в смысле внутренней соли, и он будет способен действовать на другие кислоты, как основание, и на другие основания, как кислота. Такой нейтральный амфотерный электролит будет отличаться от нейтральной соли тем, что степень его ионизации (а потому и молекулярная электропроводность) будет одинакова при всех разбавлениях, так как истинная величина ее зависит только от величины констант k_a и k_b .

Теорию гидролиза солей впервые дал Арреннус в статье, помещенной в *Zeitschrift für physikalische Chemie* (1890), 5, 16.

J. Walker and J. K. Wood, „Hydrolysis of Urea Hydrochloride“, *Journ. Chem. Soc.* (1903), 83, 484.

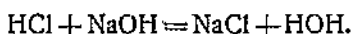
R. C. Farmer, „Determination of Hydrolytic Dissociation“, *ibid.* (1901), 79, 863; еще *ibid.* (1904), 85, 1713.

J. Walker, „Theory of Amphoteric Electrolytes“, *Proc. Roy. Soc.* (1904), 73, 155; (1904), 74, 271.

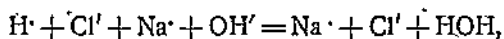
ГЛАВА ДВАДЦАТЬ ДЕВЯТАЯ.

ПРИЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ.

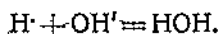
Когда мы рассматриваем многие обыкновенные химические реакции с точки зрения теории электролитической диссоциации, они представляются не в том виде, к какому мы привыкли. Типичным примером служит нейтрализация сильных кислот сильными основаниями в разбавленном растворе. Если данная кислота есть соляная, а основание — едкий натр, то получим уравнение



По теории электролитической диссоциации все участвующие в этой реакции вещества, за исключением лишь самой воды, сильно ионизированы в водном растворе. В виду этого, написав уравнение с ионами, получим следующее:



или, исключив одинаковые члены в обеих частях уравнения, —



Таким образом, нейтрализация сильной кислоты сильным основанием состоит по существу в соединении ионов водорода и гидроксила и образовании воды. Если основание, кислота и соль вполне ионизированы, то их природа несколько не отзывается на характере реакции нейтрализации. Это согласуется со многими экспериментальными фактами. Например, теплота нейтрализации одного эквивалента сильной кислоты в разбавленном растворе соответствующим количеством сильного основания равна приблизительно 13 700 cal. Это видно из следующей таблицы, где основание есть едкий натр:

Кислота	Теплота нейтрализации
Хлористоводородная	13 700 cal.
Бромистоводородная	13 700 >
Иодистоводородная	13 700 >
Хлорноватая	13 800 >
Бромноватая	13 800 >
Иодноватая	13 800 >
Азотная	13 700 >

Подобная же таблица теплот нейтрализации оснований эквивалентным количеством соляной кислоты показывает, что теплота нейтрализации не зависит от основания, если оно сполна ионизировано.

Основание	Теплота нейтрализации
Гидрат окиси лития	13 800 cal.
» » натрия	13 700 »
» » калия	13 700 »
» » таллия	13 800 »
» » бария	13 900 »
» » стронция	13 800 »
» » кальция	13 900 »
» » тетраметил-аммония . . .	13 700 »

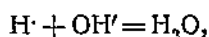
В случае слабых кислот или слабых оснований теплоты нейтрализации часто сильно отличаются от средней величины, соответствующей сильно ионизированным веществам. В следующей таблице даны теплоты нейтрализации некоторых сравнительно слабо ионизированных кислот едким натром, причем, однако, данные кислоты не так слабы, чтобы их натриевые соли были значительно гидролизированы в водном растворе:

Кислота	Теплота нейтрализации
Метафосфорная	14 300 cal.
Фосфорноватистая	15 100 »
Фтористоводородная	16 300 »
Уксусная	13 400 »
Монохлороуксусная	14 300 »
Дихлороуксусная	14 800 »

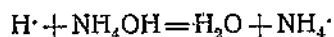
Соответствующие числа для слабых оснований, нейтрализованных соляной кислотой, таковы:

Основание	Теплота нейтрализации
Гидрат окиси аммония	12 200 cal.
» » метил-аммония	13 100 »
» » диметил-аммония	11 800 »
» » триметил-аммония	8 700 »

Эти отступления от величины, соответствующей сильно диссоциированным веществам, объясняются просто. Гидрат окиси аммония при рассматриваемом разбавлении ионизирован лишь слабо, тогда как образующаяся соль аммония значительно ионизирована; химическая реакция идет, главным образом, не по уравнению



а следующим образом:

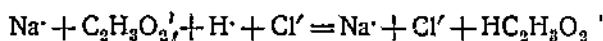


Это значит, что из „нормальной“ теплоты нейтрализации нужно вычесть теплоту, необходимую для разложения NH_4OH на ионы $\text{NH}_4 \cdot$ и OH' . Теплота ионной диссоциации кислот и оснований вообще невелика, так, что в большинстве случаев теплота нейтрализации даже слабых кислот

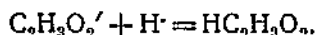
и оснований немного отличается от величины 13700 cal. Отступление может быть в одном или другом направлении согласно с тем, поглощается ли или выделяется теплота при диссоциации на ионы (стр. 272).

Когда кислоты или основания так слабы, что их соли в водном растворе подвергаются значительной гидролитической диссоциации, т.е. отчасти расщепляются на свободную кислоту и свободное основание, то теплота нейтрализации очень мала. Это обуславливается тем фактом, что в данном случае происходит неполная нейтрализация, так как в растворе остается свободный ион водорода или гидроксид.

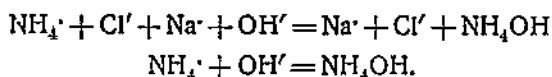
Если мы рассмотрим на основании теории электролитической диссоциации вытеснение слабой кислоты из ее солей сильной кислотой, то найдем, что противодействие, оказываемое слабой кислотой ионизации, является решающим обстоятельством в этой реакции. Так, если данная соль есть уксуснокислая соль натрия, а сильная кислота — соляная, то обычное уравнение принимает вид



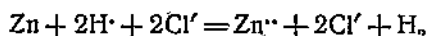
или



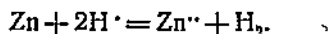
Данная реакция представляет по существу соединение водород-иона с ацет-ионом, и катион соли или анион сильной кислоты не имеет значения, если обе они сполна диссоциированы при рассматриваемой разбавлении. Подобным же образом, вытеснение слабого основания из его солей сильно ионизированным основанием состоит по существу в соединении положительного иона с гидроксильным ионом. Например:



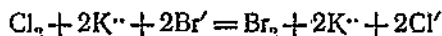
Растворение металла в водной сильно диссоциированной кислоте представляет, главным образом, перенос положительного электрического заряда от водорода к металлу. Например, если цинк есть данный металл, а соляная кислота — данная сильно ионизированная кислота, то мы имеем



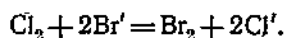
или



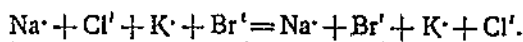
Точно так же, вытеснение брома из растворимой бромистой соли хлором представляет, главным образом, перенос электрического заряда от брома к хлору:



или

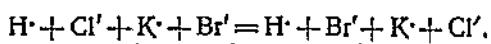


Когда две сильно диссоциированные соли смешиваются в растворе, мы получаем ионное уравнение, подобное следующему, если предполагается двойное разложение:



Обе части этого уравнения одинаковы, т.-е. здесь совершенно не произошло химической реакции. Конечно, это справедливо лишь до тех пор, пока все вещества остаются в растворе. Если выпарить раствор, то в общем сперва выпадет наименее растворимая соль.

Подобное же уравнение мы получаем в случае действия сильной кислоты на соль такой же сильной кислоты, например:

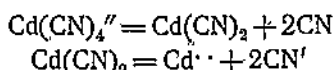


Здесь также обе части уравнения одинаковы, и, таким образом, не произошло реакции. Принято говорить, что в этом случае основание одинаково распределяется между обеими кислотами, но из только что приведенного уравнения можно видеть, что ионы свободно могут соединяться в любом сочетании, сообразно с обстоятельствами. Если одна из кислот слабее другой, то большее количество ее будет находиться в неионизированном состоянии; тогда говорят, что другая кислота получила большую часть основания.

Из приведенных уже примеров явствует, что уравнения с ионами обыкновенно имеют гораздо более общий характер, чем обыкновенные химические уравнения; они больше выясняют сущность явления, общую для целого ряда реакций одинакового типа, как, например, нейтрализации, вытеснения слабой кислоты более сильной кислотой или слабого основания более сильным основанием.

Специальные реакции, применяемые для распознавания металлических и кислотных радикалов, практически суть всегда реакции ионов, так что наши обычные аналитические реакции представляют проверочные реакции на ионы. Медь, например, с сернистым водородом дает черный осадок, но не при всех условиях. Пока искомая медь существует в виде иона, Cu^+ или Cu^{++} , при пропускании сернистого водорода в раствор образуется черный осадок. Но если медь перестает быть ионом и становится частью более сложного иона, то осадка не образуется. Это наблюдается при прибавлении цианистого калия к раствору медной соли, пока не растворится образующийся сперва осадок цианистой меди. Тогда медь в растворе находится в виде комплексной соли, вероятно, $3\text{KCN}, \text{CuCN}$. Формулу этой соли следует писать в виде $\text{K}_3\text{Cu}(\text{CN})_4$, ибо при растворении в воде она расщепляется на калий-ион K^+ и на комплексный отрицательный ион $\text{Cu}(\text{CN})_4'''$. Здесь медь не находится уже в виде иона, а составляет часть комплексного иона и в этом состоянии не дает присущих ей реакций. При прибавлении сернистого водорода к такому раствору не образуется осадка, и этим обстоятельством пользуются для отделения меди от кадмия. Правда, при прибавлении избытка цианистого калия к солям кадмия, последний, подобно меди, большей частью не остается положительным ионом и входит в состав комплексного отрица-

тельного иона $\text{Cd}(\text{CN})_4''$, но этот ион далеко не является таким стойким, как соответствующий комплексный ион, содержащий медь. Все такие сложные ионы могут расщепляться на простые ионы по уравнениям, подобным следующим:

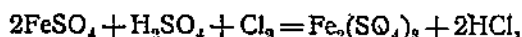


Этой способностью различные ионы обладают в различной степени. Для комплексного иона, содержащего кадмий, она выражена очень резко, в случае же комплексного иона, содержащего медь, она проявляется гораздо слабее. Таким образом, в растворе $\text{K}_2\text{Cu}(\text{CN})_4$ имеется едва заметное количество иона меди Cu' , между тем как в растворе $\text{K}_2\text{Cd}(\text{CN})_4$ ион кадмия $\text{Cd} \cdot$ находится в довольно большом количестве. Поэтому на первый раствор сернистый водород лишь едва действует, а во втором легко дает осадок. Раствор железисто-синеродистого калия почти совершенно не содержит ферро-иона $\text{Fe} \cdot$ и не дает ни одной из обычных реакций закисных солей железа.

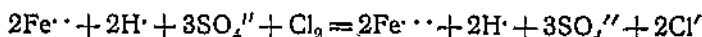
Самая обыкновенная реакция на серебро есть образование осадка хлористого серебра при прибавлении к раствору солей серебра растворимой хлористоводородной соли. Это служит реакцией на ион серебра Ag' , но не на серебро вообще. Если прибавить цианистый калий к раствору соли серебра в таком количестве, чтобы растворился образующийся сперва осадок цианистого серебра, то при действии растворимой хлористоводородной соли осадка уже не образуется. И здесь серебро сделалось частью довольно стойкого комплексного отрицательного иона $\text{Ag}(\text{CN})_2'$, который дает очень незначительное количество иона серебра путем диссоциации; вследствие этого обычные реактивы на ион серебра не могут обнаружить его присутствие. То же самое имеет место и в случае раствора соли серебра в присутствии серноватистокислого натрия. При прибавлении этой соли к раствору азотносеребряной соли мы получаем сперва белый осадок серноватистокислого серебра $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$, который при дальнейшем прибавлении серноватистокислого натрия растворяется, образуя двойную соль NaAgS_2O_3 . Эта соль диссоциирует, главным образом, на ион $\text{Na} \cdot$ и комплексный отрицательный ион, $\text{AgS}_2\text{O}_3'$, так что в растворе имеется очень небольшое количество ионов серебра, и обычные реактивы не дают ни одной характерной реакции на серебро.

Изменение числа электрических зарядов, соединенных с положительным или отрицательным радикалом, сопровождается полным изменением свойств данного радикала. Так, реакции ферро-иона, $\text{Fe} \cdot$ совершенно отличны от реакции ферри-иона, Fe'' , а реакции перманганат-иона, MnO_4' сильно отличаются от реакций манганат-иона, MnO_4'' . В связи с такими изменениями числа электрических зарядов ионов читателю полезно помнить, что приращение положительного заряда или удаление отрицательного заряда соответствует так называемому окислению в растворе, а удаление положительного заряда или приращение отрицательного заряда соответствует восстановлению. Так, мы говорим, что мы окисляем закисную соль железа, превращая ион $\text{Fe} \cdot$ в Fe'' и восстанавливаем марганцовую соль в марганцовистую, превращая ион MnO_4' в ион MnO_4'' . В первом случае увеличивается число положительных зарядов, а во втором — отрицательных.

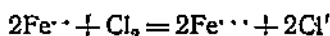
Если написать уравнение



предполагая, что все электролиты сполна ионизированы, то получим

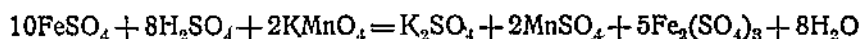


или

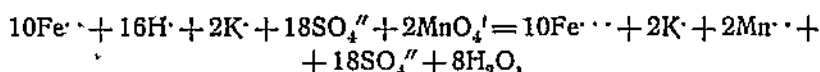


С этой точки зрения вся реакция сводится к одновременному появлению положительного и отрицательного зарядов. Ферро-ион принимает положительный заряд и „оxygenяется“ в ферри-ион. Незаряженный хлор принимает отрицательный заряд и „восстанавливается“ в хлор-ион. В этом случае кислород не передается, так что мы лишь по аналогии можем называть подобный процесс окислением. Впрочем, только что указанный способ рассмотрения такого рода реакций оказывается иногда полезным.

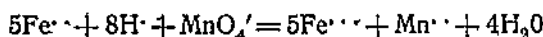
Когда действительно происходит передача кислорода, то меняется и состав и заряд ионов, и ионную точку зрения при данных процессах можно применить лишь к таким группам веществ, состав которых не меняется. Так, если мы рассмотрим реакцию



которая происходит при столь сильном разбавлении, что все электролиты сполна диссоциированы, то наше уравнение примет вид



или

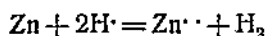


Здесь опять-таки мы имеем „окисление“ ферро-иона в ферри-ион. Группа $8\text{H}^{\cdot} + \text{MnO}_4'$ потеряла шесть положительных и один отрицательный заряд, перейдя в группу $\text{Mn}^{\cdot\cdot} + 4\text{H}_2\text{O}$, т.е. потеряла в целом пять положительных зарядов, и вследствие этого „восстановилась“.

Когда металл переходит в раствор в виде иона, то он получает один или несколько положительных зарядов, и, таким образом, действует, как восстановитель. Например, в реакции



или



цинк „оxygenился“, перейдя в состояние цинк-иона, а водород „восстановился“, перейдя из ионного состояния в состояние свободного водорода. Применение терминов „окисление“ и „восстановление“ к переходу водорода или металла из свободного состояния в соединение—в кислоту или соль—мало употребительно, но оно вполне справедливо. Свободный цинк и свободный водород при подходящих условиях несомненно суть

восстановители, между тем как в ионном состоянии, в серноцинковой соли или серной кислоте, их никоим образом нельзя считать восстановителями.

В лабораториях и при операциях технической химии часто пользуются уменьшением растворимости, претерпеваемым солью, кислотой или основанием при прибавлении к данному раствору другого электролита, имеющего общий с первоначальным электролитом ион (стр. 308). Если мы желаем приготовить чистый препарат хлористого натрия, то, взяв концентрированный раствор нечистой соли, пропускаем в него газообразный хлористый водород или прибавляем концентрированный раствор соляной кислоты. Тогда большая часть хлористого натрия осаждается, и притом в более чистом виде, чем растворенная вначале соль. Предположим, что раствор хлористого натрия насыщен или почти насыщен. Прибавление сильно ионизированного и чрезвычайно хорошо растворимого хлористого водорода сильно увеличивает количество ионов хлора, и вследствие этого количество ионов натрия должно уменьшиться, путем выделения хлористого натрия, чтобы произведение концентраций ионов могло оставаться приблизительно постоянным. Даже если раствор с самого начала не насыщен хотя бы приблизительно, то прибавление в достаточном количестве хлор-иона из хлористого водорода может довести произведение ионов до постоянной величины и таким образом вызвать осаждение части хлористого натрия.

Если требуется выполнить только что описанный способ очищения соли, то необходимо, чтобы прибавляемое вещество было значительно более растворимо, чем первоначальное; это особенно необходимо в том случае, когда оба вещества ионизированы приблизительно одинаково, как это бывает в случае большинства солей, сильных кислот и сильных оснований. Если мы попробуем получить осадок в насыщенном растворе хлористого натрия путем прибавления сравнительно менее растворимого хлористого бария, то осядет очень мало хлористого натрия. Это происходит в силу того, что ионное произведение растворимости для хлористого бария гораздо меньше соответствующего произведения для хлористого натрия; а это обуславливается меньшей растворимостью и, до известной степени, более слабой ионизацией первого вещества. Поэтому при прибавлении хлористого бария к раствору поваренной соли в него поступает очень мало ионов хлора, и, вследствие этого, концентрация ионов натрия не должна сильно уменьшаться путем осаждения. Эффект меньше еще потому, что большая концентрация ионов хлора, образующихся из хлористого натрия, допускает одновременное существование в растворе весьма малой концентрации ионов бария из хлористого бария, при условии, чтобы не превысилась ионное произведение растворимости последнего; другими словами, растворимость хлористого бария в насыщенном растворе поваренной соли гораздо ниже, чем в воде, так что в раствор переходит очень малое его количество, вытесняющее хлористый натрий.

Натриевые соли ароматических сульфоновых кислот часто получают в чистом виде из раствора при прибавлении хлористого натрия или едкого натра. Обыкновенно, эти соли гораздо менее растворимы, чем хлористый натрий или едкий натр, и вследствие этого при прибавлении ионов натрия, образующихся из концентрированного раствора соли или твердого едкого натра, большая часть их выделяется из раствора.

Органические кислоты часто легко выделять из водного раствора путем прибавления хлористого водорода, причем в данном случае активным веществом является ион водорода. Даже сравнительно легко растворимая кислота, как сульфокамфорная, почти нацело может быть выделена из ее водного раствора путем насыщения газообразным хлористым водородом.

Высаливание мыла представляет один из самых старых способов применения рассматриваемого принципа. Когда какой-либо жир омыляется умеренно разбавленным раствором едкого натра, то он весь постепенно переходит в раствор; чтобы получить хорошее мыло, необходимо отделить составляющие его натриевые соли жирных кислот от глицерина, образующегося при омылении, и от избытка взятой едкой щелочи. Отделение легко произвести путем прибавления поваренной соли или концентрированного рассола. Натриевые соли высших жирных кислот сравнительно мало растворимы в воде, и поэтому при прибавлении какой-либо растворимой соли, например хлористого натрия, они почти целиком выделяются из раствора в виде творожистой массы. Если жир омылить концентрированным раствором едкого натра, то в этом растворе будет достаточное количество натрия в виде ионов, способное выделить мыло, лишь только оно образуется. Осаждение мыла этими способами вызывается не только действием ионов. Так как мыло находится отчасти в коллоидном состоянии, то здесь в известной степени происходит осаждение коллоида посредством добавления электролита (стр. 214).

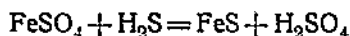
Если жир омылить едким кали, а не натром, то получится раствор калиевых солей жирных кислот. Если этот раствор достаточно концентрирован, то при охлаждении принимает консистенцию так называемого „жидкого“ мыла. Такие мыла, как таковые, вообще не отсаливаются, но применяются в смеси с глицерином и с избытком щелочи. Чтобы получить калиевые соли свободными от этих примесей, мы должны прибавить к данному раствору концентрированный раствор хлористого калия. Тогда калиевые соли жирных кислот выделяются в виде некоторой студенистой массы, содержащей значительное количество воды и сохраняющей характерные свойства жидкого мыла.

При старом способе приготовления твердого или натриевого мыла жир омыляли поташом, так как эта щелочь весьма легко получалась из древесной золы. К полученному после омыления раствору добавляли хлористый натрий. При действии последнего выделялось не мягкое калиевое мыло, а твердое натриевое в силу двойного разложения, происшедшего между хлористым натрием и калиевыми солями; при этом получались хлористый калий и натриевое мыло. Затем эти натриевые мыла отделялись избытком хлористого натрия. При прибавлении хлористого натрия к раствору калиевых солей последние, как таковые, не могут быть выделены из раствора в значительном количестве, ибо эти вещества не имеют общего иона. Если мы примем во внимание, что в растворе одновременно существуют катионы калия, натрия и анионы хлора, жирных кислот, то будет ясно, что эти свободные ионы могут соединиться попарно двумя способами; при этом ион натрия, который первоначально был связан с ионом хлора, теперь имеет возможность соединиться с анионами жирных кислот. Это действительно так и происходит, ибо ионное произве-

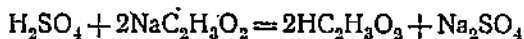
дение растворимости натриевых солей этих кислот гораздо меньше нонного произведения растворимости, соответствующего калиевым солям, так как натриевые соли гораздо менее растворимы. При данных условиях действительное ионное произведение натрия и анионов превышает величину растворимости, и, благодаря этому, часть натриевых солей выпадает из раствора, а калий остается большей частью в виде хлористого калия.

Если взять насыщенный водный раствор какой-либо соли, то прибавление неэлектролита будет влиять на растворимость в гораздо меньшей степени, чем прибавление электролита, содержащего ион, общий с первоначально растворенным веществом. Однако, всегда будет наблюдаться некоторое влияние, ибо растворитель меняется при прибавлении постороннего вещества, а всякое изменение природы растворителя оказывает свое влияние на растворимость рассматриваемого вещества. Если само прибавляемое вещество не является растворителем для первоначального вещества, то общее влияние выразится в незначительном осаждении из насыщенного водного раствора. Если прибавить небольшое количество электролита, который не содержит общего с первоначально растворенным электролитом иона, то общее влияние будет состоять в уменьшении действительной величины произведения ионов последнего, и, благодаря этому, увеличится его растворимость. Это происходит потому, что прибавление второго электролита вызывает двойное разложение, так что некоторое количество первоначальных ионов образует часть неионизированных молекул. В случае возможности образования двойных или кислых солей, понятно, равновесие сильно усложнится, и без непосредственного опыта невозможно сказать, как будет влиять на растворимость прибавление нового вещества.

Прибавление какой-либо соли слабой кислоты к самой кислоте часто практикуется при операциях аналитической химии для того, чтобы уменьшить силу данной кислоты, т.-е. концентрацию ионов водорода (стр. 298). Если добавить к раствору сернокислой закиси железа большой избыток уксусонатриевой соли, то сравнительно легко осадить железо в виде сернистого железа сернистым водородом. Без прибавления уксусонатриевой соли осаждения не бывает — раствор принимает лишь темную окраску. Старое объяснение этого различия заключалось в следующем: предполагалось, что при прибавлении уксусонатриевой соли к раствору сернокислой закиси железа кислота, освобождающаяся вследствие действия сернистого водорода по уравнению



должна тотчас же подействовать на уксусонатриевую соль и образовать серно-кислый натрий и уксусную кислоту:



При этом предполагалось, что сернистое железо легко растворимо в серной кислоте, но не растворимо в уксусной кислоте. Однако, это объяснение неудовлетворительно: если к сернокислой закиси железа добавить уксусонатриевой соли не больше, чем требуется для двойного разложения, то осаждение произойдет лишь в незначительной степени; если добавить уксусной кислоты, то образовавшийся первоначально осадок

растворится. Таким образом, уксусная кислота при этих условиях растворяет сернистое железо. Если же теперь к этому же раствору добавить большое количество уксуснонатриевой соли, то вновь оседает сернистое железо. Следовательно, обратное осаждение обусловливается уменьшением степени ионизации уксусной кислоты при прибавлении уксуснонатриевой соли, а не одним только двойным разложением, как прежде предполагалось.

Хлористый аммоний действует подобным же образом на раствор гидрата окиси аммония, сильно уменьшая ионизацию, а потому и силу этого основания. Этим обстоятельством пользуются при аналитическом отделении железа, хрома и алюминия от цинка, марганца, магния и т. д. Гидроокиси $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$ суть чрезвычайно слабые основания, а гидроокиси $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и т. д. — сравнительно сильные основания. Если к какой-либо соли этих металлов прибавить раствор гидрата окиси аммония, то в каждом случае осаждаются гидраты окисей, хотя иногда осаждение может быть лишь частичным. Но если при этом имеется избыток хлористого аммония (или другой аммониевой соли), то сила гидрата окиси аммония, как основания, значительно понижается: хотя он еще способен осадить сполна очень слабые трехвалентные гидроокиси, но соли более сильных двухвалентных гидроокисей остаются неразложенными. Однако, следует помнить, что это не есть единственная причина действия хлористого аммония: он обладает также свойством благоприятствовать образованию комплексных аммиачных ионов и предотвращать таким образом осаждение, которое в противном случае имело бы место при действии гидрата окиси аммония.

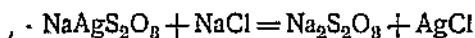
На стр. 307 было указано, что прибавление какого-либо сильно ионизированного электролита, скажем, хлористого натрия, должно оказать на ионизацию уксусной кислоты практически то же действие, что и прибавление сильно ионизированной уксуснокислой соли. Хотя это и верно, но не следует думать, что прибавление хлористого натрия к раствору закисной соли железа, содержащему достаточное количество уксусной кислоты, чтобы как раз предотвратить осаждение сернистым водородом, окажет такое же конечное влияние, как эквивалентное количество уксуснонатриевой соли. Степень ионизации уксусной кислоты действительно уменьшается в том же отношении, как и прежде, но при этом, благодаря двойному разложению, одновременно образуется соляная кислота; так как последняя сильно ионизирована, то после прибавления хлористого натрия количество ионов водорода в растворе становится несколько больше, чем прежде, так что здесь происходит увеличение общей активной кислотности раствора. Поэтому и осаждения сернистого соединения не происходит.

В аналитической химии обыкновенно практикуется промывание осадка раствором осадителя, в особенности при количественных операциях. Понятно, теоретическим основанием для этого служит то, что плохо растворимый осадок имеет общий с осадителем ион; вследствие этого он менее растворим в растворе этого вещества, чем в чистой воде. Поэтому, если другие обстоятельства позволяют, то следует производить промывание разбавленным раствором осаждающего вещества, а не одной только водой.

Если при смешении растворов двух электролитов теоретически возможно путем двойного разложения получение нерастворимого вещества, то, в общем, действительно, происходит двойное разложение.

Например, при прибавлении какой-либо серноокислой соли к любой бариевой соли неизменно происходит двойное разложение, и осаждается серноокислый барий. С точки зрения теории электролитической диссоциации легко можно дать этому понятное объяснение. Произведение растворимости ионов серноокислого бария весьма невелико; поэтому, лишь только барий-ион и сульфат-ион смешаются в количестве, превышающем этот предел растворимости, выпадает серноокислый барий. А соли бария и растворимые серноокислые соли все легко образуют в растворе ионы. Поэтому осаждение серноокислого бария происходит всегда, если растворы не слишком сильно разбавлены, чтобы достигнуть произведения растворимости.

Исключения из этого правила наблюдаются лишь тогда, когда возможно существование или образование комплексных ионов, или же когда в данную пару веществ входит слабая кислота или слабое основание. Если прилить раствор серноватистосеребрянонатриевой соли к раствору хлористого натрия, то теоретически возможна реакция



но эта реакция не совершается, так как серноватистосеребрянонатриевая соль дает так мало ионов серебра, что не достигается перехода за пределы произведения растворимости хлористого серебра, и практически все серебро остается в растворе в виде комплексного иона AgS_2O_3 (стр. 326). На этом же самом основании, в присутствии цианистых солей или аммиака часто не происходит осаждения там, где этого можно было бы ожидать в условиях двойного разложения.

Если к какой-либо бариевой соли прибавить серную кислоту, то осаждается серноокислый барий так же легко, как и при действии любой серноокислой соли. Иначе обстоит дело в случае солей винной кислоты. Если к раствору виннонатриевой соли прибавить хлористый кальций, то образуется осадок виннокальциевой соли. Но если вместо виннонатриевой соли взять винную кислоту, то не получится никакого осадка. Причины этой разницы не приходится искать далеко. При применении виннонатриевой соли в растворе имеется большое количество тартрат-ионов, так как натриевая соль сильно ионизирована, и переход за пределы произведения растворимости виннокальциевой соли оказывается значительным. Если взять винную кислоту, то будем иметь сравнительно мало тартрат-ионов, ибо винная кислота не сильно ионизирована. Поэтому ионное произведение кальций-иона и тартрат-иона ниже произведения растворимости виннокальциевой соли, и осаждения не происходит. По той же причине растворы солей некоторых металлов легко дают осадок при действии сернистых щелочей, но не при действии сернистого водорода. В общем можно сказать, что когда все данные вещества сильно ионизированы в растворе, и образование комплексных ионов исключается, то при теоретической возможности действительно происходит осаждение; а между тем, если одно из реагирующих веществ слабо ионизировано, то осаждение может либо произойти лишь в ограниченной степени, либо оно вовсе не наблюдается. Осаждение может быть почти полным, даже в случае слабо ионизированного вещества, если произведение растворимости осаждаемого вещества ничтожно мало, т.-е. если данное вещество лишь едва-едва растворимо. Это наблюдается, например, в случае сернистого серебра,

так что сернистый водород, хотя он и очень, плохо диссоциирован, легко осаждает это вещество из раствора азотосеребряной соли.

В тесной связи с образованием осадков, при смешении растворов электролитов, находится растворимость осадков в растворах электролитов. Следует помнить, что так называемые нерастворимые вещества являются просто плохо растворимыми и что присутствие электролитов в растворяющей воде меняет растворимость, влияя на концентрацию ионов, при соединении которых образуется осадок. Путем измерения электропроводности насыщенных растворов Кольрауш определил растворимость наиболее обыкновенных „нерастворимых“ веществ; его результаты приведены в следующей таблице, причем растворимость выражена в миллионных долях, т.-е. миллиграммах на литр, при 18°:

	Растворимость
Хлористое серебро	1.34
Бромистое „	0.107
Иодистое „	0.0035
Хлористая ртуть	(2) ¹⁾
Иодная „	0.3
Фтористый кальций	16
Сернобариевая соль	2.3
Серностронциевая „	114
Сернокальциевая „	2023
Серновинцовая „	41
Щавелевобариевая „	86
Щавелевостронциевая „	46
Щавелевокальциевая „	5.6
Углебариевая „	24
Углестронциевая „	11
Углекальциевая „	13
Углевинцовая „	3
Хромовосеребряная „	25
Хромовобариевая „	3.5
Хромовосвинцовая „	0.1
Гидрат окиси магния	9

Произведение растворимости хлористого серебра в воде очень мало, соответственно очень слабой растворимости этой соли. Если, имея эту твердую соль в воде, прибавим азотной кислоты к раствору, то мы очень мало нарушим равновесие. Растворенное хлористое серебро почти сплошь ионизировано, и азотосеребряная соль и хлористый водород, которые из него могли бы образоваться при действии азотной кислоты, были бы также почти нацело ионизированы. Поэтому прибавление азотной кислоты не влияет заметно на ионы серебра и хлора в растворе, а в силу этого не влияет и на растворимость хлористого серебра. Рассмотрим, с другой стороны, какое влияние производит прибавление соляной кислоты на растворимость виннокальциевой соли. Последняя в водном растворе сильно ионизирована, но при прибавлении соляной кислоты тотчас же выделяется винная кислота, которая лишь слабо диссоциирует в присутствии сильно диссоциированной соляной кислоты. Поэтому концентрация тартрат-иона сильно уменьшается, и произведение концентрации ионов падает ниже произведения растворимости, т.-е. раствор делается ненасыщенным по от-

¹⁾ Эта величина, вероятно, слишком высока вследствие гидролитической диссоциации. Другой метод дает 0.8 мг на литр.

ношению к виннокальциевой соли. Вследствие этого растворяется новое количество этой соли и процесс растворения продолжается до тех пор, пока произведение концентрации ионов вновь не достигнет произведения растворимости. Из этого видно, что данное количество соляной кислоты не может растворить неограниченное количество виннокальциевой соли. Однако, если мы возьмем достаточный избыток кислоты, то данное количество виннокальциевой соли всегда может быть растворено полностью.

В общем, мы можем сказать, что сильные кислоты в водном растворе не будут заметно растворять соли таких же сильных кислот, или даже соли почти таких же сильных кислот: двойное разложение, происходящее в растворе, не будет при этом в значительной степени влиять на концентрацию ионов, регулирующих растворимость. С другой стороны, сильные кислоты вообще легко могут растворять нерастворимые соли слабых кислот: в этом случае освобождается слабая кислота, которая, будучи мало ионизирована, уменьшает произведение концентраций ионов; вследствие этого твердое вещество растворяется, чтобы восстановить равновесие раствора. Иногда, когда произведение растворимости соли слабой кислоты чрезвычайно мало, как в случае сернистого серебра, даже эквивалентное количество сильной кислоты, например, азотной, не может растворить заметного количества: произведение растворимости достигается скоро, как только азотносеребряная соль и сернистый водород начинают появляться в растворе. Слабые кислоты, как мы можем ожидать, не растворяют „нерастворимых“ солей более сильных кислот. Щавелевокальциевая соль легко растворима в соляной кислоте, но почти совершенно не растворяется в уксусной кислоте. В первом случае концентрация оксалат-иона в водном растворе уменьшается вследствие прибавления соляной кислоты, между тем как во втором случае она мало меняется. Поэтому щавелевокальциевая соль должна раствориться в растворе соляной кислоты, чтобы восстановить произведение растворимости. Если же взять раствор уксусной кислоты, то произведение концентрации ионов едва будет отличаться от произведения растворимости, так что щавелевокальциевая соль должна раствориться лишь в небольшом количестве или вовсе не перейдет в раствор.

Как было уже указано, число данного рода ионов в растворе сильно может изменяться при образовании комплексных ионов. Если к насыщенному раствору хлористого серебра в присутствии твердого хлористого же серебра прибавить некоторое количество цианистого калия, то свободный ион циана соединится с некоторым количеством иона серебра и даст комплексный ион $\text{AgC}_2\text{N}'_2$. Благодаря этому, произведение концентрации ионов серебра и хлора падает ниже величины равновесия, т.-е. ниже произведения растворимости; вследствие этого должно раствориться хлористое серебро, чтобы восстановить равновесие. Если количество добавленного цианида невелико, то хлористое серебро не растворится полностью, но если взять достаточный избыток цианида, то растворение хлористого серебра будет полное. В случае чрезвычайно малой величины произведения растворимости, как это бывает при сернистом серебре, цианистый калий проявляет лишь слабое растворяющее действие, и при прибавлении сернистого калия растворенное сернистое серебро вновь легко осаждается. Растворяющее действие серноватокислого натрия или аммиака на „нерастворимые“ соединения серебра по существу

имеет подобный же характер: повышенная растворимость обуславливается образованием комплексных ионов, при соответственном исчезновении ионов серебра. Следует заметить, что по степени растворимости хлористого, бромистого и иодистого серебра в воде (указанной в таблице на стр. 333) порядок их таков же, как и порядок их растворимости в аммиаке, — это совпадает с предположениями, сделанным на основании изложенной выше теории.

Теория электролитической диссоциации оказывает некоторую помощь при объяснении действия индикаторов, применяемых в ацидиметрии и алкалометрии. Сами индикаторы имеют кислотный или щелочной характер, но они всегда являются весьма слабыми по сравнению с теми кислотами и щелочами, присутствие которых они обнаруживают. Их действие обуславливается изменением цвета, которое они претерпевают при нейтрализации. Например, фенолфталеин представляет вещество с очень слабым кислотным характером, так как в водном растворе почти совершенно недиссоциирован и бесцветен. Но если к нему добавить сильную щелочь, например, едкого натра, то образуется натриевая соль, и раствор принимает интенсивно розовую окраску. Все растворимые соли фенолфталеина окрашены¹⁾, и окраска в эквивалентных растворах является одинаково интенсивной, если эти растворы очень разбавлены; поэтому, на основании теории электролитической диссоциации, мы вправе прийти к заключению, что данный цвет обуславливается анионом фенолфталеина, так как он является общим веществом для всех разбавленных растворов солей фенолфталеина. Недиссоциированное вещество не имеет цвета. Рассмотрим, что происходит при титровании раствора кислоты в присутствии фенолфталеина, как индикатора. В присутствии кислоты этот индикатор, являющийся очень слабой кислотой, ионизирован даже меньше, чем в чистой воде, и вследствие этого незаметно никакой окраски. Но лишь только нейтрализуется имеющаяся первоначально в растворе кислота, то при прибавлении одной лишней капли щелочи образуется соответствующая щелочная соль фенолфталеина, т.е. из фенолфталеина получается анион, и раствор тотчас же принимает характерную для этого аниона розовую окраску.

Чтобы резко отличить нейтральную точку, необходимо, прежде всего, чтобы титруемая кислота была значительно сильнее самого фенолфталеина, а щелочь — сильной щелочью. Если титруемая кислота является такой слабой, что ее соли даже с сильными основаниями подвергаются гидролитической диссоциации в водном растворе, то ясно, что фенолфталеин неспособен резко обнаружить нейтральную точку: задолго до прибавления достаточного для полной нейтрализации количества щелочи образующаяся соль начинает расщепляться на свободную кислоту и свободное основание, часть которого нейтрализует фенолфталеин: таким образом, получается бледно-розовая окраска, которая постепенно делается более густой, по мере прибавления щелочи. В виду этого карболовую кислоту и другие фенолы нельзя титровать щелочью с фенолфталеином, так как их соли

¹⁾ Фенолфталеин представляет пример „псевдокислоты“, т.е. такой кислоты, соли которой имеют не то же химическое строение, как сама кислота. Например, получающаяся при прибавлении едкого натра к раствору фенолфталеина розовая соль не есть, строго говоря, соль бесцветного фенолфталеина, и представляет собой соль изомерной кислоты. Но это обстоятельство несколько не влияет на изложенное в тексте объяснение.

подвергаются гидролизу (ст. стр. 317). Многоосновные кислоты часто образуют нейтральные соли, которые в водном растворе отчасти гидролизуются, и поэтому для них также нельзя определенно обнаружить нейтральную точку. Например, обыкновенная фосфорнонатриевая соль, т.-е. фосфорнодвунатриевая соль, хотя формально и является кислой солью, но, вследствие незначительного гидролиза, с фенолфталеином дает щелочную реакцию. В случае угольной кислоты фенолфталеин указывает приблизительно нейтральную точку, когда в растворе имеется кислая угленатриевая соль, а с нейтральной угленатриевой солью он дает сильно розовую окраску. Поэтому, так как угольная кислота относится к фенолфталеину, как кислота, т.-е. так как она более сильная кислота, чем фенолфталеин, то ее следует удалять из щелочи, которой титруются кислоты. Для этого в качестве щелочи лучше всего брать баритовую воду, предохраняя ее от доступа угольной кислоты из воздуха. Вся угольная кислота, какая только могла быть первоначально в этой щелочи, осаждается в виде углелавровой соли, и, благодаря этому, получается прозрачная жидкость и устраняется источник ошибки.

Если взять слабое основание, то, благодаря гидролизу, в этом случае также нельзя определенно обнаружить нейтральную точку. Так, никогда нельзя пользоваться аммиаком для титрования с фенолфталеином, так как аммониевая соль фенолфталеина, представляющая собой продукт соединения слабого основания с очень слабой кислотой, гидролизowana в водном растворе; вследствие этого нейтральная точка не обнаруживается точно, если даже аммониевая соль кислоты, первоначально находившейся в растворе, не подвергается гидролизу. С другой точки зрения это можно объяснить так: образующаяся при нейтрализации кислоты аммониевая соль настолько уменьшает силу малого избытка аммиака, что последний неспособен вызвать ионизацию фенолфталеина в достаточной степени и дать густую розовую окраску, необходимую для резкого эффекта; поэтому приходится прибавлять больше аммиака и при этом окраска только постепенно делается густой. Итак, фенолфталеин является хорошим индикатором при титровании слабых кислот сильными основаниями.

Применение теории электролитической диссоциации для объяснения действия других индикаторов не так просто, как в случае фенолфталеина; обыкновенно эти индикаторы имеют амфотерный характер, т.-е. кислотный или основной, сообразно с обстоятельствами, и поэтому образуют два ряда солей: один ряд с сильными кислотами, а другой с сильными основаниями (стр. стр. 320). Таким образом, в растворе в этом случае может быть несколько родов окрашенных ионов, кроме, быть может, также окрашенного неионизованного индикатора. Поэтому, объяснение действительного цвета различных растворов по теории электролитической диссоциации иногда затруднительно.

Многие применения теории электролитической диссоциации к обычным лабораторным работам можно найти в книге

В. Оствальда, *Научные основания аналитической химии*.

I. Stieglitz, *Qualitative Chemical Analysis*. Vol. 1. *Theoretical Principles and their Application*. New-York. 1912.

ГЛАВА ТРИДЦАТАЯ.

ЭЛЕКТРОДВИЖУЩАЯ СИЛА.

В главе о кинетической теории (стр. 90) было указано, что равновесие между твердым веществом и его насыщенным раствором можно понимать, как равновесие двух противоположных сил: с одной стороны, упругости растворения или способности твердого вещества переходить в растворенное состояние, и, с другой стороны, — осмотического давления, производимого растворенным веществом. Подобное же представление было применено Нернстом к равновесию между металлом, например, цинком, и раствором, содержащим этот самый металл в виде положительно заряженного иона, например, раствором серноокислого цинка. Металлическому цинку можно приписать известное электролитическое напряжение растворения, или стремление переходить в раствор в ионном состоянии. Это стремление уравнивается осмотическим давлением положительно заряженного цинка, или цинк-иона, в растворе; может получиться известное осмотическое давление цинк-иона, при котором металлический цинк не будет ни переходить в раствор, ни осаждаться из него. Это определенное осмотическое давление, как раз уравнивающее упругость растворения цинка, называется электролитическим давлением растворения цинка.

Однако, очевидно, это равновесие между металлом и его электролитическим раствором должно глубоко отличаться от равновесия между твердой солью и ее раствором. В последнем случае, если не достигнута величина растворимости, то соль растворяется, а если величина растворимости превзойдена, то соль осаждается. В случае же цинка и серноцинковой соли металл можно привести в соприкосновение с водным раствором этой соли любой концентрации, т.-е. с раствором, имеющим любое осмотическое давление цинк-иона, и все-таки не будет ни заметного перехода цинка в раствор, ни осаждения цинка из раствора. Причины не приходится искать далеко. Когда соль переходит в раствор, образуются положительно заряженные ионы, но в то же самое время получают также и отрицательно заряженные ионы в эквивалентном количестве, которые и переходят в раствор вместе с первыми. С другой стороны, когда металлический цинк переходит в раствор, в виде положительно заряженного цинк-иона, то в то же самое время отрицательного иона не образуется; благодаря этому, раствор электростатически заряжается положительным электричеством, а металлический цинк — отрицательным электричеством. Электрические заряды препятствуют равномерной диффузии

по всему раствору цинк-иона, образовавшегося из металлического цинка, и на поверхности соприкосновения металла и раствора образуется двойной электрический слой (отрицательный на металле и положительный в растворе), который напоминает заряженный конденсатор. Электрическая сила, получающаяся из этого двойного слоя, служит для уравнивания разности между действительным осмотическим давлением цинк-иона и электролитическим давлением растворения цинка.

Если осмотическое давление иона металла превышает электролитическое давление растворения металла, как это бывает, например, в случае меди в растворе серномедной соли, то металлическая медь осаждается на поверхности данного электрода. Вследствие этого электрод делается положительно заряженным, а раствор отрицательно заряженным; при этом носителем отрицательного заряда является сульфат-ион, образующий одну сторону двойного электрического слоя на поверхности раздела металла и раствора. И здесь также мы имеем электрическую силу, которая компенсирует разницу между осмотическим давлением и электролитическим давлением растворения.

Таким образом, когда металл приводится в соприкосновение с одной из его солей, на поверхности соприкосновения устанавливается электродвижущая сила; последняя заставит электрический ток (положительное электричество) идти от металла к раствору, если ионное осмотическое давление меньше давления растворения, и от раствора к металлу, если ионное осмотическое давление превышает давление растворения; при этом необходимо, чтобы условия благоприятствовали установлению тока в данной системе. Так как двойной электрический слой имеет лишь молекулярную толщину, то для установления равновесия достаточно растворения или осаждения чрезвычайно малого количества металла; поэтому при погружении металла в водный раствор какой-либо из его солей заметного химического изменения не происходит, если только металл, подобно натрию, не разлагает воды.

Величины представляющие электролитическое давление растворения металлов, вообще либо необыкновенно высоки, либо необыкновенно малы. Так, вычисление величины давления растворения для цинка дает число равное 10^{18} атмосферам, а величина давления растворения серебра составляет всего 10^{-15} атмосферы. Поэтому вместо них мы будем пользоваться разностью потенциалов между металлами и растворами, содержащими соответствующие ионы металлов, т.е. электродвижущей силой (обусловливаемой разностью между давлением растворения металла и осмотическим давлением иона металла), возникающей на поверхности соприкосновения металла с раствором. Эти электродные потенциалы поддаются прямому измерению и имеют большое практическое значение, так как электродвижущая сила всех гальванических комбинаций зависит, главным образом, от них. В гальванических элементах два металлических проводника погружены в один или несколько электролитических проводников, и на поверхности раздела металлического и электролитического проводника, главным образом, и возникает электродвижущая сила. Электродвижущая сила возникает еще в месте соединения двух металлических проводников, а также при соприкосновении электролитических проводников. Однако, электродвижущая сила в месте соединения металлов

не превышает нескольких милливольт для большинства металлов, и в месте соприкосновения электролитов она также мала, если взять лишь одни растворы солей; последние дают ионы, скорости которых незначительно отличаются друг от друга, а электродвижущая сила при соприкосновении двух электролитических жидкостей обуславливается вообще разностью скоростей ионов. Поэтому для практических целей этими источниками электродвижущей силы часто можно пренебречь, и место соприкосновения металла с раствором можно рассматривать, как единственное место возникновения электродвижущей силы гальванического элемента.

Что касается практического определения электродных потенциалов, то ясно следующее: мы не можем построить системы, соединенной с измерительным прибором (ни с гальванометром, ни с электрометром), менее чем двумя металлическими электродами, соприкасающимися с раствором или растворами. Поэтому при практическом исследовании мы по необходимости имеем дело с двумя электродными потенциалами и измеряем их разность.

Метод измерения электродвижущей силы, применяемый обыкновенно в физико-химических лабораториях, состоит в следующем. Проволока ab (рис. 56) натянута на шкалу и снабжена скользящим контактом c . Концы проволоки соединены с противоположными полюсами батареи E

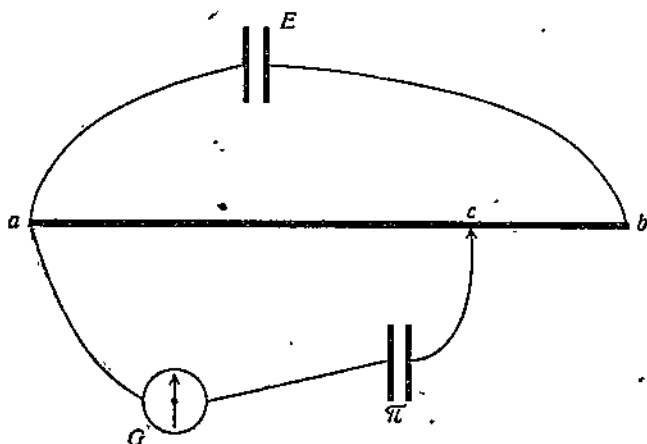


Рис. 56.

с постоянной электродвижущей силой (например, один или два аккумулятора), превышающей измеряемую электродвижущую силу. Система π , электродвижущую силу которой требуется определить, соединена с одной стороны со скользящим контактом c , а с другой стороны с одним концом измерительной проволоки через посредство гальванометра (или электрометра) G , она включается в обратном направлении по отношению к току от батареи E . Контакт передвигают вдоль проволоки до тех пор, пока измерительный прибор не покажет нуль. После этого данную неизвестную систему заменяют элементом с известной электродвижущей силой, π_0 , и вновь передвигают скользящий контакт, пока не получится нуль. Отсчи-

танные длины проволоки пропорциональны электродвижущим силам неизвестного и известного элементов, т.-е. $ac:ac_0 = \pi:\pi_0$.

В качестве элемента с известной электродвижущей силой прежде применялся почти исключительно элемент Кларка (электродвижущая сила = 1.433 вольта при 15°), но его во многих случаях стали заменять нормальным кадмиевым элементом Уистона; международно принятая величина электродвижущей силы последнего составляет 1.0183 вольта при 20° ; его температурный коэффициент равен лишь $+0.00004 (20^\circ - t^\circ)$.

Электрометром, наиболее часто употребляемым в физико-химических лабораториях, служит капиллярный электрометр Липпмана (рис. 57). Поверхностное натяжение жидкого металла, как, например, ртути, при соприкосновении с раствором электролита зависит от разности потенциалов между ртутью и раствором. Поэтому, когда ртуть находится

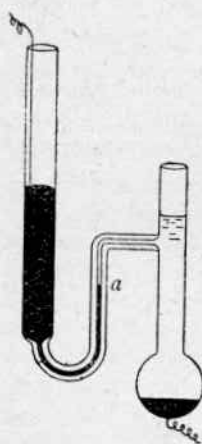


Рис. 57.

в соприкосновении с разбавленной серной кислотой, как это показано на рисунке при *a*, то в капиллярной трубке происходит движение ртути, если заставить ртуть принять потенциал, отличный от того, которым она обладала бы нормально в соприкосновении с электролитом. Предположим, что находящаяся в шарике ртуть соединена с одним полюсом гальванической системы, а ртуть, находящаяся в *ab*, — с другим полюсом; в таком случае, если между этими полюсами существует разность потенциалов, то положение мениска в капилляре изменится. Тогда скользящий контакт *c* (рис. 56) передвигают до тех пор, пока поверхность ртути не перестанет смещаться при замыкании цепи. Если проводник от полюса, соединенного с ртутью в шарике, погружен в трубку шарика, то он должен быть защищен от соприкосновения с серной кислотой; для этого его впаивают в стеклянную трубочку по всей длине, погруженной в кислоту.

Вместо электрометра в качестве нулевого прибора можно с удобством применять чувствительный гальванометр с зеркалом и шкалой.

Соединив надлежащим образом различные электроды и электролитические растворы и измерив электродвижущую силу данных систем, мы можем получить относительные величины электродных потенциалов, например, тех, которые приведены в таблице на стр. 344. Абсолютные величины электродных потенциалов несколько неопределенны, благодаря тому, что трудно получить электрод, имеющий такой же потенциал, как и раствор, в который он погружен. Обыкновенно принимают, что этому условию удовлетворяет ртутный капильный электрод, в котором ртуть выходит из отверстия тонкой струей и разбивается на капли, лишь только приходит в соприкосновение с раствором серной кислоты. Полученный ртутью заряд уносится быстрым потоком капель; поэтому можно принять, что не разбившаяся еще струя ртути имеет тот же потенциал, что и раствор, с которым она находится в соприкосновении. Если соединить этот капильный электрод (электродный потенциал которого мы считаем равным нулю) с другим металлическим электродом, погруженным в ту же жидкость, то электродвижущая сила данной системы будет равна разности

потенциалов между вторым металлом и кислотой. Зная же эту разность потенциалов, мы можем соединить этот второй электрод с другими электродами и получить электродные потенциалы последних. Как было указано, эти абсолютные потенциалы не имеют большого практического значения, так как мы обыкновенно имеем дело с измерением разности между двумя из них; поэтому для получения этой разности нам необходимо знать точно лишь их относительные величины.

Каломельный электрод, как образцовый нормальный электрод с известной разностью потенциалов, нашел себе широкое применение; с ним можно соединять другие электроды для их измерения. Он имеет форму, показанную на рис. 58. Дно трубки покрыто слоем ртути, над которой находится слой каломели, а затем насыщенный раствор хлористого калия. Ртуть соединена с платиновой проволокой, впаянной в дно стеклянной трубки. Боковая трубка с краном наполняется насыщенным раствором хлористого калия и погружается в соответствующую жидкость, после чего можно открыть кран. Абсолютный потенциал этого каломельного электрода обыкновенно считается равным — 0.560 вольта, хотя согласно новейшим исследованиям, повидимому, более вероятной является величина — 0.520 вольта.

Главное преимущество этого электрода заключается в том, что его можно соединить с очень многими другими металлическими электродами в нейтральных растворах их солей. Скорости ионов нейтральных солей мало отличаются друг от друга, и вследствие этого электродвижущая сила, развиваемая при соприкосновении растворов различных солей, сравнительно мала. С другой стороны, если жидкости имеют кислотный или щелочной характер, то они содержат водородный или гидроксильный ион, которые оба движутся с гораздо большей скоростью, чем все остальные ионы (ср. стр. 246); вследствие этого при соприкосновении с другими жидкостями они развивают значительную электродвижущую силу.

Причина возникновения электродвижущей силы при соприкосновении растворов, ионы которых имеют различную скорость, или даже различных растворов одного и того же вещества, анион и катион которого движутся с различной скоростью, была указана Нернстом; ему мы обязаны применением теорий осмотического давления и электролитической диссоциации к электродвижущей силе. Рассмотрим два раствора соляной кислоты различной концентрации, находящиеся в соприкосновении друг с другом. Относительные скорости передвижения ионов можно принять за их относительную скорость диффузии в растворе (ср. стр. 233). Поэтому ион

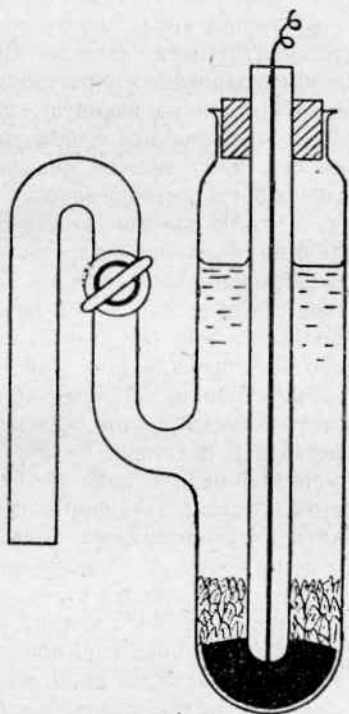


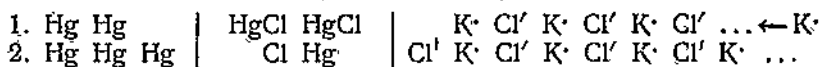
Рис. 58.

водорода более концентрированного раствора должен стремиться диффундировать в более слабый раствор с большей скоростью, чем ион хлора. Но если действительно происходит диффузия, то разбавленный раствор делается положительно заряженным вследствие поступления в него ионов водорода, а концентрированный раствор — отрицательно заряженным, благодаря избытку остающихся ионов хлора. В силу этого установится разность потенциалов между обоими растворами, чего не было бы, если бы анион и катион имели одинаковую скорость передвижения, ибо в таком случае ионизированное вещество диффундировало бы, как одно целое, без нарушения электрической нейтральности. Практическим способом исключения этого диффузионного потенциала, по крайней мере, в значительной степени, является соединение обоих растворов через посредство концентрированного раствора соли, анион и катион которой имеют по возможности одинаковую скорость передвижения. Для этой цели обыкновенно применяются хлористый калий или азотноаммониевая соль (ср. табл. на стр. 232), причем последняя предпочтительнее в силу весьма значительной ее растворимости.

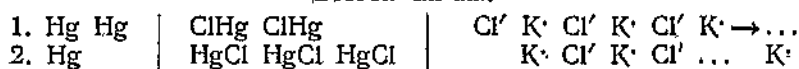
Чтобы данный электрод мог служить нормальным электродом, он должен быть обратимым или неполяризующимся, т.-е. его электродвижущая сила не должна испытывать изменения при прохождении слабого тока через электрод в любом направлении. Это условие выполняется многими металлами, погруженными в растворы, содержащие соответствующий ион. Так, если мы рассмотрим медный электрод в растворе сернокислой меди, то увидим следующее: когда ток идет от раствора к металлу, он осаждает металлическую медь, а когда он идет от металла к раствору, то этот процесс сопровождается растворением металлической меди в виде ее иона. Единственное изменение, происходящее при этом, состоит в незначительном нарушении концентрации раствора электролита (в частности купри-иона, с которым металлическая медь находится в равновесии), но это практически не оказывает влияния на потенциал электрода. Такого рода электрод называется обратимым по отношению к катиону.

Каломельный электрод, в свою очередь, является обратимым по отношению к аниону, т.-е. при прохождении тока в том или другом направлении происходит лишь незначительное изменение концентрации по отношению к ионам хлора. Так, если ток идет от раствора к металлу, то из хлористой ртути осаждается металлическая ртуть, а хлор, бывший первоначально в соединении с металлом, переходит в раствор в виде хлор-иона и нейтрализует катион, доставленный положительным током. Подобным же образом, если ток идет от металла к раствору, то металлическая ртуть превращается в хлористую ртуть, причем необходимый хлор получается из хлор-иона раствора. Следующая схема может служить для иллюстрации этого процесса:

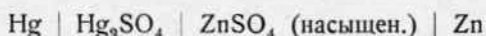
Первый случай.



Второй случай.



Нормальный элемент Кларка и нормальный кадмиевый элемент представляют комбинацию двух таких обратимых электродов, и, таким образом, имеют постоянную электродвижущую силу. Элемент Кларка состоит из двух электродов, один из которых ртутный, а другой цинковый. Цинковая палочка погружается в пасту сернокислого цинка; под этой пастой находится слой пасты практически нерастворимой закисной сернокислой ртути с насыщенным раствором сернокислого цинка: под последней, в свою очередь, находится слой ртути. Ртуть, представляющая другой полюс системы, соединяется с проводником посредством погруженной в нее платиновой проволоки. Элемент можно представить так:



Распространенный тип кадмиевого элемента Уистона представлен на рисунке 59. Одно колено Н-образной трубки содержит ртуть, пасту закисной сернортутной соли, ртути и сернокислого кадмия. Другое колено

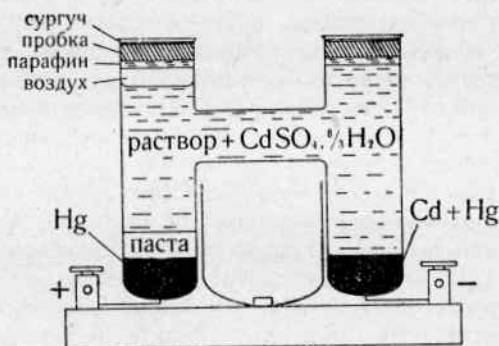
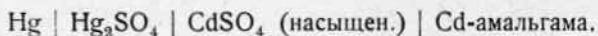


Рис. 59.

содержит амальгаму кадмия (обыкновенно 13⁰/₀); в остальной части трубки, вместе с горизонтальной соединительной трубкой, находится смесь кристаллов гидрата $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$ и их насыщенного раствора. Элемент можно представить следующим образом:



На основании измерений электродвижущей силы соответствующих гальванических систем составлена следующая таблица электродных потенциалов. Числовые величины представляют разности потенциалов в вольтах между металлами и нормальными растворами ионов соответствующих металлов, измеренные по отношению к нормальному каломельному электроду (— 0.56 вольт). Разумеется, в случае металлов, разлагающих воду при обыкновенной температуре, прямое определение невозможно, но ради полноты в скобках указаны для них числа, полученные непрямым путем — посредством вычисления из термодинамических данных. Вычисление является несколько неопределенным, но числа, вероятно, дают, по крайней мере, правильный относительный порядок расположения этих металлов в таблице. Величины для магния и алюминия также очень сомнительны.

Электродный потенциал в вольтах для нормальных растворов катионов.

Калий	K ⁺	(+ 2.9)	Никкель	Ni ²⁺	— 0.05
Натрий	Na ⁺	(+ 2.5)	Олово	Sn ²⁺	— 0.12
Барий	Ba ²⁺	(+ 2.4)	Свинец	Pb ²⁺	— 0.12
Стронций	Sr ²⁺	(+ 2.3)	Водород	H ⁺	— 0.27
Кальций	Ca ²⁺	(+ 1.9)	Медь	Cu ²⁺	— 0.60
Магний	Mg ²⁺	+ 1.52	Мышьяк	As ³⁺	— 0.62
Алюминий	Al ³⁺	+ 1.07	Висмут	Bi ³⁺	— 0.77
Марганец	Mn ²⁺	+ 0.80	Сурьма	Sb ³⁺	— 0.82
Цинк	Zn ²⁺	+ 0.50	Ртуть ¹⁾	Hg ²⁺	— 1.02
Кадмий	Cd ²⁺	+ 0.15	Серебро	Ag ⁺	— 1.04
Железо	Fe ²⁺	+ 0.07	Палладий	Pd ²⁺	— 1.12
Таллий	Tl ⁺	+ 0.045	Платина	Pt ²⁺	— 1.22
Кобальт	Co ²⁺	— 0.045	Золото	Au ³⁺	— 1.42

Применение предыдущей таблицы можно видеть на следующем примере. Если цинковую палочку погрузить в нормальный раствор цинк-иона, то на поверхности соприкосновения получится электродвижущая сила в 0.50 вольта, которая направляет ток от металла к раствору. Подобным же образом, если медную палочку погрузить в нормальный раствор куприона, то образующаяся разность потенциалов будет стремиться направлять ток от металла к раствору с силой в — 0.60 вольта или же от раствора к металлу с силой + 0.60 вольта. Составим из обеих систем одну замкнутую цепь, соединив металлические палочки проволокой и приведя растворы в электрический контакт через стенки пористого сосуда, который свободно пропускает ионы, но замедляет механическое смешение обоих растворов; тогда ток будет идти от металла в раствор в цинковом отделении, от раствора к металлу в медном отделении и обратно от меди к цинку через металлическую соединительную проволоку. Электродвижущая сила в этой цепи, происходящая вследствие контакта металлов и электролитических растворов, равна $+0.50 + 0.60 = 1.10$ вольта. Но прохождение тока не меняет общей природы данной системы; единственное изменение, происходящее при этом, состоит лишь в осаждении меди, растворении цинка и соответствующем изменении концентраций электролитов. В силу этого данная система продолжает доставлять ток при практически постоянной электродвижущей силе и может служить гальваническим элементом. Таким элементом на практике является обыкновенный элемент Даниэля, электродвижущая сила которого по непосредственному измерению равна 1.09 вольта, что совпадает с вышеуказанной величиной.

Если оба металлических полюса элемента состоят из одного и того же металла, и каждый из них погружен в раствор одной и той же соли одинаковой концентрации, — например, цинковые полюсы погружены в раствор сернокислого цинка, — то электродвижущая сила на обеих поверхностях соприкосновения будет иметь одну и ту же величину и поэтому ток не будет идти через цепь. Но электродвижущая сила при соприкосновении металла и раствора зависит от ионной концентрации раствора; поэтому, если система состоит из двух цинковых палочек, погруженных в растворы сернокислого цинка различных концентраций, то

¹⁾ Катион закисных солей ртути является, вероятно, двойным Hg₂²⁺, а не одновалентным Hg⁺.

противоположно направленные электродвижущие силы не будут в точности нейтрализовать друг друга, и при этом получится небольшая электродвижущая сила в цепи, обусловливаемая разностью концентрации обоих растворов сернокислого цинка. Такой элемент называется концентрационным элементом, и электродвижущая сила E в случае электролита с одновалентными ионами, имеющими одинаковую скорость передвижения, равна $0.057 \log \frac{c_1}{c_2}$ вольта при 15° (ср. гл. XXXVI). Если c_1 в

десять раз больше, чем c_2 , то $\log \frac{c_1}{c_2}$ становится равным 1, и вследствие этого электродвижущая сила равна 0.057 вольта. При 25° величина ее равна 0.059, когда ионная концентрация одного раствора в десять раз больше, чем другого. Ток идет от разбавленного раствора к концентрированному, и перенос растворенного вещества происходит таким образом, что концентрации стремятся сравняться. Таким образом, электродный потенциал при 15° между одновалентным металлом и нормальным раствором соответствующих ионов на 0,057 вольта меньше, чем электродный потенциал между тем же металлом и децинормальным раствором ионов металла. Поэтому таблицу электродных потенциалов нормальных растворов легко изменить применительно к растворам любой другой концентрации. Для катионов большей валентности увеличение электродного потенциала, при увеличении разбавления в десять раз, равно $\frac{0.057}{n}$, где n выражает электровалентность. Так, электродный потенциал цинка в децинормальном растворе ионов цинка равен

$$0.50 + \frac{0.057}{2} = 0.53 \text{ вольта.}$$

Так как изменение концентрации растворов, с которыми соприкасаются два металла одинаковой валентности, например, цинк и медь, в одинаковой степени влияет на их электродные потенциалы, то мы наблюдаем следующее: электродвижущая сила элемента Даниэля, поскольку она возникает от соприкосновения металла с раствором, остается без изменения, если растворы сернокислых солей меди и цинка имеют одинаковую ионовую концентрацию, какова бы ни была эта последняя в абсолютных числах.

Классификация металлов в таблице электродных потенциалов обыкновенно известна под именем электрохимического ряда или ряда напряжений металлов и, за некоторыми исключениями, представляет порядок, в котором они вытесняют друг друга из растворов их солей. Так, магний выделяет цинк из раствора цинковой соли, цинк вытесняет медь из раствора медной соли, медь вытесняет серебро, а серебро — золото.

Следует обратить внимание на положение водорода в таблице. Все металлы, находящиеся впереди него в таблице, способны вытеснить водород из „водородной соли“ (см. стр. 344), например, из соляной кислоты, а металлы, идущие за ним в таблице, могут вытеснить водород из кислоты лишь при исключительных условиях. Иногда наблюдаются аномалии. Например, часто случается, что водородный газ не выделяется при потен-

циале, достаточном для освобождения водорода из данного раствора при данном металлическом электроде; иногда даже при потенциалах, гораздо больших, чем теоретическая величина, не происходит образования водорода в заметном количестве. Избыток действительного потенциала против теоретической величины известен под именем перенапряжения как-то да, он различен для различных металлов и различных условий. Далее, алюминий легко растворяется в разбавленной соляной кислоте, но разбавленные кислородные кислоты, как серная и азотная, на него практически не действуют, даже при точке кипения. Подобная же аномалия наблюдается при действии алюминия на растворы медных солей. Азотномедную и серномедную соль можно привести в соприкосновение с алюминием, и при этом не будет осаждения меди, но если взять хлорную медь или если к растворам сернокислой или азотно-кислой соли прибавить хлористый натрий, то немедленно произойдет осаждение меди. Это ненормальное свойство, вероятно, имеет связь с тем обстоятельством, что металлический алюминий при некоторых условиях легко покрывается оболочкой гидратов окиси или основной соли.

Вытеснение металлов водородом из их солей нелегко осуществить при обыкновенных условиях. Ток водорода, проходящий пузырьками через раствор хлорной платины (хлороплатиновой кислоты), осаждает платину, но подобный способ оказывается недействительными, например, в случае сернокислой меди, хотя в электрохимическом ряду медь следует за водородом. Однако, если раствор сернокислой меди подвергнуть действию водорода при 90° и при давлении в 100 атмосфер, то медь выпадает сплошь в металлическом состоянии.

Когда металл, предшествующий водороду в электрохимическом ряду, приходит в соприкосновение с водным раствором соли другого металла, который также предшествует водороду, то, очевидно, можно наблюдать два явления. Возьмем, например, магний в растворе сернокислого цинка. Магний разлагает воду с выделением водорода даже при обыкновенной температуре. Поэтому, если его внести в раствор сернокислого цинка, он может вытеснить водород из воды; но он может вытеснить также цинк из сернокислого цинка. На деле обе эти реакции протекают одновременно. Вначале водород выделяется медленно, и цинк осаждается на магнии. По мере хода реакции выделение водорода становится гораздо сильнее. Это, по видимому, обуславливается образованием цинко-магниевой пары (подобно цинко-медной паре), которая при разложении воды действует гораздо активнее, чем каждый металл отдельно.

Так как электродные потенциалы приведенной нами таблицы применимы к металлам в нормальных растворах ионов соответствующего металла, и они с уменьшением концентрации ионов металла увеличиваются, то, понятно, при данной разности электродных потенциалов этой таблицы наиболее благоприятным условием для металла *A*, вытесняющего металл *B* из растворов его солей, является следующее: концентрация ионов металла *A* должна быть насколько возможно малой, а концентрация ионов металла *B* — насколько возможно большой. Например, магний разлагает воду очень медленно, так как концентрация ионов водорода в воде чрезвычайно мала. Если же подкислить воду, то реакция будет идти гораздо сильнее, благодаря увеличению концентрации ионов водорода. Гидрат

окиси магния, образующийся при действии магния на воду, очень плохо растворим в воде; но, благодаря своей сравнительно большой ионизации, он не только дает ионы магния в растворе, но и сильно уменьшает концентрацию ионов водорода, увеличивая концентрацию ионов гидроксила, ибо произведение концентрации ионов водорода и гидроксила должно оставаться постоянным (стр. 312). Путем прибавления хлористого аммония к воде мы можем уничтожить оба эти влияния. Во-первых, сильно ионизированный гидрат окиси магния замещается гидратом окиси аммония, который в присутствии большого избытка хлористого аммония почти совершенно неионизирован. Таким образом, концентрация ионов гидроксила подавляется, а концентрация ионов водорода увеличивается в соответствующей степени. Во-вторых, образуется комплексный аммиачный ион, содержащий ион магния, и таким образом понижается концентрация ионов магния. Соответственно с этим, магний вызывает сильное выделение водорода в присутствии умеренно концентрированного раствора хлористого аммония.

И цинк и алюминий вытесняют водород из растворов едких щелочей. Здесь концентрация ионов водорода должна быть чрезвычайно мала, но она более чем компенсируется, благодаря тому, что ионы цинка и алюминия практически не появляются в растворе, так как растворенные металлы переходят в анионы образующихся при этом цинката и алюмината. Алюминий не вытесняет цинка из водного раствора хлористого цинка, но, если к раствору последней соли добавлять едкий натр, пока образующийся вначале осадок гидрата окиси не перейдет в раствор в виде цинката натрия, то алюминий легко может осадить из раствора металлический цинк. Это мы должны приписать тому обстоятельству, что концентрация ионов алюминия в растворе алюмината натрия гораздо меньше, чем концентрация ионов цинка в растворе цинката натрия, хотя обе они ничтожно малы.

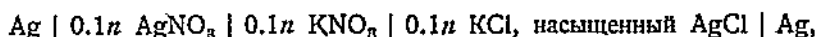
Удалив из раствора ион металла в виде комплексного иона, мы можем значительно изменить положение двух элементов в электрохимическом ряду друг относительно друга. Например, металлическая медь (при контакте с платиной) легко вытесняет водород из раствора цианистого калия, благодаря тому, что медь переходит в раствор, войдя в состав комплексного купроциан-иона (ср. стр. 325), так что в растворе практически совершенно не остается ионов меди. Подобным же образом и по той же причине можно вытеснить цинк металлической медью из раствора цинковой соли, содержащего избыток цианистого калия.

Ясно, таким образом, что вытеснение одного металла другим часто определяется отношениями ионных концентраций, абсолютная величина которых может быть так мала, что может ускользнуть от наших обычных способов открытия.

Изменение электродвижущей силы с изменением концентраций ионов часто применяется для определения очень малых ионных концентраций, которые иначе не поддаются определению. Например, измерив потенциал меди в растворе купроцианида, мы можем найти ничтожно малую концентрацию купри-иона, находящегося в таком растворе.

В виде примера применения измерения электродвижущей силы для определения малой ионной концентрации мы можем взять определение растворимости хлористого серебра в дециномальном растворе хлористого

калия. Для этого берется следующая комбинация:



т.-е. одним полюсом служит серебряный электрод в децинормальном растворе азотнокислого серебра, а другим полюсом является серебряная проволока, покрытая хлористым серебром (и аналогичная, таким образом, каломельному электроду), в децинормальном растворе хлористого калия; этот раствор насыщают предварительно хлористым серебром, прибавив несколько капель азотно-кислого серебра. Чтобы предотвратить взаимное осаждение этих двух растворов, между ними устанавливают U-образную трубку с децинормальным раствором азотно-кислого калия. Наблюдаемая при этом электродвижущая сила равна 0.45 вольта при 25°. Она получается из электродных потенциалов и из диффузионных потенциалов в местах соприкосновения различных электролитов. В этом случае последними можно пренебречь, так как они лежат в пределах ошибок опыта. Таким образом, разность электродных потенциалов при двух серебряных электродах равна 0.45 вольта, и она обуславливается разностью концентрации ионов серебра, с одной стороны, в растворе азотнокислого серебра, а с другой — в растворе хлористого серебра. Из формулы, приведенной на стр. 345, мы получим таким образом

$$0.45 = 0.059 \log \frac{c_1}{c_2},$$

где c_1 , концентрация иона Ag^+ в децинормальном растворе азотнокислого серебра, равна приблизительно 0.084, так что

$$0.45 = 0.059 (\log 0.084 - \log c_2),$$

отсюда

$$c_2 = 1.95 \times 10^{-9} \text{ нормальн.}$$

Чтобы из этой растворимости хлористого серебра в децинормальном растворе хлористого калия вывести растворимость хлористого серебра в чистой воде, мы можем применить правило постоянства произведения растворимости

$$[\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] = \text{constant.}$$

Согласно сделанному выше определению, величина этой константы равна

$$[1.95 \times 10^{-9}] \times [8.4 \times 10^{-2}] = 1.64 \times 10^{-10}$$

При растворении в чистой воде концентрация обоих ионов одинакова и равна корню квадратному из этого числа, именно 1.28×10^{-5} . Поэтому насыщенный раствор хлористого серебра при 25° является 1.28×10^{-5} нормальным и содержит 1.82 мг на литр. Эта величина в достаточной степени совпадает с числом, которое получил Кольрауш на основании определения электропроводности при 18° (ср. стр. 333).

S. Arrhenius, *Lehrbuch der Elektrochemie*.

R. A. Lehfeldt, *Electrochemistry*.

N. T. M. Wilsmer, „Ueber Elektroden-Potentiale“, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 35, (1900), p. 291.

W. Ostwald, *ibid.* p. 333.

Ле-Блан, *Учебник электрохимии*.

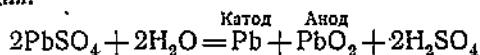
ГЛАВА ТРИДЦАТЬ ПЕРВАЯ.

ПОЛЯРИЗАЦИЯ И ЭЛЕКТРОЛИЗ.

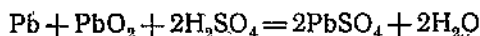
Пока мы имеем дело с обратимыми системами, слабый электрический ток, проходящий через эту систему, нисколько не меняет природы электрода и окружающей его жидкости; он может изменить лишь концентрацию электролита, что мало влияет на электродвижущую силу. Поэтому электродвижущая сила системы практически постоянна, и, если мы сообщим данной системе противоположную электродвижущую силу, которая больше прямой электродвижущей силы самого элемента, то через систему будет идти ток в направлении, противоположном направлению тока самого элемента. Так как металл, погруженный в раствор какой-либо его соли, является вообще обратимым электродом, то, как мы уже видели, можно получить обратимую систему с нулевой электродвижущей силой, погрузив две пластинки одного и того же металла, скажем, меди, в раствор серно-медной соли. Незначительная электродвижущая сила, приложенная к этой системе, вызовет ток в том или другом направлении, причем медь отложится на одном электроде и растворится на другом; при этом ток будет идти неопределенно долгое время, если вокруг электродов поддерживать одинаковую концентрацию серно-медной соли, скажем, при условиях насыщения, соответствующих температуре опыта. Предположим теперь, что в раствор серно-медной соли мы погрузили не медные электроды, а платиновые. Электродвижущая сила системы опять равна нулю, но оказывается, что мы не можем получить никакого тока, пока приложенная к данной системе электродвижущая сила не превысит определенной величины. Причина этого ясна. По мере прохождения тока через систему на одном электроде осаждается медь, а на другом разряжается сульфат-ион с образованием серной кислоты и кислорода. Теперь электроды и растворы вокруг них уже не те, что прежде: теперь вместо двух платиновых пластинок, погруженных в раствор серно-медной соли, мы имеем одну платиновую пластинку (катод), покрытую тонкой оболочкой меди, и другую платиновую пластинку (анод), поглотившую отчасти кислород и окруженную смесью серно-медной соли и серной кислоты. Такого рода система обладает собственной электродвижущей силой, которая противодействует прямой электродвижущей силе и нейтрализует ее, если она недостаточно велика. Обратная идущая электродвижущая сила называется электродвижущей силой поляризации; она наблюдается всегда при необратимых электродах. Если прямая электродвижущая сила в достаточной степени превышает электродвижущую силу поляризации, то

через систему можно заставить проходить постоянный ток. Тогда кислород будет выделяться на аноде, а серная кислота станет накапливаться вокруг него. Если теперь прервать прямой ток, то электродвижущая сила поляризации произведет поляризационный ток, идущий противоположно первоначальному, и этот ток будет идти, быстро уменьшаясь в своей силе, пока не будет достигнуто равновесие. В только что рассмотренном случае один из продуктов действия прямого тока, именно кислород, удаляется из системы; остается лишь небольшое количество, его, поглощенное платиной, так что, при израсходовании этого малого количества кислорода, поляризационный ток прекращается почти моментально.

Действие вторичных элементов, или аккумуляторов, обуславливается поляризационным током. В случае обыкновенного типа аккумулятора можно сказать, что электроды незаряженного элемента состоят из свинца и его сернокислой соли, погруженных в разбавленную серную кислоту, причем металлический свинец служит проводником тока и поддержкой для сернокислого свинца. Такая система не обладает электродвижущей силой. Но когда через систему пропускают ток, то происходит следующая реакция:



Сернокислый свинец на катоде превращается в губчатый свинец, а на аноде в двуокись свинца, и при этом увеличивается концентрация серной кислоты. Здесь все продукты действия прямого, заряжающего тока остаются в элементе, и таким путем очень большое количество сернокислого свинца можно превратить в металл и двуокись. Если после окончания заряжения соединить друг с другом оба электрода внешним проводником, то электродвижущая сила поляризации около двух вольт тотчас же вызовет разрядный ток, идущий против зарядного тока; этот ток продолжается с очень медленно понижающейся электродвижущей силой до тех пор, пока большое количество свинца и его двуокиси не превратится вновь в сернокислый свинец, по уравнению, которое является обратным по отношению к вышеприведенному, именно:



Поляризационный ток поддерживается длительно, так как природа электродов не претерпевает существенного изменения, хотя превращению подвергается большое количество материала.

Поляризационную электродвижущую силу системы можно исследовать, замкнув поляризационную цепь посредством измерительного прибора тотчас по размыкании первичной цепи. Этот процесс можно повторять сколько угодно часто при помощи колеблющегося камертона, попеременно замыкающего и размыкающего первичную цепь и производящего в то же время размыкания и замыкания поляризационного тока. Если быстрота колебаний достаточно велика, то это равносильно наблюдению электродвижущей силы постоянного поляризационного тока, вызываемого известным постоянным первичным током.

Иногда важно исследовать отдельно анодную и катодную поляризацию. Это можно сделать, введя третий электрод; в качестве последнего очень часто применяется неполяризующийся каломельный электрод, кото-

рый соединяется с исследуемым электродом в поляризационную цепь. Так как электродвижущая сила неполяризующегося электрода известна, то поляризацию другого электрода легко вычислить из общей электродвижущей силы цепи.

Электродные потенциалы, приведенные в таблице на стр. 344, можно рассматривать как с точки зрения возникновения тока, так и с точки зрения электролиза. Чтобы осадить на катоде цинк из нормального раствора цинк-ионов, очевидно, необходимо, чтобы разность потенциалов в 0.5 вольта, существующая между цинком и нормальным раствором цинк-ионов, компенсировалась током, производящим электролиз: действительно, как только на платиновом электроде выделится заметное количество цинка, то этот электрод, который по предположению не реагирует с цинком, начнет действовать как цинковый электрод. Поэтому электродные потенциалы можно рассматривать как разрядные потенциалы катионов. Так как для изучения электролиза раствора между неподвергающимися его действию электродами необходимо знать разрядный потенциал и аниона и катиона электролита, то мы даем соответствующую таблицу для обычных отрицательных ионов. Концентрация ионов опять-таки нормальная, за исключением кислородного и гидроксильного ионов, для которых приведенные величины соответствуют тем растворам, в которых концентрация водородного иона является нормальной.

Разрядные потенциалы анионов

Иод-ион	I'	—0.80
Бром-ион	Br'	—1.22
[Кислород-ион	O''	—1.49]
Хлор-ион	Cl'	—1.59
[Гидроксил-ион	OH'	—1.94]
Сульфат-ион	SO_4''	—2.2
Гидросульфат-ион	HSO_4'	—2.9

Разумеется, не все эти ионы возможно получить после разряжения в свободном состоянии, так что здесь нельзя пользоваться методами, применяемыми для измерения электродных потенциалов металлов. Приведенные числа получены большей частью путем исследования силы прямых токов и вызываемых ими соответствующих поляризационных токов. Все указанные в таблице числа отрицательны; в случае элементов они выражают приблизительно их электросродство или наклонность соединяться с отрицательным электричеством. Так, хлор вытесняет бром из бромида в силу своего большего электросродства к отрицательному электричеству, подобно тому, как цинк вытесняет медь из медной соли в силу своего большего электросродства к положительному электричеству. Попрежнему (стр. 345) уменьшение концентрации до одной десятой ее величины увеличивает разрядный потенциал одновалентного аниона на 0.057 вольта. Из известной концентрации гидроксильного иона в воде можно вычислить, что для разряда его в нормальном растворе гидроксильных ионов требуется разность потенциалов около $1.94 - 0.8 = 1.14$ вольта вместо 1.94 вольта в случае нормального раствора водородного иона.

Потенциал разложения, т.-е. минимальный потенциал, производящий продолжительный электролиз, можно вычислить из разрядных потенциалов следующим образом. Так как катодные и анодные электродные потенциалы

действуют друг против друга, то электродвижущая сила тока в системе равна разности электродных потенциалов катода и анода. Поэтому катодный потенциал берется со знаком, указанным в таблице на стр. 344, а электродный потенциал анионов, приведенный на этой странице, с обратным знаком, т.е. с положительным. Так, в растворе соляной кислоты с нормальной концентрацией ионов потенциал разложения будет

$$\overset{\text{Катод}}{-0.27} - \overset{\text{Анод}}{(-1.59)} = 1.32 \text{ вольт.}$$

В децинормальном ионном растворе он будет равен

$$-0.27 + 0.06 - (-1.59 - 0.06) = 1.44 \text{ вольт.}$$

Чтобы осуществить разложение воды с разрядом гидроксильных ионов, необходима практически постоянная электродвижущая сила, которую можно вычислить из величин, данных для нормального раствора водородных ионов, именно:

$$-0.27 - (-1.94) = 1.67.$$

Так как произведение концентраций водородных и гидроксильных ионов постоянно в водных растворах и равно произведению для чистой воды, и так как увеличение или уменьшение электродных потенциалов зависит от отношения концентраций, то из этого вытекает следующее: всякое увеличение катодного потенциала для водорода будет компенсироваться соответствующим уменьшением анодного потенциала для гидроксила, так что разлагающая величина для воды будет оставаться постоянной при 1.67 вольтах, будет ли раствор нейтральным, сильно кислым или щелочным.

Поучительный пример разрядных потенциалов дает электролиз серной кислоты в почти нормальном растворе; его можно привести в общих чертах. Единственный положительный ион, подлежащий рассмотрению в этом случае, есть водород-ион, но можно предполагать, что в растворе существуют следующие анионы: кислый сульфат-ион, сульфат-ион, гидроксил-ион и кислород-ион; при этом последние два иона находятся в ничтожно малых количествах по сравнению с первыми двумя. Электродвижущие силы соответствующих разлагающих токов будут следующие:

Катод		Анод
Водород-ион	- 0.27	Кислород-ион + 1.49 = 1.22 вольт
"	- 0.27	Гидроксил-ион + 1.94 = 1.67 "
"	- 0.27	Сульфат-ион + 2.2 = 1.93 "
"	- 0.27	Кислый сульфат-ион + 2.9 = 2.63 "

Если электролизующий ток имеет электродвижущую силу в 1.22 вольта, то можно ожидать продолжительного электролиза, так как в таком случае кислород-ион будет разряжаться на аноде; но степень электролиза будет незначительна, так как вблизи анода всегда будет ничтожное количество кислород-иона. Это разложение действительно было наблюдеено, причем в качестве анода была применена большая платинированная платиновая пластинка, а в качестве катода — кончик тонкой платиновой проволоки. При электродвижущей силе в 1.1 вольт можно видеть, что на катоде

выделяется водород, между тем как на аноде не происходит видимого изменения, так как освобождающийся в небольшом количестве кислород поглощается большой поверхностью платины. Эта величина меньше теоретического числа; предполагается, что здесь электролиз обуславливается образованием окиси платины. Переставив теперь электроды один на место другого и насытив платинированный катод кислородом, мы можем видеть выделение кислорода на проволоке, служащей анодом, когда электродвижущая сила прямого тока достигнет около 1.67 вольта, т.е. разлагающей величины для гидроксильного иона. Однако, степень электролиза и здесь незначительна, так как в растворе имеется небольшое количество гидроксильных ионов. Электролиз становится действительно бурным лишь тогда, когда электродвижущая сила тока увеличивается до такой степени, чтобы разрядить сульфат-ионы и кислые сульфат-ионы, находящиеся в растворе в избытке. Для получения гремучей смеси путем электролиза воды, подкисленной серной кислотой, всегда применяется электродвижущая сила, по крайней мере, в 2—3 вольта, сообразно с разрядными величинами для сульфат-иона и кислого сульфат-иона.

При электроанализе часто пользуются различием разрядных потенциалов различных металлов. Для осаждения цинка из нормального раствора цинк-ионов в виде сернокислой соли требуется $+0.50 + 2.2 = 2.7$ вольта, между тем как для осаждения меди из подобного же раствора требуется лишь $-0.60 + 2.2 = 1.6$ вольта. Поэтому, пользуясь источником электрической энергии с вольтажем около 1.8, например, одним аккумулятором, мы можем осадить из раствора медь, но не цинк. Если пользоваться лишь одним аккумулятором, то можно осадить медь из раствора серномедной соли, сильно подкисленного серной кислотой, без одновременного образования водорода; последний уменьшает сцепление частиц осадка и делает его менее удобным для взвешивания. Как было уже указано выше, для выделения водорода при обыкновенных условиях из серной кислоты, в значительном количестве, требуется свыше 1.93 вольта, что превышает вольтаж аккумулятора, который был в работе короткое время, именно 1.8 вольт. Для осаждения меди из нормального раствора купри-иона и сульфат-иона при платиновых электродах требуется лишь 1.6 вольта. В силу этого аккумулятор осаждаёт медь без выделения водорода. Однако, следует заметить, что, по мере уменьшения меди в растворе, вольтаж, необходимый для осаждения остатка, возрастает; при этом предполагается, что концентрация сульфат-ионов постоянна. Так, из децинормального раствора купри-иона медь можно осадить лишь при $1.6 + \frac{0.06}{2} = 1.63$ вольта, а из милли-нормального раствора — при 1.78 вольта, что все еще ниже вольтажа аккумулятора. А так как миллинормальный раствор меди содержит лишь 0.065 мг на литр, то ясно, что при продолжительном действии аккумулятора медь полностью извлечется из раствора, а водород не выделится в заметном количестве.

Если два платинированных электрода — один, насыщенный кислородом, а другой водородом при атмосферном давлении, погрузить в раствор, проводящий ток, то между ними окажется разность потенциалов в 1.14 вольта; если соединить их проводником, то они образуют кислородно-водородный газовый элемент. Отступление от теоретической величины 1.22,

вычисленной для такого элемента, объясняют, как и в вышеприведенном случае, образованием окиси платины. Если первый электрод поместить в раствор окисляющего вещества, то он будет действовать, как потенциальный источник кислорода при „давлении“, отличающемся от атмосферного, и точно так же другой электрод, помещенный в раствор восстанавливающего вещества, будет действовать как водородный электрод под „давлением“, обусловливаемым восстанавливающей способностью данного вещества. В силу этого, измерив электродвижущие силы платиновых электродов, погруженных в окисляющий и восстанавливающий растворы, мы можем расположить эти растворы в порядке, соответствующем их окисляющей и восстанавливающей способности. Этот путь исследования показывает, что марганцовокислая соль, подкисленная серной кислотой, является одним из самых сильных окислителей, а гидрат закисного олова в щелочном растворе — одним из наиболее сильных восстановителей.

Большой спор вызвал вопрос о том, являются ли кислород и водород, получающиеся на электродах при электролизе раствора какой-либо соли, например, сернокислого калия, первичными или вторичными продуктами электролиза. Несомненно, водород и кислород получаются, как первичные продукты электролиза такого раствора соли, когда применяемая электродвижущая сила лишь немного выше потенциала разложения для воды; но при применении большой электродвижущей силы и при бурном электролизе кислород и водород, по всей вероятности, являются вторичными продуктами, образующимися от действия потерявших свои заряды ионов на воду (ср. стр. 226).

ГЛАВА ТРИДЦАТЬ ВТОРАЯ.

РАЗМЕРЫ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ.

Как мы видели, понятия о молекулярном весе и соединительном весе не зависят от какой-либо гипотезы о строении материи; и для большинства задач элементарной неорганической химии достаточно этих числовых понятий. Но когда мы рассматриваем факты в области органической химии, и в особенности явления изомерии, то гипотезы, касающиеся строения, становятся необходимыми для согласования фактов. Например, два изомерных вещества, например, этиловый спирт и метиловый эфир, имеют один и тот же молекулярный вес, но обладают совершенно различными химическими и физическими свойствами. Наиболее простой путь объяснения этого различия представляет предположение о разнице в строении, с чем непосредственно связано понятие о структурных единицах или частицах. В атомной и молекулярной теории Дальтона и Авагадро мы имеем уже необходимое орудие для простой формулировки химического строения. Конечными структурными единицами являются атомы различных элементов. Простейшее строение имеет частица или молекула газа. С точки зрения теории строения система соединительных весов становится системой атомных весов, а молекулярные веса — относительными весами молекул. Для объяснения разницы в свойствах этилового спирта и метилового эфира мы предполагаем, что в этиловом спирте оба заключающихся в молекуле углеродных атома соединены друг с другом непосредственно, а в метиловом эфире они разъединены промежуточным атомом кислорода. Сведения, содержащиеся в главе XV, дают множество примеров объяснения специфических свойств с точки зрения строения.

Таким образом, мы в химии принимаем прерывное строение материи; как мы выдели в IX главе, такое же предположение было сделано для объяснения физических свойств газов. Поэтому позволительно поставить вопрос об абсолютной величине частичек, из которых, по нашему предположению, состоит вещество.

Различными способами получены величины предельных частиц материи. Так, некоторые красящие вещества дают окраску при разбавлении в 100 000 000 раз, так что наименьшее весовое количество красящего вещества должно обладать способностью делиться по крайней мере на 100 000 000 частей. Далее, флуоресценция раствора озона при достаточно сильном освещении заметна в растворах, содержащих лишь 10^{-18} миллиграмма в кубическом сантиметре, а ультрамикроскоп дает нам воз-

возможность установить существование частичек коллоидного золота, имеющих диаметр значительно меньше 3μ ($3 \times 10^{-6} \text{ м}$).

Фарадей получил золотые листочки, толщина которых составляла лишь около одной сотой длины световой волны. Так как всякий сплошной листочек должен иметь толщину по крайней мере одной частички, то этот результат дает для диаметра конечной частички золота 5μ или меньше. Исследование мыльных пузырей и масляных пленок указывает на существование сплошных пленок толщиной лишь в 0.6μ . Из этих наблюдений мы можем вывести заключение, что прерывность наступает, когда мы доходим до величин около одной миллионной миллиметра; последнюю величину можно считать за грубое приближение к размерам молекул.

На основании допущений кинетической теории газов мы можем вычислить абсолютную величину частичек газа, существование которых предполагает эта теория. В подобных вычислениях принимается вообще, что частички шарообразны, и для указания их размера приводят диаметр молекулярной сферы. Мы видели (стр. 80), что скорость частичек воздуха во время их свободного пробега при обыкновенных условиях составляет около 30 километров в минуту. Но если мы будем наблюдать диффузию паров брома в сосуде, наполненном воздухом, то увидим, что этот процесс на самом деле совершается очень медленно и измеряется не километрами, а миллиметрами в минуту. С точки зрения нашей теории мы должны приписать эту медленную диффузию влиянию бесчисленных столкновений частичек, причем средний свободный пробег между двумя столкновениями чрезвычайно короток. Число столкновений между данным количеством частичек в данном объеме, движущихся с известной средней скоростью, зависит всецело от размеров частичек. Если бы частички не имели физических размеров, то совершенно не могло бы быть столкновений, но чем больше частички, тем чаще они должны встречаться друг с другом. Если мы рассмотрим случай проникновения отдельной посторонней молекулы (например, молекулы брома, движущейся вверх) через отдельный горизонтальный слой воздуха, то увидим, что оно определяется отношением суммы поперечных сечений всех частичек воздуха в данном слое к общей площади этого слоя. При помощи исследования вязкости газов, скорости диффузии и теплопроводности газов мы можем определить средний свободный путь движущихся частичек, а также сумму поперечных сечений частичек в данном объеме газа. Вычислено, что средний свободный путь частички воздуха при нормальной температуре и нормальном давлении равен 0.0001 см , а сумма поперечных сечений частичек в одном куб. см этого воздуха — 18400 кв. см . С первого взгляда эта площадь кажется громадной в сравнении с малым количеством рассматриваемого вещества, но если подумать немного, то легко убедиться, что большие размеры площади обуславливаются незначительной величиной отдельных частичек. Если разделить куб, имеющий ребро в 1 см , на 1000 кубиков с ребром в 1 мм , то сумма поперечных сечений малых кубиков будет в 10 раз больше поперечного сечения первоначального куба: ясно, что если маленькие кубы разложить в один слой, то они займут в десять раз большую площадь и образуют слой, имеющий в десять раз меньшую толщину, чем первоначальный куб. В общем, чем

мельче мы раздробим данное вещество, тем больше будет поверхность по которой мы можем разложить его, т.-е. тем больше будет, сумма поперечных сечений его частичек.

Зная сумму поперечных сечений частичек воздуха, мы можем вычислить радиус отдельных частичек, если только определить сумму объемов частичек. Мы уже видели, как можно вычислить эту последнюю величину. Коэффициент b в уравнении Ван-дер-Ваальса (стр. 83) тесно связан с отношением объема частичек газа ко всему объему, занимаемому газом при нормальной температуре и нормальном давлении; и действительно, по теории он вчетверо больше этого отношения. Для воздуха $b=0.0017$, и поэтому объем частичек воздуха в 1 куб. см будет приблизительно 0.00042 куб. см. Если в 1 куб. см воздуха при нормальной температуре и нормальном давлении находится N частичек, то для суммы объемов этих частичек мы имеем выражение

$$\Sigma \text{ объем} = N \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 = 0.00042,$$

где r есть радиус каждой частички.

Для суммы поперечных сечений мы имеем $\Sigma \text{ площ.} = N \cdot \pi r^2 = 18400$ откуда

$$\frac{4}{3} r = \frac{0.00042}{18400}$$

$$r = 1.7 \times 10^{-8} \text{ см}$$

$$2r = 0.34 \times 10^{-6} \text{ мм}$$

Таким образом, мы получаем величину диаметра молекулы, которая того же порядка, как и величина, получающаяся при рассмотрении пределов непрерывности и при непосредственном наблюдении под ультрамикроскопом, — именно, мы получаем величину, несколько меньшую, чем 1 μ .

Если считать, что величина $\frac{1}{4} b$ для объема частичек слишком не- достоверна, то в виде максимальной величины объема частичек мы можем взять объем получаемой из газа жидкости, так как объем частиц не может быть больше объема жидкости. Удельный вес жидкого воздуха 1.9; таким образом, объем, занимаемый 1 граммом, равен 1.1 куб. см. Но 1 грамм воздуха занимает при нормальной температуре и нормальном давлении $\frac{22400}{29} = 770$ куб. см. Таким образом, частички воздуха не могут

занимать больше 0.0014 объема, занимаемого этим газом при рассматриваемых условиях. Правда, эта величина превышает больше, чем в три раза, величину, выведенную из коэффициента b в уравнении Ван-дер-Ваальса, но следует помнить, что это есть максимальная величина, ибо объем жидкого воздуха при точке его кипения под давлением одной атмосферы неизбежно гораздо больше действительного объема частичек.

Непосредственный способ определения размеров молекул был найден при изучении α -лучей, испускаемых радиоактивными веществами (ср. гл. XXXIII). Установлено, что α -лучи состоят из быстрого потока атомов гелия, причем каждый атом гелия несет две единицы заряда положитель-

ного электричества; другими словами, заряд 4 граммов гелия в виде α -частичек составляет 2 фарадея. Выбрав подходящий источник α -лучей и исследуя положительный заряд поглощающего их приемника, мы можем не только измерить полный заряд, который α -частички несут в данное время, но и сосчитать число α -частичек, с которых получается этот заряд. Для подсчета этих частичек найдены два способа. Один из них электрический. В этом случае прибор устривают так, что когда каждая отдельная α -частица проходит через маленькое отверстие в приемную камеру, происходит измеримое отклонение стрелки электрометра. Другой способ основан на том, что когда α -частица попадает на экран из фосфоресцирующего сернистого цинка, происходит свечение в виде отдельных блесток. При надлежащих условиях можно сосчитать число блесток и, таким образом, определить число α -частиц, ударяющихся об экран в данное время. Зная же полный электрический заряд, который несет поток α -частиц, затем отношение между зарядом и массой α -частиц и, наконец, число α -частиц в потоке, мы можем определить электрический заряд и массу каждой частицы.

Этим методом было найдено, что двойной заряд атома гелия, как α -частицы, равен 3.14×10^{-19} кулонов или 3.25×10^{-24} фарадея. Вес атома гелия равен, таким образом, 6.5×10^{-24} г.

Точные исследования были произведены Милликаном (Millikan) над скоростью движения мельчайших капель масла между горизонтальными пластинками заряженного конденсатора, причем движение ярко освещенных капелек наблюдалось в микроскоп, снабженный микрометрической шкалой. Когда капельки незаряжены, они падают со скоростью, которая зависит только от силы тяжести и от сопротивления, оказываемого окружающим газом. Если же они заряжены, то электрическое притяжение может действовать согласно или против силы тяжести, благодаря этому скорость падения увеличивается или уменьшается и даже может сделаться отрицательной, причем капельки поднимаются против действия силы тяжести. Капельки заряжаются электрически действием X-лучей непосредственно или через посредство газовой среды. Под действием X-лучей газ ионизируется (стр. 360) и газовые ионы присоединяются к каплям, сообщая им положительные или отрицательные заряды. Можно многократно повторять этот процесс и тем менять заряд капель. На основании скорости и направления движения капель, а также некоторых других данных, можно в любой момент вычислить знак и величину заряда. Результаты показывают, что заряд на капле изменяется прерывно и представляет всегда кратное от основной единицы заряда, которая обозначается символом e и наиболее вероятная величина которой в различных электрических единицах выражается следующими числами:

$$\begin{aligned} e &= 1.648 \times 10^{-24} \text{ фарадея,} \\ &= 1.591 \times 10^{-19} \text{ кулонов,} \\ &= 4.77 \times 10^{-10} \text{ электростатических единиц.} \end{aligned}$$

Эта величина имеет громадное значение и представляет собой предельное, неделимое количество электричества. Определенная этим методом величина e находится в полном согласии с половиной величины, полученной описанным выше, совершенно независимым способом, а именно 1.62×10^{-24} фарадея на каждые два разряда α -частицы.

Зная величину e на основании отношения заряда к массе иона водорода в растворе можно вычислить вес атома водорода, а из этого веса — вес любого другого атома и молекулы. Водород несет заряд в 1 фарадэй на каждые 1.0076 г, когда он действует, как ион в растворе. Отсюда вес водорода, который несет 1.648×10^{-24} фарадэя, равен

$$1.0076 \times 1.648 \times 10^{-24} = 1.66 \times 10^{-24} \text{ г}$$

и эта величина должна быть принята за вес водородного атома.

Вес любого другого атома или молекулы равен

$$1.648 \times 10^{-24} \times W,$$

где W обозначает относительный атомный или молекулярный вес в обычном смысле. Авогадрова константа или число Авогадро — N — т.е. число молекул газа в грамм-молекуле или число атомов в грамм-атоме равно, следовательно:

$$N = \frac{W}{1.648 \times 10^{-24} W} = 6.06 \times 10^{23}.$$

Это число имеет большое значение для многих теоретических вычислений.

Когда электрический разряд проходит через трубку с высоким вакуумом, то от катода исходят бледные голубоватые лучи. В тех местах, где они падают на стеклянные стенки трубки они вызывают зеленоватую люминесценцию. Эти лучи носят название катодных и распространяются от катода по прямым линиям, как об этом можно судить, сравнивая предмет, помещенный на пути лучей с его тенью на люминесцирующих стенках трубки. Благодаря отклонению, которое претерпевают эти лучи при действии магнитного поля, можно доказать, что они несут отрицательное электричество, а при совместном действии электрического и магнитного поля можно определить отношение их заряда к массе — оно было найдено равным 1.77×10^8 кулонов или 1830 фарадэев на один грамм. Один грамм водорода в электролитических растворах несет на себе около 1 фарадэя, так что если катодные лучи состоят из отдельных отрицательно заряженных частиц, подобно тому, как водород в условиях ионных растворов состоит из отдельных положительно заряженных атомов, то масса каждой отрицательной частицы катодных лучей должна отвечать приблизительно $\frac{1}{1800}$ доле водородного атома.

Отношение заряда к массе, по исследованиям, оказалось всегда постоянным, независимо от того какой газ содержит разрядная трубка или каким образом возникают катодные лучи, и было доказано, что это отношение тождественно с зарядом β -частиц радиоактивных веществ. Мы видели выше, что величина единицы электрического заряда была определена окончательно, и это повело к определению массы и размеров атома в согласии с другими независимыми методами исследования. Неизбежный вывод из этого таков, что существуют частицы (корпускулы) заряженные отрицательным электричеством и обладающие массой гораздо меньшей, чем водородный атом; эти частицы могут возникать из любого вида материи. Их универсальность была кроме того установлена тем фактом, что они испускаются любым веществом, подверженным действию X -лучей. Эти частицы рассматриваются в настоящее время, как предельные единицы

отрицательного электричества и получили общее название электронов¹⁾. Незначительную массу электрона можно рассматривать как обусловленную электрической инерцией электрона, вызванной окружающим его магнитным полем, которое оказывает сопротивление каждому изменению движения электрона. Эта масса m при малых скоростях постоянна и равна $m = \frac{2}{3} \times \frac{e^2}{r}$, где e — единица заряда, а r — радиус электрона. Так как обе величины m и r известны (стр. 358, 359), то находим для r величину 1.87×10^{-12} мм, или около $1/100000$ доли радиуса атома или молекулы (стр. 359). Когда скорость электрона приближается к скорости света, т. е. 3×10^{10} см в секунду, электрическая масса его возрастает, приближаясь к удвоенной величине при скоростях приблизительно равных 0.9 скорости света.

Так как в электроне мы имеем частицу гораздо меньшую по массе и размерам, чем самый малый атом, то естественно предположить, что может быть установлено соотношение, существующее между электроном и атомом и в частности выяснить, не являются ли электроны главной составной частью атомов. Если атом, находящийся в обыкновенных условиях в электрически нейтральном состоянии, содержит электроны, представляющие отрицательное электричество, то он должен также содержать уравновешивающий заряд положительного электричества. Но не было найдено положительного электрона, отвечающего отрицательному, т. е. с тем же значением для отношения заряда к массе. Единица положительного заряда всегда соединена с массой, равной водородному атому или превышающей его. По предположению Рэтерфорда (Rutherford), атом состоит из положительно заряженного ядра, в котором сосредоточена вся масса атома и вокруг которого группируются электроны, как планеты вокруг солнца. Стоит упомянуть, что размер электрона стоит в том же отношении к размерам атома, как диаметр земли к диаметру ее орбиты.

С этой точки зрения атом не представляет собой „сплошную“ неделимую единицу, но систему электрически заряженных частиц, объем которых почти бесконечно мал по сравнению с размерами самого атома, т. е. того объема, в который при обычных условиях другой атом не может проникать. Но если другой атом (той же природы, как и первый) движется с очень большой скоростью, он может преодолеть электрическое отталкивание, оказываемое первым атомом, и пройти через него. То же проникание атомов друг в друга наблюдается, например, когда быстро движущиеся атомы гелия, представляющие α -частицы, проходят через сплошные тонкие листки алюминия, стекло и т. под.

Когда газы подвергаются действию X-лучей, катодных лучей, или β -лучей или α -частиц, они ионизируют и становятся проводниками электричества, тогда как в обыкновенном состоянии они почти совершенные изоляторы. Ионизирующий агент, вероятно, выбивает электрон из атома или из газовой молекулы, оставляя положительно заряженный остаток.

¹⁾ Термин „электрон“ был впервые применен к единице заряда независимо от его знака и от того, соединен ли он с веществом или нет. До сих пор иногда пользуются этим термином в таком смысле, но, вообще говоря, под электроном разумеют единицу отрицательного электричества, рассматриваемого вне зависимости от вещества.

Свободный электрон притягивается тотчас же другой газовой молекулой и сообщает ей отрицательный заряд. Таким образом в газе возникают положительные и отрицательные ионы, как в электролитическом растворе, но надо заметить, что в газах ионы гораздо менее устойчивы, чем в растворах и довольно скоро разряжают друг друга. Даже в сильно ионизированных газах степень ионизации ничтожно мала. Несмотря на отчетливые явления, происходящие в ионизированном газе, число ионизирующих атомов в секунду составляет около 10^{-12} доли общего числа атомов, подвергаемых действию лучей.

Когда заряженная частица, каков, например, электрон, получает ускорение или замедление, то возникает электромагнитная волна в окружающем эфире, которая, при достаточной величине импульса, может обнаружить себя в виде света или X-лучей. Обратное: X-лучи и свет короткой длины волны способны освобождать электроны от веществ, на которые они падают. Таким путем получают явления ионизации газов, которые доступны измерению и пролили много света на природу самих световых колебаний и на строение материи.

Если мы представим себе электрон в состоянии колебаний определенного периода, то в эфир будут передаваться периодические толчки и это будет служить источником света или X-лучей определенной частоты колебаний или определенной длины волны. Такие колебания электронов дают начало линейным спектрам и были сделаны удачные попытки объяснить таким образом закономерности, наблюдаемые для различных линий данного спектра. Такова, например, формула Бальмера (Balmer) для некоторой серии линий в спектре водорода:

$$n = N \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2} \right),$$

где n — период колебаний, N — константа и m — серия целых чисел больше 2-х. Подставляя для m последовательно числа 3, 4, 5, и т. д. получаем с большой точностью периоды колебаний экспериментально наблюдаемых линий спектра. Нельзя удержаться от предположения, что линии данной спектральной серии вызваны одной и той же системой в состоянии различного рода колебаний.

Спектры X-лучей для элементов в последние годы привлекли большое внимание и повели к наблюдениям, имеющим крупное теоретическое значение. Под действием катодных лучей в определенных условиях каждый элемент дает начало не только диффузным X-лучам разнообразных длин волн, но также X-лучам с сравнительно простым спектром, состоящим из немногих линий с определенными длинами волн, характерными для каждого элемента. Эти волны гораздо короче, чем волны видимого или даже ультрафиолетового света. Длина волны линии D натрия равна 589 μ , в крайней ультрафиолетовой части спектра длины волн отвечают порядку в 100 μ , тогда как характеристические X-лучи имеют длины волн менее 1 μ , т. е. порядка диаметра атомов (стр. 357). Дифракционные сетки с линиями отстоящими друг от друга приблизительно на 1200 μ могут применяться для рассеяния пучка обыкновенного света в спектр, так как расстояния между линиями по своей величине имеют тот же порядок, что и длины падающего на них света. Такие сетки бесполезны для анализа

Х-лучей, так как они слишком грубы для этой цели. Лауэ (Laue) предположил, однако, что правильно расположенные частицы в кристаллах могут действовать, как диффракционная решетка для Х-лучей, и опыт сразу подтвердил его предположение.

Если мы представим себе кубический кристалл хлористого натрия, то можно приписать его кубическую форму тому, что каждая его кристаллическая частица является кубом, но это предположение в данное время заменилось другим, а именно предположением, что симметрия кристалла зависит не от симметрии самих кристаллических единиц, но от симметричного их расположения в пространстве. Каждая кристаллическая частица хлористого натрия может иметь любую форму, но если предположить, что каждая находится в центре куба, окруженная другими подобными же кубами, соприкасающимися с первым, то этим достигается кубическая симметрия.

Если мы представим себе, что кристаллическая частица является молекулой хлористого натрия, то мы можем вычислить расстояние d между центрами кубиков или длину стороны каждого из них. Объем грамм-молекулы кристаллического хлористого натрия равен молекулярному весу, деленному на удельный вес, т. е. $\frac{58.5}{2.17} = 27.00$ куб. см. Но число молекул в грамм-молекуле $N = 6.06 \times 10^{23}$ (стр. 359), так что объем занимаемый каждым молекулярным кубиком равен $27/6.06 \times 10^{23}$ куб. см. Этот объем равен d^3 , откуда

$$d^3 = 27/(6.06 \times 10^{23}) \text{ куб. см.}$$

$$d = 3.54 \times 10^{-8} \text{ см}$$

т. е. $d = 0.354 \mu$. Кристалл хлористого натрия, на основании этих предположений, можно рассматривать как серию плоскостей, параллельных сторонам куба, причем каждая плоскость занята молекулами и находится на расстоянии 0.354μ от соседних. Мы имеем таким образом правильное расположение, отвечающее линиям диффракционной решетки. Если монохроматический Х-луч падает на серию таких плоскостей, то имеет место отражение от них и лучи, отраженные от различных плоскостей, интерферируют и заставляют затухать друг друга, за исключением тех случаев, когда удовлетворено следующее уравнение:

$$n\lambda = 2d \sin \vartheta_n$$

где λ — длина волны, d — расстояние между плоскостями, ϑ — угол лучей с ними, т. е. дополнительный угол к углу падения лучей и n — порядок спектра.

При известных углах ϑ Х-лучи отражаются и это можно установить при помощи фотографии или ионизационной камеры¹⁾. Эти отражения отвечают диффракционным спектрам первого, второго, третьего и т. д. порядка. При всех других углах ϑ отражения не наблюдаются.

Если мы знаем расстояние d , то можно определить длину волны любого Х-луча.

¹⁾ Она состоит из трубки, наполненной газом, для которого измеряют электропроводность, вызванную ионизацией под влиянием проникающих в камеру Х-лучей.

С другой стороны, если длина волны для определенного источника X-лучей известна, то можно вычислить λ для любой формы любого кристалла.

Исследование кристаллов хлористого натрия не только параллельно сторонам куба, но параллельно плоскостям октаэдра и додекаэдра приводит к выводу, что упомянутое выше предположение, принимающее кристаллические частицы за молекулы, несогласно с опытом. Отражение от октаэдрической плоскости показало, что в этих условиях существует два рода отражающих поверхностей, расположенных попеременно, причем одни из них обнаруживают более резкий эффект, чем другие. Этот результат проще всего объяснить сделав предположение, что частицы, вызывающие отражение, представляют собой не молекулы хлористого натрия, но атомы натрия и атомы хлора, расположенные, как показано на рис. 60.

Каждый атом натрия окружен шестью равноотстоящими атомами хлора и каждый атом хлора — шестью равноотстоящими атомами натрия. Понятие о молекуле хлористого натрия, таким образом, заменяется представлением о полной диссоциации с неподвижными ионами вместо подвижных ионов в растворе. На каждой плоскости куба находится равное число атомов натрия и хлора, поэтому все эти плоскости одинаковы. С другой стороны, на поверхностях, параллельных плоскостям октаэдра, обозначенных на рис. 60 пунктирными треугольниками, находятся попеременно только атомы натрия (белые кружки) или только атомы хлора (черные кружки), и эти поверхности не равноценны в смысле отражающего действия. Если d обозначает расстояние между плоскостями куба,

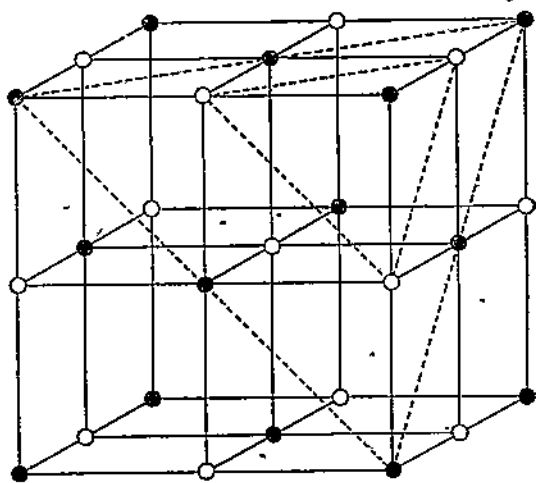


Рис. 60.

то расстояние между плоскостями октаэдра равно $\frac{2d}{\sqrt{3}}$. Отношение расстояний между плоскостями куба и плоскостями октаэдра было найдено на опыте равным $1 : \frac{2}{\sqrt{3}}$ в согласии с только что изложенным объяснением. Однако, расстояние между плоскостями, параллельными сторонам куба, не равно 0.354μ — величине, вычисленной на основании предположения, что отражение вызывается целыми молекулами хлористого натрия. Каждая молекула состоит из двух частиц (атомов), находящихся на расстоянии друг от друга, как показано на рис. 60.

Так, что мы имеем:

$$d^3 = 27 / (2 \times 6.06 \times 10^{23}) \text{ куб. см}$$
$$d = 2.81 \times 10^{-8} \text{ см или } d = 0.281 \text{ мк.}$$

Внутреннее строение многих кристаллов было исследовано этим методом и были получены в высшей степени важные результаты. Путем соответствующего изменения метода X-лучей была выяснена также природа коллоидных частиц (стр. 220) и даже пролит свет на вопрос о расположении электронов в кристаллических системах.

R. A. Millikan, *The electron*. Chicago, 1917.

J. Perrin, *Les atomes*. Paris 1915. Есть русский перевод.

G. W. C. Kaye, *X-Rays*. London 1919.

W. H. Bragg and W. L. Bragg, *Rays and Crystal structure*. London, 1919.

J. A. Crowther, *Molecular physics*. London, 1919.

Лукирский, *Основы электронной теории*. Москва, 1923.

ГЛАВА ТРИДЦАТЬ ТРЕТЬЯ.

РАДИОАКТИВНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ.

Благодаря открытию явлений радиоактивности для некоторых хорошо известных элементов, в особенности для урана и тория, а еще более открытию сильно радиоактивных элементов, как радий и полоний, все наши понятия о природе химического атома и связанной с ним энергии в последние годы претерпели коренное изменение. До открытия радиоактивности химики представляли себе атом, даже при применении этого понятия для чисто теоретических целей, как дальтоновской атом: он считался неделимым и имеющим определенный вес; предполагалось, что заключающееся в нем количество энергии того же порядка, как и количество энергии, освобождающееся при химической реакции данного элемента с другими элементами. В настоящее время мы должны приписывать атому сложное строение и способность, по крайней мере, в некоторых случаях, к произвольному распаду; мы должны признать в нем запас в миллионы раз большего количества энергии, чем прежде предполагалось. Несмотря на переворот в нашем понимании атома, это совершенно не затрагивает химика, не имеющего отношения в своей работе к радиоактивному веществу. Обычные понятия об атомном весе, асимметрическом атоме углерода и т. п. остаются без изменения при развитии наших сведений о самом атоме.

Радиоактивные элементы отличаются от обыкновенных неактивных элементов некоторыми свойствами, которых не проявляют последние. Если фотографическую пластинку подвергнуть в темноте действию радиоактивного вещества, то она испытывает такое же действие, как от источника света; благодаря именно этому свойству действовать на фотографическую пластинку, радиоактивность была вначале открыта для элемента урана и его соединений. Исследование урановых руд привело затем к открытию гораздо более активных элементов — радия и полония. Ничтожные количества этих веществ или их соединений производят сильное и быстрое действие на фотографическую пластинку. Кроме того, будучи помещены вблизи экрана из фосфоресцирующего сернистого цинка, они вызывают свечение и быстро нейтрализуют заряд электроскопа, находящегося вблизи них. Исследование посредством электроскопа оказалось наиболее плодотворным при количественных радиоактивных изысканиях: при надлежащих условиях этот прибор так чувствителен, что ведет к обнаружению количества радиоактивного вещества, которое меньше миллионной доли одной миллионной миллиграмма.

Как показывает само название „радиоактивность“, особенность этих активных веществ состоит в том, что они испускают лучи (radiate — испускать, лучи); и эти лучи действуют прямо или косвенно на фотографическую пластинку, на фосфоресцирующий экран или заряженный электроскоп. Установлены три характерных типа лучей, названных соответственно α -, β - и γ -лучами. Интенсивность этих лучей зависит только от природы и количества данного радиоактивного элемента и совершенно не зависит от внешних условий и от соединения с другими атомами.

α -лучи. α -частицы, составляющие α -лучи, образуются благодаря распаду атома радиоактивного элемента, и тождественны с атомами гелия; каждый атом гелия в качестве α -частицы несет две единицы положительного электрического заряда, т. е. иными словами лишен двух электронов. Эти заряженные атомы гелия выбрасываются из распадающегося атома радиоактивного элемента с чрезвычайно большой скоростью, которая различна сообразно с природой распадающегося атома, но которая, вероятно, постоянна для всякого данного радиоактивного элемента. Скорость, с которой α -частицы совершают свой путь, может быть иногда равна 1.5×10^9 см (около 15 тысяч километров) в секунду. Малая частичка, движущаяся с такой большой скоростью, обладает значительной способностью проникания. Она может проникнуть не только через слой газа, но и через тонкий слой сплошного твердого вещества, например, алюминия или слюды. Когда движущиеся с такой быстротой частицы проходят через газ, они неизбежно встречают на своем пути сравнительно медленно движущиеся молекулы газа, и вследствие этой встречи газовые молекулы становятся заряженными электрически. Это наблюдается, когда α -частица выбивает электрон из атомов газовых молекул, вызывая этим ионизацию газа.

Чтобы быстро движущийся атом гелия мог ионизировать газ, он должен обладать скоростью, превышающей определенный предел. Если скорость его движения меньше этой предельной скорости, то его столкновения с газовыми молекулами не вызывают образования ионов. Поэтому мы видим, что после прохождения α -частиц через какое-нибудь вещество известной толщины, твердое, жидкое или газообразное, они теряют способность ионизировать газы, вследствие потери скорости при столкновении с другими молекулами¹⁾. Чем больше начальная скорость α -частицы, тем больше толщина материала, через которую частица может проникнуть, не теряя способности ионизировать газы.

Как выше было сказано, при всякого рода атомном распаде, повидному, образуются α -частицы, движущиеся все с одинаковой скоростью. Таким образом, для каждого типа атомного распада существует определенная толщина вещества, через которую могут проникать α -частицы, образующиеся при данном превращении. Это обстоятельство дает нам ценное средство для разложения сложного радиоактивного превращения на несколько последовательных атомных распадов, которые могут составлять его. Для уменьшения скорости α -частиц ниже предельной величины, до которой она остается заметной, обыкновенно выбирают воздух при

¹⁾ Это утверждение автора не вполне точно, так как α -частица имеет наибольшую силу ионизации именно в конце своего пути, вблизи того предела проникания через толщу вещества, до которого она вообще остается доступной для наблюдения. Н. III.

давлении одной атмосферы; толщина слоя воздуха, которая как раз может задержать α -частицы, называется пробегом α -частицы. Этот пробег колеблется в случае радия и продуктов его распада приблизительно между 3,5 см для наиболее медленной α -частицы и 7 см для наиболее быстрой α -частицы.

Из вышесказанного видно, что α -частицы представляют собой обыкновенные газовые частицы, приобретшие особые свойства, благодаря большой скорости движения, а также, благодаря положительному электрическому заряду, который они несут. Способность α -частиц возбуждать флуоресценцию и действовать на фотографическую пластинку исчезает приблизительно при той же предельной скорости, как и способность вызывать ионизацию.

β -лучи. Хотя эти лучи, подобно предыдущим, представляют поток электрически заряженных частиц, но они совершенно иного характера, чем α -лучи; β -частицы представляют собой отрицательные электроны,

каждый с массой в $\frac{1}{1800}$ долю водородного атома (стр. 359). Благодаря

своей весьма большой скорости, эти β -частицы обладают гораздо большей способностью проникновения, чем α -частицы, поскольку можно судить по гораздо большей толщине вещества, через которую они могут проникать без потери способности ионизировать газы. В то время как α -лучи движутся со скоростями около $1,5 \times 10^9$ см в секунду, β -лучи движутся со скоростью, превышающей эту величину более, чем в десять раз; в предельных случаях они могут двигаться со скоростью, приближающейся к скорости света, именно, 3×10^{10} см в секунду. Для наиболее быстрых β -лучей установлена величина 0,98 скорости света.

β -лучи, подобно α -лучам, испускаются не при каждом радиоактивном превращении. Так, например, при восьми последовательных превращениях радия и продуктов его распада, известных в настоящее время, лишь в пяти случаях испускаются β -лучи. Эффект β -лучей можно изучить отдельно от α -лучей, с которыми они могут быть смешаны, пропустив лучи через вещество такой толщины, чтобы задержать действие α -лучей без значительного уменьшения действия β -частиц. Не все β -частицы, образующиеся при данном радиоактивном превращении, движутся с одинаковой скоростью. При некоторых превращениях они образуются несколькими однородными группами с равными скоростями.

γ -лучи. Эти лучи очень проникающие и обнаруживают все обычные явления флуоресценции, действия на фотографическую пластинку и ионизации газа. Вероятно, однако, что это действие не является первичным, но обязано β -лучам, возникающим, как это известно, когда γ -лучи встречают обыкновенные молекулы. Эти лучи имеют природу X-лучей. Они не несут заряда и не состоят из потока частиц, но представляют собой волнообразное движение светового эфира с очень короткими длинами волн. При радиоактивных превращениях γ -лучи возникают всегда одновременно с β -лучами, от которых они, однако, могут быть легко отделены благодаря их высокой проникающей способности. Свинцовый лист в один сантиметр толщиной останавливает все α -и β -лучи, но пропускает γ -лучи.

В качестве примера радиоактивного превращения мы можем взять последовательные ступени распада самого элемента радия. Радий — элемент, принадлежащий к группе щелочноземельных металлов. По своим обыкновенным химическим свойствам соединения радия аналогичны соот-

ветствующим соединениям бария. Например, серноокислая соль радия, RaSO_4 , подобно соли бария, нерастворима в воде; хлористый и бромистый радий растворимы, и их можно очистить кристаллизацией, подобно соответствующим хлористой и бромистой соли бария, с которыми они изоморфны. Металлический радий бурно разлагает воду с выделением водорода и образованием гидрата окиси радия $\text{Ra}(\text{OH})_2$.

Спектр соединений радия такого же типа, как и спектр других щелочноземельных металлов. Ни для бария, ни для какого-либо другого элемента этой группы не открыта радиоактивность; единственным элементом из группы щелочных земель с измеримой радиоактивностью является радий. Если какую-либо соль радия заключить в безвоздушное пространство, то найдем, что она выделяет, кроме гелия, чрезвычайно малые количества некоторого газа; последний сам проявляет интенсивную радиоактивность, и притом гораздо большую, чем то соединение радия, из которого он образовался. Этот газ называется эманацией радия. Исследование скорости его диффузии и непосредственные определения (Рамсэй) показывают, что этот газ имеет высокий молекулярный вес; если его подвергнуть действию достаточно низкой температуры, например, применяя жидкий воздух, то его не только можно сгустить в жидкость, но и перевести в твердое состояние. По своим химическим свойствам эманация радия является совершенно инертной, будучи членом группы инертных газов—гелия и аргона. Ее атомный вес определен из плотности равным 222, и она получила место в таблице хорошо установленных элементов под именем нитона. Хотя нитон химически неактивен в обычном смысле, но он проявляет большую активность в том отношении, что разлагается в сравнительно короткое время на гелий и другой элемент, радий А, имеющий совершенно иной характер.

Радий А, подобно всем элементам последовательного распада радия, которые следуют за ним, представляет твердое вещество при обыкновенной температуре, и быстро превращается с выделением гелия в ближайший член того же ряда, в радий В. Превращение радия В в радий С не сопровождается образованием α -частиц, — при этом испускаются лишь β - и γ -лучи. Радий С имеет краткое существование и, испуская β -лучи, превращается в радий С', который тотчас же энергично распадается на гелий и радий D, причем выделяющиеся α -частицы имеют наибольшую скорость во всем ряду распада радия. Следующее превращение, превращение радия D в радий Е, происходит медленно, хотя не так медленно, как превращение самого радия в эманацию, и не сопровождается выделением α -частиц. Таким образом, радий D представляет собой относительно стойкий элемент в сравнении с любым из предшествующих ему элементов, за исключением самого радия. За этим следует более медленное превращение радия Е в радий F. Радий F тождествен с радиоактивным элементом полонием, открытым на первых шагах радиоактивных исследований в том же веществе, в котором впоследствии был найден радий, именно в урановой смоляной руде. Этот элемент, радий F или полоний, является последним в ряду радиоактивных элементов, образующихся из радия. Элемент, в который он превращается с образованием гелия, представляет собой один из обыкновенных стойких, т.е. недеятельных элементов; а именно, свинец есть та устойчивая форма, в которую в конце концов переходят нестойкие элементы, образующиеся из радия.

Кроме главной серии распада радия, существует побочная ветвь, начинающаяся от радия С. Большая часть радия С подвергается β -превращению в радий С', как сказано выше, но небольшая часть независимо от этого выделяет α -частицы, превращаясь в радий С₂, который тотчас, выбрасывая β -частицы, переходит также, как и радий С', в радий D.

Исследуя скорость радиоактивных превращений, мы находим, что к ним в точности применима формула мономолекулярных реакций (стр. 275). Этого и можно было ожидать, ибо превращение претерпевают индивидуальные атомы радиоактивных элементов, независимо от присутствия других атомов. Каждый атом испытывает превращение независимо от других, и в силу этого реакция должна быть мономолекулярного типа. Скорость радиоактивного превращения принято указывать не в виде константы скорости, а в виде „периода“ или времени, необходимого для превращения атома в ближайшую ступень. Соотношение между этими двумя величинами легко определяется из уравнения мономолекулярной реакции:

$$\log \frac{a}{a-x} = 0.434tk.$$

Если $a=1$, то в случае превращения данного вещества наполовину во время $t_{0.5}$ мы имеем $a-x=0.5$, и уравнение принимает вид

$$\log 2 = 0.434pk$$

или

$$k = \frac{0.69}{p},$$

где $p=t_{0.5}$ есть „период“ вещества, претерпевающего распад. Периоды радия и радиоактивных элементов, получающихся из него, приведены в следующей таблице с указанием лучей, испускаемых в каждой стадии, и пробега α -частиц в воздухе при давлении одной атмосферы и при 15°.

Элемент	Атомный вес	Период	Минуты	Испускаемые лучи	Пробег α -частицы
Радий	226	1.800 лет	9.4×10^8	α	3.1 см
↓					
Нитон	222	3.85 дня	5.5×10^3	α	4.2 „
↓					
Ra A	218	31 мин.	0.31×10	α	4.8 „
↓					
Ra B	214	27 мин.	2.7×10	β, γ	—
↓					
Ra C	214	20 мин.	2.0×10	β, γ	—
↓					
Ra C ₁	214	10^{-6} сек.	10^{-8}	α	7.0 „
↓					
Ra D	210	16 лет	8.4×10^6	медл. β	—
↓					
Ra E	210	5.0 дней	7.7×10^3	β, γ	—
↓					
Ra F (Полоний)	210	136 дней	1.9×10^5	α	3.8 „
↓					
Ra G (Свинец)	206	∞	∞	—	—
↓					

Период эманации радия равен 5.5×10^3 мин. Поэтому константа скорости его распада $k = \frac{0.69}{5.5 \times 10^3} = 1.25 \times 10^{-4}$, т.е. такая часть на-

личного количества эманации претерпевает превращение в одну минуту. Если мы рассмотрим промежуточный продукт распада радия, например, его эманацию, то найдем, что в любое время она образуется вследствие распада радия и в то же самое время она исчезает благодаря собственному распаду на гелий и радий А. Сначала эманация радия будет накапливаться, но через некоторое время ее количество возрастет до такой величины, что в данный промежуток времени такое же количество ее будет переходить в радий А, какое образуется из самого радия. В этих условиях устанавливается так называемое радиоактивное равновесие для образования эманации из радия и ее перехода в радий А.

Подобным же образом, по истечении известного промежутка времени, радий А вступает в состояние радиоактивного равновесия с эманацией радия, с одной стороны, и с радием В, с другой, и то же самое происходит и для других продуктов распада радия. Если мы предположим, что для радия и всех продуктов его распада достигнуто полное радиоактивное равновесие, то из уравнения мономолекулярной реакции найдем, что между количествами всех этих веществ должны быть определенные соотношения и что эти соотношения легко вычислить. Так, если r обозначает количество радия, а e — количество эманации при равновесии, то для образования эманации мы имеем

$$\frac{dx}{dt} = k_1 r,$$

а для ее распада

$$-\frac{dx}{dt} = -k_2 e,$$

при равновесии эти скорости равны, так что

$$k_1 r = k_2 e$$

и

$$\frac{r}{e} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{p_1}{p_2}.$$

Другими словами, равновесные количества различных продуктов превращения между первоначальным радием и конечным неактивным продуктом обратно пропорциональны константам их распада или прямо пропорциональны их периодам. Таким образом, периоды, выраженные в таблице на стр. 369 в минутах, дают относительные количества радия и его продуктов, когда вся система находится в радиоактивном равновесии. Мы можем рассматривать обыкновенные элементы, как радиоактивные элементы с чрезвычайно большим периодом; в силу этого, количества, в которых они встречаются на земле, неизбежно велики в сравнении с такими элементами, как радий или, тем более, полоний.

Сам радий является продуктом медленного распада урана, причем много промежуточных радиоактивных элементов образуются между этими дву-

мя вполне определенными элементами. Серия их такова: Уран I $\rightarrow$ Уран X_1 $\rightarrow$ Уран X_2 $\rightarrow$ Уран II $\rightarrow$ Ионий $\rightarrow$ Радий. Обыкновенный уран представляет неразделимую смесь урана I и урана II, которые слабо радиоактивны, период первого равен 5×10^9 лет, второго — 2×10^6 лет.

Серия актиния образует боковую ветвь серии урана. Мы выделили, что RaC распадается в двух направлениях, причем 0.03% претерпевает α -превращение, а остальная часть — β -превращение, давая начало образованию в первом случае RaC' во втором же RaC₂. Аналогично этому предполагают, что уран II распадается также в двух направлениях, но в данном случае оба принадлежат к типу α -превращений, 92% общего количества распадающихся атомов становится ионием, непосредственным родичем радия и 8% становится ураном Y, из которого происходит экатактал (протактиний), дающий начало актинию. Этот последний распадается, образуя серию радиоактивных элементов, параллельную серии радия и ведущую к свинцу, в качестве конечного устойчивого продукта.

Серия тория повидимому не связана с серией урана. Период самого тория равен приблизительно 1.8×10^{10} лет. Серия тория опять таки протекает параллельно другим двум сериям и опять свинец оказывается конечным продуктом распада.

Из обычных элементов калий и рубидий обнаруживают слабую β -активность.

Существует тесная связь между валентностью атома и его электрическим зарядом и потому мы можем ожидать, что атом при потере положительного или отрицательного заряда должен менять свою валентность. Содди (Soddy) и Фаянс (Fajans), независимо друг от друга, высказали следующее обобщение относительно изменения валентности в радиоактивных сериях. Когда атом испускает α -частицу он теряет две единицы положительного заряда и его положительная валентность уменьшается на 2. Так, двухвалентный радий, теряя α -частицу, становится безвалентным нитием. С другой стороны, при β -превращении атом теряет один электрон, т.е. один отрицательный заряд, и его положительная валентность возрастает на единицу. Так, четырехвалентный уран X_1 становится пятивалентным ураном X_2 и шестивалентным ураном II при двух последовательных β -превращениях. Уран X_1 несомненно четырехвалентный элемент, так как он химически неотличим от четырехвалентного тория, а уран II химически неотличим от шестивалентного урана I.

Рис. 61 изображает графически распад элементов главной серии урана. Атомные веса нанесены на вертикальной оси, валентности — на горизонтальной, так что элементы в каждом вертикальном столбце имеют одну и ту же валентность. Каждое α -превращение уменьшает атомный вес на 4 и валентность на 2; каждое β -превращение оставляет атомный вес неизменным и увеличивает валентность на 1. Поэтому, α -превращения изображаются диагоналями, направленными вверх и справа налево, β -превращения изображаются горизонтальными линиями, направленными слева направо. Диаграмма, собственно говоря, должна была бы быть завернута в цилиндр так, чтобы правая и левая сторона совпали.

Так как вес каждого атома сосредоточен в ядре (стр. 360), то каждое α -превращение должно возникать в самом ядре, причем изменение валентности является следствием сопутствующего изменения в расположении

внешних колец электронов. Подобно этому и β -превращения должны происходить во внутренней, а не во внешней части атома, так как никакое изменение внешних условий не влияет ни на направление, ни на скорость атомного распада.

Насколько можно судить, элементы в одном и том же вертикальном столбце не только имеют одинаковую валентность, но являются неотличимыми друг от друга при помощи химических методов, а потому и не могут быть отделены друг от друга. Такие элементы носят название изотопных и они занимают одно и то же место в периодической

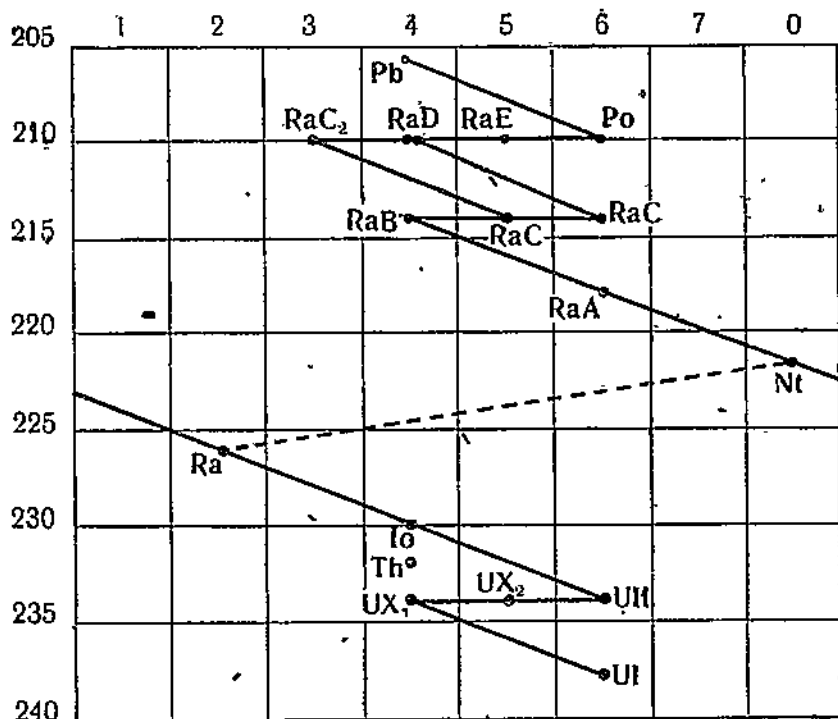


Рис. 61.

таблице. Это правило справедливо, однако, лишь для элементов, стоящих по одну сторону от пунктирной линии на диаграмме. α -превращение радия в нитон отличается по своему результату от других α -превращений, указанных на чертеже.

Так, уран X_1 и ионий изотопны друг другу, но не изотопны с радием В, радием D и свинцом, которые образуют друг с другом изотопную группу и принадлежат к одной естественной семье (плеяде, по терминологии Фаянса) элементов. Надо указать, что элементы серии актиния и тория изотопны с элементами главной серии урана. Элементы серии актиния, согласно изложенной нами теории, неизбежно имеют одинаковые атомные веса (см. таблицу на стр. 376).

Элементы серии тория имеют атомные веса, отличающиеся от весов элементов других серий, так как исходным элементом служит торий с атомным весом 232. Его место указано на рис. 61, и оно свидетельствует об изотопии тория с ураном X_1 и ионием.

Замечательное подтверждение этой теории атомного распада дало приложение ее к вопросу об атомном весе свинца. Свинец является конечным продуктом распада урана с атомным весом 238, после 8 α -превращений. Оставляя в стороне дробные доли, атомный вес свинца можно вычислить отсюда равным $238 - (8 \times 4) = 206$. Но свинец является также конечным продуктом распада тория с атомным весом 232 после 6 α -превращений. Его атомный вес должен был бы быть равен $232 - (6 \times 4) = 208$. Атомный вес обыкновенного свинца равен 207.2. Следовательно, теоретически атомный вес свинца из урана должен быть ниже, а атомный вес свинца из тория — выше атомного веса обыкновенного свинца. Свинец, найденный вместе с ураном в урановых минералах и, предположительно, образовавшийся из урана, оказался имеющим атомный вес 206.0 и 206.1, тогда как свинец из тория обнаружил атомный вес 207.77. В этом случае мы имеем изотопные нерадиоактивные элементы, химически тождественные и неотделимые. Интересно отметить, что два эти образца свинца обнаруживают различные плотности, стоящие в отношении их атомных весов так, что их атомные объемы одинаковы.

E. Rutherford, *Radio-active Substances and their Radiations*. Cambridge. 1913.

F. Soddy, *The chemistry of the radio-element*. London, 1917.
The interpretation of radium and the structure of the atom, London, 1923. Есть русский перевод в издании Госиздата, 1924.

К. Фаянс, *Радиоактивность и современное учение о химических элементах*. Москва, 1922.

ГЛАВА ТРИДЦАТЬ ЧЕТВЕРТАЯ.

АТОМНОЕ ЧИСЛО И ИЗОТОПИЯ.

Опыты над рассеянием X-лучей повели к выводу, что число свободных отрицательных электронов в атоме приблизительно равно половине атомного веса. Совершенно независимые опыты над отклонением α -частиц при прохождении их через тонкие металлические листки показали, что и число свободных положительных зарядов в атоме также равно приблизительно половине атомного веса. Эти два вывода взаимно подтверждают друг друга: так как атомы нейтральны, то число свободных положительных зарядов в ядре должно быть равно числу электронов, вращающихся вокруг него.

Соотношение это только приблизительное, однако оно дает возможность предполагать, что когда мы переходим от элемента к следующему с высшим атомным весом, заряд ядра, а следовательно и число свободных электронов возрастает на единицу, тогда как возрастание атомного веса на каждой ступени в среднем равно 2—3 единицам.

Исследования Мозелея (Moseley) над спектрами X-лучей элементов от алюминия (ат. в. 27) до золота (ат. в. 197) дало твердое экспериментальное основание для такого предположения. Мозелей точно определил при помощи фотографирования характеристических X-лучей (стр. 362), отраженных от поверхности кристаллов, период колебаний n для главных линий, отвечающих различным элементам при действии на них катодных лучей и нашел, что эти периоды могут быть выражены следующей формулой:

$$n = A(N - b)^2,$$

где A и b константы для данного типа линий, а N —целое число—т. наз. атомное или порядковое число, характерное для каждого исследованного элемента. Зная значения для A и b , порядковое число N можно найти, определяя n . Переходя от одного элемента к следующему с высшим атомным весом, наблюдают на опыте возрастание значений N каждый раз на единицу. Принимая порядковое число для алюминия, тринадцатого элемента в ряду атомных весов за 13, все известные элементы между 13 (Al) и 79 (Au) отвечают целым числам (за исключением чисел 43, 72 и 75) и нет ни одного элемента, для которого N было бы дробным.

Очевидно, атомное число служит выражением какого-нибудь основного признака атома и Мозелей отождествил его с числом свободных положительных зарядов, а следовательно, с числом свободных элект-

тронов; вращающихся вокруг ядра. Согласно такому определению водород имеет один свободный электрон, гелий—два, литий—три и т. д.; нетрудно видеть, что по крайней мере для элементов с низким атомным весом, порядковое число будет приблизительно равно половине атомного веса, согласно с изложенной выше схемой.

Таблица I дает распределение элементов по порядку их атомных чисел. Атомные веса приведены в округленных целых числах. За немногими исключениями (аргон и калий, теллур и иод, кобальт и никкель) до атомного веса 200 ряды по атомным числам и атомному весу совпадают. После этого мы имеем для каждого порядкового номера группы изотопных элементов, часто с весьма различными атомными весами, которые иногда значительно превышают атомные веса элементов, принадлежащих к следующему порядковому номеру. Большинство атомных весов для элементов в конце таблицы не было, конечно, определено непосредственно, но было выведено из теории распада атомов, изложенной в главе XXXIII. Тем не менее подтверждение в случае свинца настолько замечательно (стр. 373), что общая схема может быть принята с полным доверием. Элементы-серии актиния наименее достоверны.

Приняв за основание порядковое число вместо атомного веса, мы получаем периодическую систему элементов в той форме, как она дана в таблице II (см. стр. 377). В вертикальных столбцах находят себе место элементы одинаковой валентности и сходных общих химических признаков, причем число сверху столбца обозначает число положительных валентностей. Изотопные элементы соединены скобками.

Легко видеть, что осталось немного пустых мест в системе, они вероятно принадлежат неоткрытым еще элементам. Так, неизвестен элемент с атомным весом между молибденом и рутением. Исследование Мозеля показывает для молибдена порядковое число 42 и для рутения—44. Поэтому в высшей степени вероятно, что существует элемент с атомным числом 43, но он еще не открыт. Взгляд на периодическую систему позволяет судить о вероятном общем химическом характере недостающих элементов, а именно:

- 43 и 75. Аналоги марганца.
- 61. Редкоземельный элемент.
- 62. Аналог циркония,
- 85. Галлоид.
- 87. Щелочной металл.

До сих пор мы говорили об изотопах только для радиоактивных элементов и их конечных продуктов распада, но метод исследования положительных лучей значительно расширяет понятие об изотопии и проливает свет на природу элементов. Мы видели (стр. 359), что в разрядной трубке высокого разряда поток отрицательных электронов движется непрерывно от катода, но это представляет собой лишь одну сторону явления. Положительно заряженные частички одновременно движутся к катоду и, если катод имеет отверстия, то они проходят через эти отверстия и появляются по ту сторону катода в виде светящихся лучей, известных прежде под именем „канальных“ лучей. Они способны вызывать флуоресценцию, разряжать электроскоп и действовать на фотографическую пластинку. Действие на них электрического и магнитного поля

Т А Б Л И Ц А I.
ЭЛЕМЕНТЫ, РАСПОЛОЖЕННЫЕ В ПОРЯДКЕ АТОМНЫХ ВЕСОВ.

Атомн. чис.		Атомн. вес	Атомн. чис.		Атомн. вес
1.	Водород . . . H	1	64.	Гадолиний . . . Gd	157
2.	Гелий . . . He	4	65.	Тербий . . . Tb	159
3.	Литий . . . Li	7	66.	Диспозий . . . Ds	162
4.	Бериллий . . . Be	9	67.	Гольмий . . . Ho	163
5.	Бор . . . B	11	68.	Ербий . . . Er	168
6.	Углерод . . . C	12	69.	Тулий . . . Tm	169
7.	Азот . . . N	14	70.	Иттербий . . . Yb	173
8.	Кислород . . . O	16	71.	Лутеций . . . Lu	175
9.	Фтор . . . F	19	72.	—	—
10.	Неон . . . Ne	20	73.	Тантал . . . Ta	181
11.	Натрий . . . Na	23	74.	Вольфрам . . . W	184
12.	Магний . . . Mg	24	75.	—	—
13.	Алюминий . . . Al	27	76.	Осмий . . . Os	191
14.	Кремний . . . Si	28	77.	Иридий . . . Ir	193
15.	Фосфор . . . P	31	78.	Платина . . . Pt	195
16.	Сера . . . S	32	79.	Золото . . . Au	197
17.	Хлор . . . Cl	35	80.	Ртуть . . . Hg	201
18.	Аргон . . . Ar	40		Таллий . . . Tl	204
19.	Калий . . . K	39	81.	Активный D . . . Ac D	206
20.	Кальций . . . Ca	40		Торий D . . . Th D	208
21.	Скандий . . . Sc	44		Радий Ca . . . Ra C ₂	210
22.	Титан . . . Ti	48		Актив. свин. . . Ac Pb	206
23.	Ванадий . . . V	51		Радно-свинец . . . Ra Pb	206
24.	Хром . . . Cr	52		Свинец . . . Pb	207
25.	Марганец . . . Mn	55	82.	Торно-свинец . . . Th Pb	208
26.	Железо . . . Fe	56		Радий D . . . Ra D	210
27.	Кобальт . . . Co	54		Активный B . . . Ac B	210
28.	Никкель . . . Ni	59		Торий B . . . Th B	212
29.	Медь . . . Cu	64		Радий B . . . Ra B	214
30.	Цинк . . . Zn	65		Висмут . . . Bi	208
31.	Галлий . . . Ga	70		Радий E . . . Ra E	210
32.	Германий . . . Ge	72	83.	Активный C . . . Ac C	210
33.	Мышьяк . . . As	75		Торий C . . . Th C	212
34.	Селен . . . Se	79		Радий C . . . Ra C	214
35.	Бром . . . Br	80		Полоний . . . Po	210
36.	Криптон . . . Kr	83		Торий C' . . . Th C'	212
37.	Рубидий . . . Rb	85	84.	Радий C' . . . Ra C'	214
38.	Стронций . . . Sr	88		Активный A . . . Ac A	214
39.	Иттрий . . . Y	89		Торий A . . . Th A	216
40.	Цирконий . . . Zr	91		Радий A . . . Ra A	218
41.	Ниобий . . . Nb	94	85.	—	—
42.	Молибден . . . Mo	96	86.	Эман. актив. . . Ac Em	218
43.	—	—		Эман. тория . . . Th Em	220
44.	Рутений . . . Ru	102		Нитон . . . Nt	222
45.	Родий . . . Rh	103	87.	—	—
46.	Палладий . . . Pd	107		Активный X . . . Ac X	222
47.	Серебро . . . Ag	108		Торий X . . . Th X	224
48.	Кадмий . . . Cd	112	88.	Радий . . . Ra	226
49.	Индий . . . In	115		Мезаторий 1 . . . Ms Th 1	228
50.	Олово . . . Sn	119		Активный . . . Ac	226
51.	Сурьма . . . Sb	120	89.	Мезаторий 2 . . . Ms Th 2	228
52.	Теллур . . . Te	127		Радиоактивный . . . Rd Ac	226
53.	Иод . . . I	127		Радиоторий . . . Rd Th	228
54.	Ксенон . . . X	130		Ионий . . . Io	230
55.	Цезий . . . Cs	133	90.	Уран Y . . . Ur Y	230
56.	Барий . . . Ba	137		Торий . . . Th	232
57.	Лантан . . . La	139		Уран X ₁ . . . Ur X ₁	234
58.	Церий . . . Ce	140		Протактиний . . . Pa	230
59.	Празеодим . . . Pr	141	91.	(Экскантал) . . . (Ek Ta)	230
60.	Неодим . . . Nd	144		Уран X ₂ . . . Ur X ₂	234
61.	—	—		Уран II . . . Ur II	234
62.	Самарий . . . Sa	150	92.	Уран I . . . Ur I	238
63.	Европий . . . Eu	152			

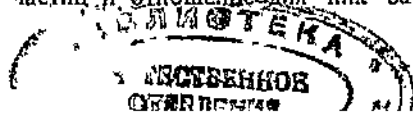
ТАБЛИЦА II

Периодическая система элементов согласно их порядковым числам.

0.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
2. He 10. Ne 18. Ar	1. H 3. Li 11. Na 19. K 29. Cu 37. Rb 47. Ag 55. Cs	4. Be 12. Mg 20. Ca 30. Zn 38. Sr 48. Cd 56. Ba	5. B 13. Al 21. Sc 31. Ga 39. Y 49. In 57. La 58. Ce 59. Pr 60. Nd 61. — 62. Sm 63. Eu 64. Gd 65. Tb 66. Dy 67. Ho 68. Er 69. Tm 70. Yb 71. Lu	6. C 14. Si 22. Ti 32. Ge 40. Zr 50. Sn 72. —	7. N 15. P 23. V 33. As 41. Nb 51. Sb 73. Ta	8. O 16. S 24. Cr 34. Se 42. Mo 52. Te 74. W	9. F 17. Cl 25. Mn 35. Br 43. — 53. I 75. —	26. Fe 27. Co 28. Ni 44. Ru 45. Rh 46. Pd 76. Os 77. Ir 78. Pt
86. { Ac Em Th Em Nt }	87. —	88. { AcX ThX Ra Ms Th I }	89. { Ac Ms Th 2 }	90. { Rd Ac Rd Th Io U Y Th U X ₁ }	91. { Pa U X ₂ }	92. { U II U I }	85. —	

показывает, что они несут на себе положительные заряды.

Отклонение этих лучей в электрическом и магнитном поле можно закрепить на фотографической пластинке, а измерение этого отклонения дает возможность вычислить скорость частиц и отношение для них заряда к массе.



Если магнитное и электрическое поле совпадают (Дж. Дж. Томсон) (J. J. Thomson), то все частицы, имеющие одинаковое отношение $\frac{m}{e}$, но различные скорости, образуют на фотографической пластинке параболический отпечаток. Если оба поля действуют последовательно и направлены перпендикулярно друг другу (Астон) (Aston), тогда для небольших интервалов скоростей частицы с постоянным отношением $\frac{m}{e}$ образуют резкие линии поперек фотографической пластинки. Положение этих линий, напоминающих собой линии определенных длин волн в световом спектре может быть точно измерено и вычислено значение величины $\frac{m}{e}$. На основании внешней аналогии такие снимки получили название спектров масс, шкалой для которых служат не длины волн, но значения $\frac{m}{e}$.

Числа, полученные для отношений $\frac{m}{e}$ показывают, что элементы в условиях опытов могут быть заряжены количеством электричества, совершенно различным от того, которое отвечает электропроводности в соединениях. Так, безвалентные элементы О-ой группы появляются с одним, двумя и более единицами положительного заряда. Ртуть наблюдается не только с одним или двумя положительными зарядами, но также с тремя или четырьмя, а иногда даже с отрицательным зарядом. Надо иметь в виду, что условия опыта отличаются нормальных: газ заряжается в сильном электрическом поле, отношение заряженных частиц к незаряженным чрезвычайно мало и газ настолько разряжен, что действие столкновений частиц сводится к очень слабому эффекту. Когда исследование подвергаются соединения, то могут наблюдаться заряженные группы атомов, которые при обычных условиях неспособны к самостоятельному существованию. Так, в парах углеводородов с очевидностью доказано присутствие молекул CH , CH_2 , CH_3 и т. д.

Исследование лучей положительного электричества в неоне показало, что кроме молекул, имеющих нормальное отношение $\frac{m}{e} = 20$ в грамах на фарадэй, наблюдается слабый эффект частиц с отношением равным 22. Так как эти частицы не могли быть удалены или приписаны примесям, то их признали за изотопные с неоном. Это наблюдение многократно подтверждалось, но попытки разделить изотопы, пользуясь различной скоростью диффузии, благодаря различной плотности, до сих пор были мало успешны.

Подробное исследование элементов с этой точки зрения повело к интересным результатам. Так как можно считать, что ошибка при определении отношения $\frac{m}{e}$ не превышает 0.1%, то и атомные веса элементов, дающих спектры масс можно сравнить между собой с этой степенью точности.

Некоторые элементы представляются простыми, другие, напротив, оказываются смесями двух или более изотопов, Прилагаемая таблица со-

держит главнейшие результаты; в столбце озаглавленном $\frac{m}{e}$ приведены относительные массы атомов, выведенные на основании спектров масс. Изотопы приведены в порядке интенсивности наблюдаемых линий, числа в скобках имеют предварительный характер.

Элементы простые, не имеющие изотопов			Сложные элементы, состоящие из смеси изотопов		
Элемент	Ат. вес	$\frac{m}{e}$	Элемент	Ат. вес	$\frac{m}{e}$
H . . .	1,0077	1.008	Li . .	7.00	(6, 7)
He . .	4.00	4.00	B . .	11.0	11.0, 10.0
Be . .	9.1	(9)	Ne . .	20.2	20.0, 22.0(21.0)
C . . .	12.00	12.0	Si . .	28.3	28.0, 29.0(30.0)
N . . .	14.00	14.0	Cl . .	35.46	35.0, 37.0(39.0)
O . . .	16.00	16.0	Ar . .	39.9	40.0, (36.0)
F . . .	19.00	19.0	Br . .	79.92	79.0, 81.0
P . . .	31.00	31.0	Kr . .	82.9	84, 86, 82, 83,
S . . .	32.07	32.0			80, 78
As . .	75.00	75.0	Xe . .	130.2	129, 132, 131, 134, 136
I . . .	126.92	127.0	Ng . .	200.4	(197—200), 202, 204

Из этой таблицы непосредственно очевидно, что простые элементы имеют атомные веса, приближающиеся к целым числам. Все элементы, атомные веса которых сильно отличаются от целых чисел, находятся в числе состоящих из смеси изотопов. Мы можем хотя бы предварительно заключить отсюда, что элементы в собственном смысле этого слова имеют атомные веса, выражающиеся целыми числами, элементы с дробными атомными весами в действительности не представляют индивидуальных отдельных элементов, но являются смесями изотопов. Так как изотопы неотделимы друг от друга путем обычных химических реакций, кажущийся дробный атомный вес остается постоянным, какой бы химический метод очищения вещества мы ни предпринимали.

Опыты над диффузией газообразных изотопов, каков, например, хлор, или соединений изотопных элементов, например, хлористый водород, как будто обнаруживают возможность разделения изотопов. Действительно, физический метод разделения, повидимому, привел к некоторому результату в случае ртути.

Когда тщательно очищенный металл заставляют испаряться в вакууме, не доводя до кипения, и образовавшийся пар тотчас же стужают на холодной поверхности, находящейся в непосредственной близости к поверхности испарения, то наблюдается небольшая разница в плотностях испарившейся и остающейся ртути. Эта разница остается неизменной при повторной, обыкновенной перегонке.

Водород занимает в системе особое место. Отклонение его атомного веса от единицы может вызываться присутствием более тяжелого изотопа, с атомным весом 2 или 3, но не было найдено следов такого изотопа и положение линии водорода в спектре масс отвечает точно величине 1.008, а не 1.000. Вероятное объяснение этому факту будет дано в следующей главе.

Из всего сказанного вытекает, что атомный вес наших элементов, как его обычно понимают, не представляет характерной величины, но является иногда повидимому случайной средней величиной атомных весов, имеющих реальное значение. Для классификации и сравнения элементов в настоящее время надо принять за основную величину не атомные веса, но порядковые числа.

H. G. J. Moseley, The High Frequency Spectra of the Elements. Part I *Phil. Mag.* 6 ser. 26, 1024 (1913); Part II, *ibid.* 27. 703 (1914).

F. W. Aston, The mass-spectra of chemical elements. *Phil. Mag.* 6 ser. 39. 611; 40, 628 (1920); 42, 140 (1921)

В. Астон, *Изотопы*. Москва 1923.

ГЛАВА ТРИДЦАТЬ ПЯТАЯ.

СТРОЕНИЕ АТОМОВ.

В предыдущих главах мы обсуждали свойства элементов и их соединений, которые приводят к определенным соображениям относительно природы и строения атомов. Мы видели, что атом, по современному состоянию знаний, должен рассматриваться как система положительного и отрицательного электричества, причем отрицательное электричество находится в виде электронов с ничтожной массой, а положительное электричество соединено с массивной частью атома. По общему признанию, эта массивная часть образует ядро атома. В ядре всегда имеется избыток положительного электричества, хотя во всех случаях, кроме атома водорода, ядро содержит также и отрицательные электроны. Вокруг ядра и далеко вне его находятся электроны, и сумма отрицательных зарядов точно уравнивает избыток положительных зарядов ядра.

Прежде предполагали, что число внешних электронов в атоме относительно велико, но из предыдущей главы очевидно, что это предположение ошибочно. Напротив, предположение Мозелея, что порядковое число представляет число внешних электронов или число положительных зарядов ядра, стоит в полном согласии со всеми известными экспериментальными данными. Таким образом, задача построения атомной модели для данного элемента сводится к определению расположения и типа движения конечного числа электронов вокруг ядра, имеющего определенную массу и заряд. Правильная модель должна дать картину не только физических свойств элементов, т. е. их спектров, но также и химических признаков, т. е. их валентности и способа образования химических соединений. Надо признать, что до сих пор мы не имеем удовлетворительной модели атома, но в некоторых определенных отношениях достигнут значительный успех.

Если принять во внимание периодический характер системы элементов, мы естественно заключаем, что расположение электронов в следующих друг за другом элементах должно периодически повторяться и элементы принадлежащие к одной и той же семье, должны быть сходны по своему строению. Это заключение легче всего согласуется с предположением, что электроны расположены вокруг ядра последовательными кольцами или слоями. Только внешнее кольцо или слой электронов подвержен действию других атомов, так что химический характер элемента определяется внешней частью атома, которая и должна быть аналогичной для элементов одной естественной семьи. Если атом легко теряет электроны из внешнего слоя, приобретая при этом положительный заряд, то мы

называем его электроположительным; если же он легко принимает электроны с других атомов, то он — электроотрицателен. Таким образом, атомы щелочных металлов можно себе представить состоящими из стойкой центральной части (содержащей ядро и один или несколько слоев электронов) и одного внешнего электрона, который легко отщепляется, сообщая атому один положительный заряд. Атомы щелочноземельных металлов подобно этому должны иметь два легко отделяющихся внешних электрона. Атомы галлоидов, напротив, можно предположить имеющими такого рода внешнее кольцо электронов, которое охотнее принимает в себя один лишний электрон, чем отдает свои собственные и получает таким образом отрицательный заряд. Безвалентные элементы наиболее устойчивы, внешнее кольцо их атомов не отдает и не принимает электронов.

Систематический разбор этих соотношений был впервые выполнен Дж. Н. Льюисом (Lewis) и разработан Ирвингом Лангмюром (Langmuir). Мы дадим краткую схему элементов с этой точки зрения, начиная с неона и кончая калием:

	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	K
Порядковое число	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Внешнее кольцо электронов . .	8	1	2	3	4	5	6	7	8	1
Положительная валентность . .	0	1	2	3	4	5	6	7	0	1
Отрицательная валентность . .	0	—	—	—	4	3	2	1	0	0

Порядковое число определяет общее число внешних электронов.

При переходе от неона к натрию начинается новое внешнее кольцо. Внешний электрон натрия легко отделяется и мы получаем одновалентный положительный элемент. В магнии мы имеем двухвалентный, в алюминии — трехвалентный положительный элемент. Атом кремния имеет четыре электрона во внешнем кольце и может достигнуть устойчивого числа 8-ми электронов, как в неоне и аргоне; при этом он выступает или как четырехвалентный положительный элемент, теряя 4 электрона, или, как четырехвалентный отрицательный элемент, получая 4 электрона от других атомов. Кремний действительно способен действовать в двух этих направлениях, образуя SiCl_4 , в котором он электроположителен и SiH_4 , в котором он электроотрицателен. Аналогично этому фосфор может образовать PCl_5 и PH_3 , хлор Cl_2O_7 и HCl , азот N_2O_5 и NH_3 , причем сумма положительных и отрицательных валентностей всегда равна 8-ми. После того как в атоме аргона образовалось устойчивое внешнее кольцо из 8-ми электронов, прибавление еще одного электрона ведет к началу образования нового внешнего кольца и мы имеем повторение расположения, свойственного натрию, с вытекающим отсюда повторением свойств элемента.

Понятие об устойчивой восьмерке электронов является основной мыслью модели атома Льюиса. Если атом имеет внешнее кольцо в виде восьмерки, он устойчив химически, инертен и не стремится к соединению с другими атомами: таковы атомы неона и аргона. Если же атом не имеет такой внешней восьмерки, он стремится образовать ее, соединяясь с другими атомами, и это он может осуществлять двумя путями: с одной стороны, подобно тому как атомы натрия и хлора соединяются, образуя молекулу хлористого натрия (или вернее ионы хлора и натрия, причем натрий отдает, а хлор получает электрон), или, с другой стороны, подобно

соединению двух атомов хлора в молекулу газообразного хлора, Эти два типа взаимодействия изображены на рис. 62-м. Атом натрия имеет внешнее кольцо в один электрон, атом хлора—в семь электронов.

При переходе электрона с атома натрия на атом хлора, образуются две внешние восьмерки. Внешнее кольцо атома натрия сходно теперь с таковым же для неона, внешнее кольцо хлора отвечает аргону. Однако, ядра обоих атомов остаются отличными от ядер благородных газов, так, напр., аргон имеет 18 положительных зарядов в ядре, тогда как хлор только 17. Благодаря происходящему при переходе электронов нарушению баланса положительных и отрицательных зарядов, атом натрия в хлористом натре приобретает положительный заряд, а атом хлора—отрицательный заряд, и соединение осуществляется вследствие взаимного притяжения противоположно заряженных атомов. Такой тип соединений носит название

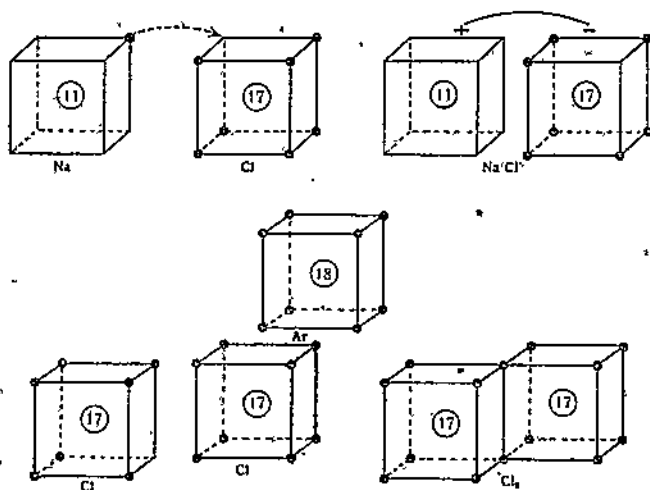


Рис. 62

полярного (или гетерополярного) и наблюдается в веществах, способных к ионизации. С другой стороны, соединение двух атомов хлора принадлежит к типу неполярных (или гомеополярных); в этом случае восьмерки дополняются (рис. 62) двумя электронами, общими для двух восьмерок, подобно тому, как в молекуле нафталина два атома углерода являются общими для двух бензольных колец. Ни один из атомов хлора не представляется ни более положительным, ни более отрицательными, чем другой и соединение их в обычном смысле неспособно к диссоциации. При формулировке вопроса по этой схеме, одна пара электронов, общая двум восьмеркам, отвечает простой связи по обычной терминологии, две пары электронов—двойной связи и т. д.

Читатель должен иметь в виду, что линии, (ребра кубов) на рис. 62 не имеют физического значения и намечены лишь для облегчения взгляду схватить общее расположение электронов. Не надо также слишком буквально придавать значение кубической форме, которая под влиянием взаимного притяжения и отталкивания заряженных частиц может подвер-

гаться деформации. Заслуживает упоминания тот факт, что если расположить четыре внешних электрона углеродного атома на противоположных друг другу углах куба, оставляя другие углы свободными, то получается тетраэдрический атом углерода, в согласии с обычным представлением в органической химии. Лангмюр вывел серию правил относительно расположения электронов в атомах всех элементов, принимая за исходный пункт устойчивость атомов благородных газов, числа электронов для которых равны:

He	Ne	Ar	K	Xe	Nt
2	10	18	36	54	86

Эти числа, как показал Ридберг, можно выразить общей формулой:

$$2 (1^2 + 2^2 + 2^2 + 3^2 + 3^2 + 4^2)$$

ее легко применить, делая сумму в скобках равной половине общего числа электронов.

Изложенная нами схема отвечает малым и большим периодам системы элементов и просто объясняет наблюдаемые на опыте свойства элементов и их соединений, как физические, так и химические.

Поскольку вопрос касался объяснения химического сродства и общих химических свойств, мы предполагали, что электроны неподвижны, но если мы хотим объяснить спектры элементов, мы должны принять, что электроны находятся в движении. Атомная модель, разработанная Бором (Bohr) и измененная Зоммерфельдом (Sommerfeld) предполагает, что электроны обращаются по круговым или эллиптическим орбитам вокруг атомного ядра; она оказалась замечательно плодотворной при объяснении спектров простых элементов. Например, Бальмеровская серия водорода (стр. 361) была не только выведена по своей общей форме, но даже величина входящей в нее константы N была вычислена, исходя из этой модели. Но этот тип движения электронов не подходит для объяснения общих явлений валентности. Компромисс может быть достигнут на основании предположения, что электроны, расположенные согласно модели Льюиса-Лангмюра, движутся по орбитам вокруг центров, представляющих стационарные точки приложения сродства. Возможно, что обе модели отвечают реальным, но различным состояниям атомов, модель Льюиса-Лангмюра—атому в обычном состоянии, модель Бора-Зоммерфельда—самостоятельно излучающему атому, для которого вопрос о валентности и соединении несущественен и который можно рассматривать как своего рода изомер обыкновенного атома.

Обращаясь теперь к ядру, в котором сосредоточена масса в обычном смысле этого понятия, мы прежде всего должны признать, что ядро находится вне внешних воздействий, будучи защищено наружными электронами. Оно не принимает участия в химических взаимодействиях, и присущие ему признаки остаются неизменными независимо от соединения, образуемого атомом. Это очевидно справедливо по отношению к массе (стр. 142) и к радиоактивным явлениям (стр. 366). Ядра радиоактивных элементов неустойчивы в большей или меньшей степени, и путем выбрасывания электронов (β -частицы) или ядер атомов гелия (α -частицы), они стремятся к более устойчивому состоянию. Для каждого данного вида радиоактивных атомов скорость распада постоянна, так как она обусловлена

только свойствами самого ядра и не зависит от температуры или от характера соединения. Так как энергия выделяемая при радиоактивных превращениях очень велика, то из этого мы должны заключить, что вообще запас энергии, содержащийся в ядре, громадный по сравнению с энергией, связанной с валентным электроном.

Изотопные элементы имеют одинаковое расположение внешних электронов, но различные ядра. Эти ядра могут иметь различную массу — в этом случае изотопы гетеробарны, т.е. обладают различным атомным весом и могут быть разделены физическими методами, или же ядра имеют одинаковую массу — в этом случае они изобарны, т.е. обладают одним и тем же атомным весом и потому даже физическими методами неотделимы друг от друга. В последнем случае ядра изомерны, но если они радиоактивны, они могут быть отличены друг от друга, благодаря различной степени устойчивости и, следовательно, различному типу излучения, например, уран Y и ионий.

Что касается строения массивной части атома — его ядра — то повидимому мы должны вернуться к взглядам Прюта, (Proust) который сто лет тому назад предполагал, что все атомные веса являются кратными от атомного веса водорода по той причине, что все атомы состоят из атомов этого первичного элемента. Во-первых, мы имеем факт, что ядра радиоактивных элементов выбрасывают ядра гелия при α -превращениях. Поэтому ядра гелия должны считаться составными частями более сложных ядер. Далее, существует факт, что все элементы, исследованные до сих пор с помощью метода положительных лучей (стр. 379), имеют атомные веса, в точности кратные от одного и того же числа, а именно от единицы, если за основание принято $O = 16$. Эта основная масса принимается как характерная составная часть массивного ядра всех атомов, она получила название протона. Протон, конечно, отождествляют с ядром водородного атома; единственное затруднение заключается в том, что атомный вес водорода, как согласно с химическими данными, так и на основании метода положительных лучей, не тождественен с весом, характерным для протона, а именно, его вес равен не в точности единице, но 1.0076, т.е. почти на $1\frac{0}{10}$ больше. Однако, не лишено вероятности, что при тесном сочетании водородных ядер с электронами может произойти изменение массы, причем соответствующая разница в форме электрической энергии освобождается при уплотнении протонов в ядре других элементов (так наз. «упаковочный эффект»). Протоны надо представить себе соединенными при помощи цементирующих электронов в промежуточные системы, каковы ядра гелия, которые можно изобразить формулой (Pt_4e_2) и которые являются составными частями более крупных ядер. Группы в два или три протона в сочетании с цементирующими электронами также вполне возможны.

Водород по своему строению и своим свойствам стоит особняком и не входит в общую систему других элементов. Ядро водородного атома — единственное не содержащее отрицательных электронов.

Ядра радиоактивных элементов по существу неустойчивы, ядра других элементов, напротив, по существу устойчивы, и требуют большой затраты энергий для своего разрушения. Тот факт, что это разрушение возможно, доказал Рэтерфорд, который, подвергая различные элементы действию быстро движущихся α -частиц, получил в некоторых случаях частицы с

большим пробегом и большей скоростью, чем первоначальные α -частицы. С точностью доказано образование отдельных ядер водорода, т.е. отдельных протонов, которые при первых опытах получились при бомбардировке α -частицами азота, но не кислорода. Таким образом распад атомного ядра может быть вызван действием внешней энергии¹⁾. Обратный случай, синтеза ядер из водорода, может быть, имеет место в опытах Колли (Collie) и других авторов, указывающих на появление гелия и неона в эвакуированных трубках, содержащих только водород, при длительном пропускании через них электрического разряда. (Однако, этот опыт, согласно данным Томсона, находит себе и другое объяснение, предполагающее выбивание катодными лучами гелия и неона, окклюдированного вообще в твердых веществах, в частности в стенках трубки.

G. N. Lewis, „The atom and the molecule“. *Journ. Amer. Chem. Soc.* 38, 762 (1916).

Irving Langmuir, „Arrangement of electrons in atoms and molecules“. *Journ. Amer. Chem. Soc.* 41, 868, (1919)

W. D. Harkins, „Stability of atom“. *Journ. Amer. Chem. Soc.* 42, 1956 (1920);

W. D. Harkins, „The constitution and stability of atom nuclei“, *Phil. Mag.* 42, 305 (1921).

G. Rutherford, „Nuclear const. of atoms“, *Proc. Roy. Soc. A.* 97, 374, (1920).

Collie, Patterson and Masson, „Production of neon and helium by the electrical discharge“. *Proc. Roy. Soc. Sér. A.* 91, 30 (1914).

N. Bohr, „Structure of the atom“. *Phil. Mag.* 30, 394, (1915).

J. J. Thomson, „On the origin of spectra and Plank's law“. *Phil. Mag.* 37, 419 (1919).

J. J. Thomson, „On the structure of the molecule and chemical combination“

ibid. 41, 570 (1921).

L. Vegard, „On the X-ray spectra and the constitution of the atom“. *Phil. Mag.* 35, 293 (1918); 37, 237, (1919).

A. Sommerfeld, *Atombau und Spektrallinien* (1921).

М. Борн. *Строение материи*. 1922.

Н. Бор. Три статьи о спектрах и строении атомов. 1923.

Э. Рэтерфорд. *Строение атома и искусственное разложение элементов*. 1923.

Кроме того ряд статей в журнале „Успехи физических наук“ за последние годы.

¹⁾ Образование ядер водорода при бомбардировке α -частицами наблюдалось на следующих элементах:

Элемент	Атомный вес (округлен.)	$4n + a$
Бор	11	$2 \times 4 + 3$
Азот	14	$3 \times 4 + 2$
Фтор	19	$4 \times 4 + 3$
Натрий	23	$5 \times 4 + 3$
Алюминий	27	$6 \times 4 + 3$
Фосфор	31	$7 \times 4 + 3$

Первоначально Рэтерфорд предполагал также одновременное с протонами выделение сложных частиц, состоящих из трех протонов и одного электрона $[(Pt_3e)^+]$, но это предположение, повидимому, не подтверждается. Интересно отметить, что протоны образуются только из таких элементов, ядра которых по своему весу не являются кратными от четырех, т.е. не содержат целое число ядер гелия; это ясно видно из последнего столбца приведенной нами таблицы, где a и n обозначают целые числа. Судя по тому, что при бомбардировке α -частицами водородные ядра вылетают из атомов во всех направлениях, можно заключить, что α -частица не только „выбивает“ протон из поражаемого ею атома, но в полном смысле слова искусственно вызывает атомный взрыв. Н. Ш.

ГЛАВА ТРИДЦАТЬ ШЕСТАЯ.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВА.

Опыт практиков и ученых одинаково показывает, что невозможно построить вечно движущуюся машину. По общепринятому смыслу этого термина, вечно движущаяся машина есть такая, из которой можно получить больше энергии, чем ей сообщается извне. Ее можно назвать *perpetuum mobile* первого рода. Но может существовать другого рода вечно движущаяся машина, именно такая, которая при помощи ряда повторяющихся процессов может непрерывно доставлять механическую энергию за счет теплоты окружающих предметов, имеющих одинаковую с ней температуру. Этого рода вечное движение также невозможно, и оно получило название *perpetuum mobile* второго рода. Следует ясно понимать, что такие машины не только никогда не были построены, но что никакое развитие нашего экспериментального искусства, достижимое в настоящее время, не в состоянии привести к их осуществлению. Поэтому, если при наших рассуждениях мы находим, что ряд воображаемых процессов приводит к *perpetuum mobile* того или другого рода, то мы должны заключить, что ряд таких процессов не может быть осуществлен реально.

Отрицание возможности существования обоих видов *perpetuum mobile* заключается в двух следующих основных и общих положениях, известных под именем первого и второго закона термодинамики.

I. Энергия изолированной системы остается постоянной.

II. Энтропия изолированной системы стремится к увеличению.

Со вторым законом в его общем и точном виде мы здесь мало будем иметь дела, и вместо него будем применять указанное выше отрицательное положение. Энтропия есть функция, которая теоретически имеет большое значение, ибо указывает направление химических и других процессов и определяет условия равновесия, но ее несколько трудно постичь, и она не поддается непосредственному измерению; благодаря этому, она не имеет столь ясного и непосредственного практического значения.

Первый закон устанавливает принцип сохранения энергии; при этом под изолированной системой подразумевается такая, которая не может ни отдавать энергию наружу, ни поглощать ее извне. Сумма различных видов энергии в такой системе всегда одинакова, независимо от формы, которую энергия может принять. Чтобы доказать на практике, что сумма энергий постоянна, понятно, мы должны иметь определенного рода единицу, при помощи которой можно было бы выражать все виды энергии. Имея дело лишь с энергией одного рода, мы выражаем количество ее при помощи

подходящей единицы: так, мы выражаем количество теплоты в калориях, электрическую энергию в вольт-кулонах, а механическую энергию в грамм-сантиметрах. Имея дело с различными видами энергии, мы можем принять любые из этих единиц за основу и выражать при помощи последней все различные видоизменения ее, ибо мы знаем множители, необходимые для превращения одной единицы в любую другую. Например, одна калория при всех условиях эквивалентна 42720 грамм-сантиметрам, так что, если мы желаем сложить тепловую и механическую энергию, то мы должны либо помножить число калорий тепловой энергии на 42720, чтобы превратить их в грамм-сантиметры, либо разделить число грамм-сантиметров на это самое число, чтобы найти их эквивалент в калориях. Приведем несколько простых выводов из первого закона, касающихся лишь тепловой и механической энергии.

Когда небольшое количество теплоты dQ сообщается грамм-молекулярному весу совершенного газа при постоянном объеме, то теплота идет всецело на повышение температуры этого газа, и поэтому мы можем написать $dQ = C_v dT$; здесь C_v представляет теплоемкость грамм-молекулы при постоянном объеме (ср. стр. 98), а dT — малое повышение температуры, испытываемое этим количеством газа. Если теплота сообщается газу при постоянном давлении, то она идет не только на повышение температуры, но и превращается отчасти в работу, совершаемую газом при расширении. Если p представляет постоянное давление, а dv — изменение объема, то эта работа выражается произведением $p dv$. Согласно первому закону

$$dQ = C_v dT + p dv \quad (1)$$

так как тут не участвует никакой другой вид энергии, а внутренняя энергия совершенного газа не зависит от его объема (ср. стр. 30).

В газовом уравнении для грамм-молекулы ($p v = RT$) величины p , v и T являются переменными, так что после дифференцирования оно принимает вид

$$p dv + v dp = R dT \quad (2)$$

Исключив dT из уравнений (1) и (2), получим

$$dQ = \frac{C_v + R}{R} p dv + \frac{C_v}{R} v dp,$$

или, так как $C_p = C_v + R$, как было указано на стр. 28,

$$dQ = \frac{C_p}{R} p dv + \frac{C_v}{R} v dp.$$

Если дать давлению, объему и температуре газа изменяться адиабатно, т.-е. таким образом, чтобы теплота не сообщалась системе и не отнималась от нее, то $dQ = 0$, и следовательно,

$$C_p p dv + C_v v dp = 0.$$

Подставив в это уравнение отношение удельных теплот $k = \frac{C_p}{C_v}$, получим

$$k p dv + v dp = 0$$

или

$$k \frac{dv}{v} + \frac{dp}{p} = 0.$$

Это уравнение после интегрирования между величинами $p v$ и $p_1 v_1$ дает

$$k(\log_e v_1 - \log_e v) + \log_e p_1 - \log_e p = 0$$

откуда

$$k = \frac{\log_e p - \log_e p_1}{\log_e v_1 - \log_e v}$$

или

$$\frac{p}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v} \right)^k$$

Этот результат имеет важное значение, так как дает нам возможность определить отношение удельных теплот газов путем наблюдения давления и объемов при таких условиях, когда теплота не может быть ни отнята от рассматриваемого газа, ни сообщена ему. Например, при быстрых сжатиях и расширениях, которыми сопровождается прохождение звука через газ, изменение температуры в какой-либо части газа не успевает сообщиться путем теплопроводности соседним частям; таким образом, этот процесс, по отношению к данной части газа, является не изотермическим, а адиабатным, причем газ охлаждается при каждом расширении и нагревается при каждом сжатии. Газ при этих условиях не подчиняется закону Бойля, который применим лишь при изотермическом изменении давления и объема; в этом случае он повинуетс я указанному выше закону, по которому давление обратно пропорционально не объему, а k -той степени объема. Благодаря именно этому обстоятельству, мы можем вывести отношение удельных теплот газа из скорости прохождения звука через него (ср. стр. 29).

Теперь мы должны найти закон, связывающий объем газа с его абсолютной температурой, когда он нагревается адиабатно, т.е. путем сжатия, когда данной системе не может сообщиться теплота, как таковая. Это легко сделать путем исключения $p dv$ из уравнений (1) и (2), причем в результате получим

$$\begin{aligned} dQ &= (C_v + R)dT - vdp \\ &= C_p dT - vdp \\ &= C_p dT - \frac{dp}{p} \cdot RT \end{aligned}$$

так как $p v = RT$.

При адиабатном сжатии $dQ = 0$, так что

$$C_p dT - \frac{dp}{p} \cdot RT = 0$$

$$\frac{C_p}{C_p - C_v} \cdot \frac{dT}{T} \frac{dp}{p} = 0$$

$$\frac{k}{k-1} \cdot \frac{dT}{T} \frac{dp}{p} = 0.$$

Интегрируя между T , p и T_1 , p_1 , получим

$$\frac{k}{k-1}(\log_e T_1 - \log_e T) - (\log_e p_1 - \log_e p) = 0$$

$$k \log_e \frac{T_1}{T} = (k-1) \log_e \frac{p_1}{p}$$

$$\left(\frac{T_1}{T}\right)^k = \left(\frac{p_1}{p}\right)^{k-1}$$

Но так как при адиабатном процессе $\frac{p_1}{p} = \left(\frac{v}{v_1}\right)^k$, то в конце-концов получаем

$$\left(\frac{T_1}{T}\right)^k = \left\{\left(\frac{v}{v_1}\right)^k\right\}^{k-1}$$

или

$$\frac{T_1}{T} = \left(\frac{v}{v_1}\right)^{k-1}$$

Этот результат окажется полезным при вычислении максимального количества работы, которую можно получить из данного количества теплоты при данных условиях. К разрешению этой задачи мы перейдем теперь.

Согласно нашему толкованию второго закона, нельзя получить работы при круговом процессе из теплоты, заключающейся в ряде тел, имеющих температуру, общую с окружающими телами. Для превращения теплоты в работу мы должны иметь разность температур. Тело, охлаждаясь в определенный промежуток времени, теряет известное количество теплоты, и определенную часть этой теплоты можно превратить в работу. На практике различные машины производят превращение теплоты в работу, но существует теоретический предел, за который не может перейти никакая машина, как бы она ни была совершенна, и мы должны найти этот предел.

Способ рассуждения по существу тот же, что и способ Карно, который ввел понятия, необходимые для разрешения данной задачи. Он достиг результата, хотя принимал теплоту за материальное вещество, а не за энергию, как мы теперь думаем. Основное понятие заключается в представлении об обратимом цикле процессов. Под циклом процессов подразумевается ряд процессов, которые оставляют рассматриваемую систему в точно таком же состоянии, в каком она была первоначально; при этом термин „обратимый“ указывает не просто на направление механического действия, но на полную физическую обратимость всех наличных процессов.

Обратимая тепловая машина, превратив известное количество теплоты в работу, во всех отношениях возвратится в свое первоначальное состояние. Если заставить ее действовать шаг за шагом в обратном направлении, то в таком случае полученная при действии ее работа всецело превращается в теплоту. Такая машина дает максимум возможной работы, ибо, если бы какая-либо машина была более совершенна, то можно было бы получить perpetual mobile. Это можно показать следующим образом. Пусть A будет обратимая машина, а B — машина, которая при тех же

условиях может превратить в работу большую часть теплоты, чем A . Допустим, что обе машины работают между одинаковыми температурами, и что когда машине A сообщается некоторое количество теплоты Q , то часть q превращается в механическую работу. Если теперь на эту машину затратить работу, соответствующую q , так, чтобы данные процессы приняли обратное направление, то система придет в точности в свое первоначальное состояние, причем количество теплоты $Q - q$ перейдет от низшей температуры к высшей. Затем вместо того, чтобы заставить машину A действовать прямо, возьмем более совершенную машину B и сообщим ей при более высокой температуре количество теплоты Q . Теперь в работу превратится большая часть теплоты, чем прежде, скажем q' , причем количество теплоты $Q - q'$ упадет до более низкой температуры. Пользуясь обратимой машиной для обратного превращения работы в теплоту, мы можем вновь получить первоначальное количество теплоты Q при первоначальной температуре, затратив механическую энергию, эквивалентную величине q ; в то же самое время количество теплоты $Q - q$ перейдет к более высокой температуре. Таким образом, во всей серии процессов поглощается теплота $q' - q$ при более низкой температуре, и получается эквивалентное количество работы. Этот цикл процессов можно повторить сколько угодно раз, так что мы получим систему, способную дать неопределенно большое количество работы на счет теплоты при более низкой температуре; последняя может представлять равномерную температуру окружающих предметов, т.е. осуществилось бы *perpetuum mobile* второго рода. Таким образом, мы приходим к заключению, что не может существовать машина более совершенная, чем обратимая машина A .

Следует заметить, что тут ничего не говорится о природе работающих веществ в обратимой или другой машине, так что данное заключение является совершенно общим. Поэтому в наших вычислениях мы можем свободно пользоваться всякого рода обратимой машиной для определения максимального количества теплоты, которое может быть превращено в работу; и для нас удобнее всего взять в качестве работающего вещества совершенный газ в виду простоты законов, которым он подчиняется.

Прежде всего мы должны исследовать, действительно ли обратимы те процессы, которым мы подвергаем работающее вещество. Условие обратимости заключается в том, чтобы состояние системы в каждый момент не отличалось значительно от равновесия, ибо тогда малейшее изменение в условиях определит ход данного процесса в одном или другом направлении. В виду этого, сообщая теплоту газу, мы должны поступить так, чтобы газ и источник теплоты имели температуры, отличающиеся друг от друга на бесконечно малую величину. Равным образом, если газ должен отдать теплоту, то он должен отдать ее холодильнику, температура которого меньше его собственной температуры на бесконечно малую величину. Если газ должен быть сжат, то внешнее давление во всякий момент должно быть больше давления самого газа лишь на бесконечно малую величину; и если нужно вызвать расширение газа, то необходимо, чтобы внешнее давление было меньше давления газа на бесконечно малую разность. Разумеется, машина должна быть абсолютно без всякого трения, ибо иначе некоторая работа должна быть затрачена на движение машины и таким образом превращена в теплоту, независимо

от работы газообразного вещества, которую мы только и рассматриваем: Из всего этого явствует, что обратимая машина представляет такую машину, которую на практике никогда нельзя осуществить: чтобы машина была в точности обратимой, ни в какой стадии не должно быть отступления от условий равновесия, но в таком случае на практике вообще не может быть никакого процесса, ибо наличие всякого процесса естественно связано с отступлением от равновесия. Если отступление от условий равновесия бесконечно мало, то данный процесс займет бесконечно долгое время. Таким образом, мы видим, что обратимый процесс является идеалом, подобно тому как и совершенный газ есть идеал. На практике ни того, ни другого нельзя осуществить, но это несколько не умаляет значения теоретических заключений, выводимых при их помощи.

Ряд операций, которые мы будем совершать с газом, лучше всего можно рассмотреть на диаграмме давления и объема (рис. 63). Возьмем газ в состоянии, представленном на диаграмме точкой 1.

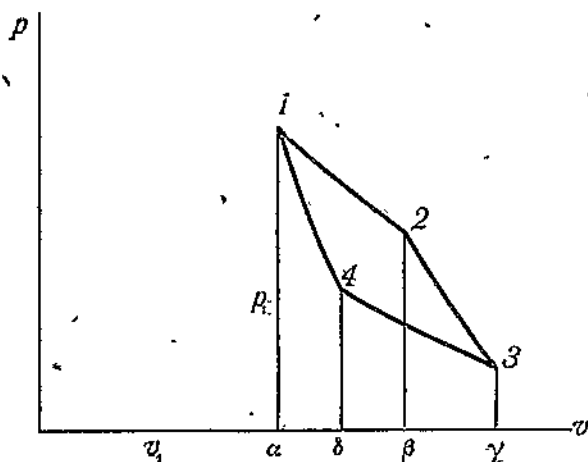


Рис. 63.

Дадим газу медленно расширяться при постоянной температуре T , пока его давление и объем не будут соответствовать точке 2. Форма кривой, полученной во время расширения, есть равносторонняя гипербола газов (ср. стр. 69). Уединим после этого газ от источника теплоты, имеющего постоянную температуру T , и дадим расширяться адиабатно, пока не будет достигнута точка 3. Так как давление меняется с объемом быстрее в адиабатном, чем в изотер-

мическом процессе (стр. 389), то линия 2—3 должна быть более наклонена к оси объема, чем 1—2, как показано на диаграмме. Так как во время адиабатного расширения теплота не может поступить в систему, то температура падает, скажем, до T' . Теперь приведем газ в соприкосновение с резервуаром теплоты при температуре T' и будем сжимать его изотермически, пока не дойдем до точки 4; последняя выбирается так, чтобы при дальнейшем адиабатном сжатии адиабатная кривая прошла через первоначальную точку 1, в которой процесс прекращается и таким образом завершается цикл.

В этом цикле некоторое количество теплоты Q поглощается газом при более высокой температуре T , а количество Q' выделяется газом при более низкой температуре T' . В то же самое время в конечном итоге совершается известное количество работы. При расширении газ совершает работу, и эта работа измеряется произведением давления на соответствующую

щее изменение объема. Таким образом, работа, совершаемая газом при расширении, измеряется на диаграмме площадью $\alpha, 1, 2, 3, \gamma$. При сжатии газа на него была затрачена работа, и эта работа представлена на диаграмме в виде площади $\gamma, 3, 4, 1, \alpha$. Таким образом, вся работа, полученная от газа во время этого кругового процесса, есть разность между этими площадями, а именно четырехугольник $1, 2, 3, 4$.

Для получения действительных числовых соотношений мы можем рассмотреть грамм-молекулу газа, для которого применимы предыдущие уравнения этой главы. При изотермическом расширении $1, 2$ данный газ поглотил Q единиц теплоты при температуре T , расширившись от объема v_1 до объема v_2 . В уравнении (1), приведенном на стр. 388,

$$dQ = C_v dT + p dv$$

мы можем принять dT равным нулю, так как мы рассматриваем изотермический процесс, а вместо p можем подставить $\frac{RT}{v}$.

Таким образом, получим уравнение

$$dQ = RT \frac{dv}{v} \quad (1a)$$

которое после интегрирования между пределами v_1 и v_2 дает

$$Q = RT \log_e \frac{v_2}{v_1},$$

т.е. количество теплоты, поглощенное данным газом. Правая часть этого уравнения, выраженная в механических единицах, представляет работу, совершенную газом при изотермическом расширении от v_1 до v_2 .

Подобным же образом, для изотермического сжатия $3, 4$ мы получаем

$$-Q' = RT' \log_e \frac{v_4}{v_3}$$

или

$$Q' = RT' \log_e \frac{v_3}{v_4}$$

Знак члена Q' в первом из этих двух уравнений отличается от знака члена Q в предшествующем уравнении, ибо в одном случае система получает теплоту, а в другом терпит ее. Разделив почленно полученные уравнения, находим

$$\frac{Q}{Q'} = \frac{T \log_e \frac{v_2}{v_1}}{T' \log_e \frac{v_3}{v_4}} \quad (3)$$

Для адиабатного расширения $2, 3$ мы имеем (стр. 390)

$$\frac{T}{T'} = \left(\frac{v_3}{v_2} \right)^{k-1}$$

а для адиабатного сжатия 4, 1

$$\frac{T'}{T} = \left(\frac{v_1}{v_4}\right)^{\kappa-1}$$

откуда

$$\frac{v_3}{v_2} = \frac{v_4}{v_1} \text{ или } \frac{v_3}{v_1} = \frac{v_2}{v_4},$$

В силу этого уравнение (3) принимает вид

$$\frac{Q}{Q'} = \frac{T}{T'}$$

т.е. поглощенная теплота так относится к выделенной, как абсолютная температура поглощения относится к абсолютной температуре, при которой данная система теряет теплоту. Небольшое преобразование приводит уравнение к виду

$$\frac{Q - Q'}{Q} = \frac{T' - T}{T},$$

т.е. часть поглощенной теплоты, превращенная в работу, равна разности температур между обоими изотермическими процессами, деленной на абсолютную температуру поглощения. В последующих вычислениях удобно будет пользоваться уравнением в виде

$$Q - Q' = \frac{T' - T}{T} \cdot Q \quad (4)$$

Хотя эти результаты и выведены из рассмотрения свойств газов, но они сохраняют значение для всех обратимых циклов; поэтому их можно применять в каждом случае, для которого мы можем показать, что все участвующие процессы обратимы.

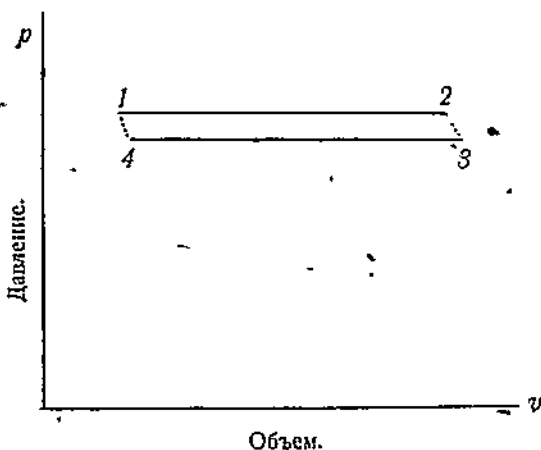


Рис. 64.

Применим уравнение (4) сперва к процессу испарения. Рассмотрим некоторое количество жидкости под давлением P , равным давлению паров этой жидкости при выбранной постоянной температуре. Бесконечно малое уменьшение давления на жидкость заставит ее перейти постепенно в пар, если поддерживаются это давление и постоянная температура. Предположим, что таким путем образуется грамм-молекулярный вес пара, и изобра-

зим изотермический процесс на диаграмме (рис. 64) линией 1—2, параллельной оси объемов, так как давление постоянно. Заставим теперь

расширится пар адиабатно от первоначального давления P до давления более низкого, отличающегося от первоначального на величину dP , причем в то же самое время, понизится температура. Тогда давление и объем можно представить точкой 3. При температуре $T - dT$, для которой давление пара данного вещества равно $P - dP$, будем сжимать пар и превратим его в жидкость изотермически, и закончим сжатие адиабатно, пока вновь не получатся первоначальные давление, температура и объем. Работа, затраченная на систему, равна площади фигуры 1, 2, 3, 4, которая практически представляет произведение длины линии 1, 2 на вертикальное расстояние между 1, 2 и 3, 4. Но линия 1, 2 на диаграмме представляет разность объемов жидкости и пара, а расстояние между обеими горизонтальными линиями — разность давления пара dP , обусловливаемую разностью температуры dT . Поэтому затраченная работа выразится произведением $dP (V - v)$, где V есть молекулярный объем пара, а v — соответствующий объем жидкости. Количество теплоты Q , поглощенной при более высокой температуре T , есть теплота испарения молекулы жидкости при этой температуре. Следовательно, количество теплоты, превращенной в работу, согласно уравнению (4), равно $Q \frac{dT}{T}$. Если выразить теплоту в механических единицах, помножив число тепловых единиц на $J = 42720$ (см. стр. 5—6), то получим уравнение

$$dP (V - v) = JQ \frac{dT}{T} \quad (5)$$

Этот результат является практически весьма важным и имеет широкое применение.

Так как объем жидкости представляет лишь долю процента объема пара, образовавшегося из нее при обыкновенных давлениях, то часто можно писать вместо $V - v$ просто V , что дает новое упрощение. Для грамм-молекулярного объема газа мы имеем $PV = RT$, где R в механических единицах весьма близко к $2J$ (см. стр. 22), так что $V = \frac{2JT}{P}$. В силу этого мы можем написать уравнение (5) в виде

$$2JT \frac{dP}{P} = JQ \frac{dT}{T},$$

т.-е.

$$\frac{dP}{P dT} = \frac{Q}{2T^2} \quad (6)$$

или

$$\frac{d \log_e P}{dT} = \frac{Q}{2T^2} \quad (7)$$

Из уравнения (6) мы можем вычислить скрытую теплоту испарения бензола по изменению давления его паров с изменением температуры. При 5° давление пара бензола равно 34.93 мм ртутного столба или 47.50 г на кв. см; при 5.58° это давление составляет 36.06 мм или 49.04 г на кв. см. Следовательно, для dP мы имеем 1.54, для dT — величину 0.58,

для P — среднюю величину 48.27, а для T — среднюю величину 278.3. Поэтому Q равно

$$\frac{2T^2 dP}{PdT} = \frac{2(278.3)^2 \times 1.54}{48.27 \times 0.58} = 8520 \text{ cal.}$$

Найденная на опыте величина теплоты испарения равна 8420 cal., так что согласие между вычисленной и экспериментально найденной величиной довольно близко; разница не превышает ошибки опыта.

Уравнение (5) применимо не только к жидкой и газообразной фазе, т.-е. к испарению, но и к равновесию между другой парой фаз, например, твердой и жидкой, или двух твердых фаз, как различные кристаллические модификации серы. Это уравнение в виде

$$dT = \frac{T(V-v)}{Jq} dP \quad (8)$$

приложимо для определения влияния давления на температуру равновесия. V , v и q могут относиться либо к молекулярным количествам, либо к весовой единице рассматриваемого вещества, так как молекулярный множитель сокращается в первой части уравнения. Если мы будем рассматривать превращение, совершающееся при сообщении теплоты веществу, то q будет положительной величиной, и J и T также будут положительны. Следовательно, dP будет иметь тот же знак, что и dT , или противоположный, согласно с тем, положительна или отрицательна величина $V-v$; другими словами, если данное вещество, претерпевая превращение при нагревании, расширяется, то dP и dT будут иметь один и тот же знак, а если оно сжимается, то dP и dT будут иметь различные знаки. В первом случае точка перехода повысится при увеличении давления, а во втором случае понизится. Ромбическая сера расширяется при плавлении; поэтому $V-v$ является положительным, и точка плавления ромбической серы повышается от давления. Далее, ромбическая сера расширяется при переходе в моноклиническую серу, и, следовательно, точка перехода повышается с давлением. С другой стороны, вода занимает меньший объем, чем лед, из которого она образуется; поэтому $V-v$ является отрицательным, и увеличение давления понижает точку плавления.

В качестве числового примера применения формулы (8) мы можем вычислить влияние увеличения давления на одну атмосферу на точку плавления льда. Один кубический сантиметр воды при 0° получается из 1.09 куб. см льда; поэтому изменение объема при переходе в жидкость равно 0.09 куб. см на грамм воды. Скрытая теплота плавления одного грамма льда равна 80 cal, а температура плавления $T=273$. Поэтому, если $dP=1$ атм. $=1038^2$ на кв. см, то мы имеем

$$dT = \frac{T(V-v)}{Jq} dP = \frac{273 \times (-0.09) \times 1038}{42720 \times 80} = -0.0074$$

это значит, что точка плавления льда понижается на 0.0074° при увеличении давления на 1 атмосферу. Соответствующее уменьшение давления вызывает такое же повышение точки плавления. Так, лед, тающий при 0° под атмосферным давлением, тает при 0.0074° под давлением своих

собственных паров, так что тройная точка (стр. 92) находится при этой температуре, но не при 0° .

Разбавленные растворы. Когда мы растворяем вещество в какой-либо жидкости, то этот процесс при обыкновенных условиях не является обратимым, ибо во время растворения мы вообще не имеем состояния, близкого к равновесию. Однако, в известных случаях можно направить данный процесс в обратную сторону. Например, если мы имеем дело с раствором газа в нелетучей жидкости, то мы можем вести процесс обратимо следующим образом. Возьмем газ и жидкость в таких количествах, чтобы газ как раз растворился в жидкости при давлении P и постоянной температуре опыта t . Предположим, что жидкость и газ содержатся в цилиндре с подвижным поршнем, не пропускающим газа. Пусть вначале газ отделяется от жидкости перегородкой. Не удаляя этой перегородки, дадим газу расшириться путем постепенного уменьшения давления таким образом, чтобы во все время расширения состояние газа не отличалось заметно от равновесия. По закону Генри, количество газа, растворенного в жидкости, пропорционально давлению газа. Пусть расширение продолжается до тех пор, пока давление газа не будет так мало, чтобы он практически совершенно не растворялся в данной жидкости после удаления перегородки. Удалив перегородку, увеличим незаметно, мало-по-малу, давление на газ. Ни разу состояние системы не будет отклоняться от равновесия, и давление можно постепенно повышать, пока при давлении P не растворится весь газ.

Если данный процесс вести указанным способом, то растворение газа в жидкости может составлять часть обратимого цикла.

Концентрацию раствора нелетучего вещества в любой жидкости можно изменить обратимо, приведя раствор в соприкосновение с растворителем в состоянии равновесия и изменив затем незначительно условия, определяющие процесс концентрирования или разбавления. Само собой понятно, что мы не можем привести раствор в непосредственное соприкосновение с жидким растворителем ни путем непосредственного смешения, ни заставив растворенное вещество медленно диффундировать в чистый растворитель, как в опыте, описанном на стр. 158: незначительное изменение условий ни в одной стадии не может заставить данный процесс протекать в обратном направлении, т.е. заставить раствор разделиться на более концентрированный раствор и растворитель. Однако, если растворитель имеется в виде пара или твердого вещества, то растворение или концентрирование можно вести обратимо. Предположим, что раствор существует в присутствии собственных насыщенных паров при постоянной температуре опыта. Некоторое увеличение внешнего давления, даже незначительное, заставит часть паров сконденсироваться, т.е. вызовет разбавление раствора; незначительное же уменьшение внешнего давления вызовет испарение части растворителя, т.е. увеличит концентрацию раствора. Подобным же образом, если раствор находится в равновесии с твердым растворителем, то весьма малое повышение температуры вызовет частичный переход твердого растворителя в жидкость и, следовательно, разбавление раствора, а при соответственно малом уменьшении температуры произойдет частичное отделение твердого растворителя и в силу этого — увеличение концентрации раствора.

Существует еще другой способ приведения раствора в соприкосновение с чистым растворителем при условиях равновесия, именно — через посредство диафрагмы, проницаемой для растворителя и непроницаемой для растворенного вещества. Если раствор заключен в цилиндр с полупроницаемым дном и подвижным поршнем, то через посредство диафрагмы при известном давлении на поршень, т. е. при осмотическом давлении, он будет в равновесии с жидким растворителем. При увеличении давления на поршень, как бы оно ни было незначительно, жидкость вытекает наружу через полупроницаемую диафрагму, и раствор становится более концентрированным; при уменьшении же давления на поршень растворитель течет внутрь через диафрагму, и вследствие этого раствор разбавляется.

Таким образом, все эти методы изменения концентрации раствора можно применять, как части процессов обратимых циклов; мы увидим, что, удалив часть растворителя из раствора одним способом и вновь прибавив ее к раствору другим способом, мы получим ряд результатов, имеющих большое теоретическое и практическое значение.

Рассмотрим прежде всего цикл, когда газ растворяется в нелетучей жидкости при обратимом процессе, указанном нами выше, а затем система возвращается в свое первоначальное состояние посредством полупроницаемой диафрагмы. Будем исходить из объема газа v_0 при давлении p_0 и из объема жидкости V , как раз достаточного для растворения газа при этом давлении; предположим, что нужно найти, какая работа (положительная или отрицательная) должна быть совершена, чтобы перевести газ в раствор обратимо при постоянной температуре. В первой стадии соприкосновение между газом и жидкостью предотвращается перегородкой, помещающейся на поверхности жидкости. Если поперечное сечение цилиндра, содержащего газ и жидкость, равно единице, а первоначальное расстояние поршня от жидкой поверхности равно x_0 , то в этом случае $x_0 = v_0$. В каждой стадии расширения (x) давление p определяется из уравнения $p = \frac{p_0 v_0}{x}$, а работа, совершаемая газом во время расширения, выражается уравнением

$$p_0 v_0 \int_{v_0}^x \frac{dx}{x} = p_0 v_0 \log_e \frac{x}{v_0},$$

где x во много раз превышает v_0 . Удалим перегородку и увеличим давление на газ. Давление на поршень в данном положении x меньше, чем прежде, ибо газ, который первоначально был заключен в пространство x , теперь отчасти находится в растворе. Если через s обозначить растворимость (стр. 47—48), то данный объем практически увеличится в отношении $x : x + sV$, так что давление в положении x выразится теперь уравнением

$$p = \frac{p_0 v_0}{x + sV},$$

а работа, которую нужно затратить при сжатии, будет

$$p_0 v_0 \int_0^x \frac{dx}{x + sV} = p_0 v_0 \log_e \frac{x + sV}{sV}.$$

В целом, работа, затраченная на данную систему при том и другом процессе, есть

$$p_0 v_0 \left\{ \log_e \frac{x+sV}{sV} - \log_e \frac{x}{v_0} \right\}$$

или

$$p_0 v_0 \left\{ \log_e \frac{x+sV}{x} - \log_e \frac{sV}{v_0} \right\}$$

Количество, стоящее в скобках по второму выражению, можно считать равным нулю: так как x бесконечно велико по сравнению с sV , то $\frac{x+sV}{x} = 1$, и так как данное количество жидкости, по предположению,

как раз способно растворить данный газ, то в силу этого $sV = v_0$. Следовательно, здесь не выигрывается и не теряется работа при обратимом растворении газа в жидкости.

Теперь газ можно удалить из жидкости и вернуть в первоначальное состояние при помощи полупроницаемых перегородок, приспособленных так, как указано на рисунке 65. Одна перегородка GG, проницаемая для газа, но не для жидкости, помещается на поверхности жидкости, на которой в начале процесса покоится поршень KK. Вторая перегородка II, проницаемая для жидкости, но не для газа, заменяет дно цилиндра и поддерживается с нижней стороны чистым растворителем. Передвигая надлежащим образом в определенных соотношениях оба поршня, причем KK сдвигается на объем v_0 , а II — на объем V , можно вытеснить газ, причем давление газа сохраняет постоянную величину p_0 , а остающийся раствор — постоянную концентрацию, и следовательно, постоянное осмотическое давление P .

Когда удаление газа завершится, т.е. когда обе полупроницаемые перегородки сойдутся, то работа, затраченная на нижний поршень, будет PV , а работа, произведенная газом при поднятии верхнего поршня, будет $p_0 v_0$.

Теперь данная система находится в своем первоначальном состоянии, и все процессы выполнены обратимо. Поэтому здесь осуществлен обратимый цикл, и к нему применимо уравнение $Q - Q' = \frac{T - T'}{T} Q$. При

этом температура все время оставалась постоянной, так что $T - T' = 0$, и вследствие этого $Q - Q' = 0$, как во всех обратимых изотермических циклах. Так как теплота совершенно не превращалась в работу, и vice versa, то работа, затраченная на систему, в общем должна быть равна работе, совершенной данной системой. Как было указано, в первой стадии, т.е. при процессе растворения, не теряется и не выигрывается работа, так что для второй стадии мы должны иметь

$$p_0 v_0 = PV.$$

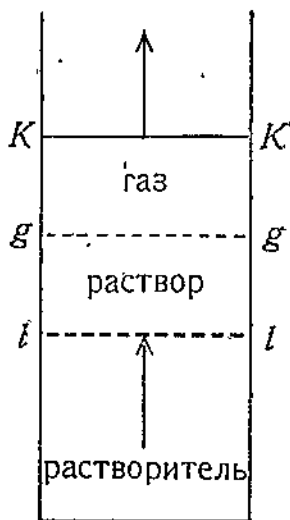


Рис. 65.

Если газ, занимающий объем v_0 при давлении p_0 , заставить занять объем V , то его давление будет иметь другую величину p , и, согласно закону Бойля, мы получим $p_0 v_0 = pV$; комбинируя последнее уравнение с предыдущим, получим $pv = PV$ и $p = P$. Следовательно, осмотическое давление газа в растворе равно газовому давлению, которое он производил бы в отсутствии растворителя, занимая такое же пространство при той же температуре. Этот результат вполне согласуется с вычислением, сделанным на основании опыта на стр. 172.

Только что указанный результат справедлив лишь для идеальных веществ и для очень разбавленных растворов, так как при его выводе мы приняли, что данный газ есть совершенный газ, в точности подчиняющийся законам Бойля и Генри, и что объем раствора точно таков же как и объем заключающегося в нем растворителя; это предположение справедливо лишь в том случае, когда раствор сильно разбавлен. Кроме того, мы предполагали, что раствор является нелетучим (хотя доказательство можно распространить и на летучие растворители), и что сами обратимые процессы вполне идеальны. Независимо от всех этих предположений, только что полученный вывод имеет на практике важное значение и с большим приближением применим ко всем разбавленным растворам при обыкновенных условиях.

Рассмотрим теперь изотермический обратимый цикл, совершающийся с раствором нелетучего растворенного вещества в летучем растворителе. Пусть раствор содержит n грамм-молекул растворенного вещества в W граммах растворителя, и пусть постоянная абсолютная температура всех процессов будет T . Предположим, что из раствора удаляется посредством поршня и диафрагмы, пронизанной лишь для растворителя, такое количество последнего, которое содержало грамм-молекулу растворенного вещества. Это количество составляет W/n граммов. При этом предполагается, что раствор имеется в таком большом количестве, что удаление этого количества растворителя не влияет заметно на его концентрацию, так что во время данного процесса осмотическое давление остается постоянным. Так как изменение объема раствора равно грамм-молекулярному объему, то работа, затраченная на систему при удалении растворителя, есть произведение этого объема на осмотическое давление, и равна поэтому RT , если газовые законы применимы к растворенным веществам. Пусть теперь это количество жидкого растворителя превращается обратимо в пар путем расширения при давлении паров этой жидкости, которое мы назовем f . Давление пара данного раствора меньше этого давления и равно f' . Пусть поэтому газообразный растворитель расширяется обратимо, пока его давление не уменьшится до этой величины. Тогда газообразный растворитель будет находиться в равновесии с раствором, и его можно привести в соприкосновение с последним и сгустить обратимо при давлении f' ; в результате вся система возвращается в свое первоначальное состояние. Теперь нам остается рассмотреть работу, совершающуюся при расширении и сжатии. Работа, совершаемая системой при расширении во время перехода из жидкого состояния в газообразное под давлением f , равна работе, затрачиваемой на систему при сжатии газа в жидкость при постоянном давлении f' ; в каждом случае для грамм-молекулы она равна RT , если пренебречь объемом жидкости (ср. стр. 22). Остается

еще работа, совершаемая газом при расширении от f до f' . При изотермическом расширении мы имеем работу $RT \frac{dv}{v}$ для грамм-молекулы газа (уравнение 1а, стр. 393). Далее, для газа

$$-\frac{dp}{p} = \frac{dv}{v}$$

ибо $pv = \text{const.}$, и поэтому $p dv + v dp = 0$. Таким образом, работа, совершаемая при расширении газа, выразится для грамм-молекулы формулой — $RT \frac{dp}{p}$ или $-RT \frac{f-f'}{f}$, если разница между f и f' очень мала. Следовательно, для действительного количества рассматриваемого растворителя мы имеем работу $-\frac{W}{Mn} \cdot RT \cdot \frac{f-f'}{f}$, где M представляет молекулярный вес растворителя в газообразном состоянии. Так как во всем этом цикле ни теплота не превращается в работу, ни работа в теплоту, то работа, совершаемая самой системой, должна быть численно равна работе, затрачиваемой на систему при осмотическом вытеснении растворителя, т. е.

$$RT = \frac{W}{Mn} \cdot R \cdot \frac{f-f'}{f}$$

или

$$\frac{f-f'}{f} = \frac{Mn}{W}$$

Этот результат тождествен с тем, который был получен для сильно разбавленных растворов путем вычисления, приведенного на стр. 180. Итак, путем прямого термодинамического доказательства мы можем получить соотношение между осмотическим давлением и понижением давления пара жидкостей растворенными в них веществами.

Если рассматриваемый раствор не сильно разбавлен, то мы не можем написать $\frac{f-f'}{f}$ вместо $\frac{dp}{p}$. Для больших концентраций мы интегрируем это выражение и получаем таким образом $\log_e \frac{p}{p'}$. Рассуждая попрежнему, мы получим

$$\log_e \frac{f}{f'} = \frac{Mn}{W}$$

Это выражение применимо ко всем концентрациям растворов, для которых общий объем жидкости не меняется, когда рассматриваемое количество растворителя добавляется к раствору или отнимается от него. Если это условие не соблюдается, то результат является лишь приближенным по следующей причине: при выводе этого соотношения мы предполагали, что работа, совершаемая вытесненной жидкостью, когда она расширяется при постоянном газовом давлении растворителя, равна работе, затрачиваемой на пар, когда он конденсируется при постоянном давлении паров раствора; а это предположение справедливо лишь в том

случае, если объем жидкости один и тот же до и после обратимого смещения растворителя с раствором.

Соотношение между логарифмическим и обычным выражением можно получить, написав первое следующим образом;

$$\log_e \left(1 + \frac{f-f'}{f'} \right) .$$

Если разложить логарифм в ряд, то первым членом ряда будет $\frac{f-f'}{f'}$ что практически тождественно с обычным выражением.

Получив таким образом формулу для понижения давления пара растворителя, мы теперь можем перейти к выводу формулы для соответствующего повышения точки кипения. Из уравнения (6) мы получим выражение

$$\frac{dP}{P} = \frac{Q}{2T^2} dT,$$

выражающее сопутствующие друг другу изменения температуры и давления пара растворителя. Рассмотрим теперь раствор, содержащий n грамм-молекул растворенного вещества в W граммах растворителя. Пусть этот раствор имеет давление пара P при температуре $T + dT$, причем T представляет температуру, при которой растворитель имеет то же самое давление. При температуре $T + dT$ растворитель будет иметь давление

$P + dP$. Но $\frac{dP}{P + dP}$ есть понижение давления пара растворителя, а так dP в сравнении с P весьма малая величина, то для понижения давления пара вместо этого выражения мы можем написать $\frac{dP}{P}$. Но мы выше нашли,

что это понижение равно $\frac{Mn}{W}$, так что

$$\frac{Mn}{W} = \frac{Q}{2T^2} dT.$$

Здесь Q выражает скрытую теплоту испарения одной грамм-молекулы растворителя, а M — молекулярный вес (оба молекулярных количества относятся к газообразному состоянию), так что $Q/M = q$ представляет скрытую теплоту испарения одного грамма. Мы получаем, таким образом,

$$\frac{n}{W} = \frac{q}{2T^2} dT$$

или

$$dT = \frac{2T^2}{q} \cdot \frac{n}{W}.$$

$T + dT - T = dT$ есть повышение точки кипения растворителя, вызванное растворением в нем веществом. Таким образом, мы получили для него выражение, содержащее точку кипения самого растворителя, его скрытую теплоту испарения и концентрацию раствора, которой пропорционально

повышение. Повышение точки кипения, вызываемое растворением одной грамм-молекулы вещества в 100 граммах растворителя, иногда называют „молекулярным повышением“ (стр. 194). Для этой концентрации $n=1$, а $W=100$, так что молекулярное повышение равно $\frac{0.02T^2}{q}$. Для раствора, содержащего грамм-молекулу в 1000 граммах, т.е. почти грамм-молекулу на литр в случае водных растворов, повышение равно $\frac{0.002 T^2}{q}$.

Так как и точка кипения и теплота испарения меняются с давлением, при котором происходит кипение, то мы не будем иметь определенного „молекулярного повышения“ для данного растворителя, если не укажем давления. Для обыкновенных целей давление, конечно, равно атмосферному давлению; те колебания, которым последнее подвержено, так мало влияют на молекулярное повышение, что его можно считать постоянной величиной при практическом определении молекулярного веса по точке кипения. Чтобы показать на примере согласие между вычисленным и экспериментально найденным молекулярным повышением, возьмем обычный растворитель — эфир. Точка кипения эфира 35° , а потому $T=308$. Скрытая теплота испарения одного грамма при этой температуре равна 90.

Следовательно, выражение $\frac{0.02 T^2}{q}$ имеет величину 21:1. Среднее молекулярное повышение, наблюдаемое в случае девяти различных веществ в умеренно разбавленном эфирном растворе, оказалось равным 21.3, причем крайние величины равнялись 20.0 и 21.8.

Выражение для молекулярного понижения точки замерзания имеет подобную же форму; его можно вывести при помощи обратимого цикла следующим образом. Предположим, что раствор, содержащий n грамм-молекул растворенного вещества в W граммах растворителя, заключен в цилиндр, снабженный полупроницаемым дном и подвижным поршнем. Пусть при точке замерзания раствора $T-dT$ замерзает такое количество растворителя, какое вначале содержало грамм-молекулу растворенного в нем вещества, именно $\frac{W}{n}$ г. При этом предполагается, что количество раствора так велико, что выделение в твердом виде этого количества растворителя не влияет значительно на концентрацию; вследствие этого, температура равновесия между раствором и твердым растворителем не меняется во время процесса замерзания. Теперь твердое вещество отделяют от раствора, и температуру всей системы поднимают до точки плавления растворителя T и при этой температуре твердому растворителю

дают расплавиться. В это время он поглощает $\frac{W}{n}q$ калорий, где q представляет скрытую теплоту плавления одного грамма. После этого расплавленный растворитель приводят в соприкосновение с раствором через полупроницаемую перегородку при условиях равновесия, именно при давлении на раствор, равном осмотическому давлению P . Когда поршень поднимается под этим постоянным осмотическим давлением, растворитель проходит через диафрагму и смешивается обратно с раствором, причем концентрация попрежнему остается без изменения. Работа, затрачиваемая

на движение поршня, равна произведению постоянного осмотического давления P на объем v , содержащий грамм-молекулу растворенного вещества. Но это количество работы, согласно теории осмотического давления, равно RT , или приблизительно $2T$, если газовую константу выразить в термических единицах. Наконец, после смешения систему охлаждают до первоначальной температуры $T - dT$ для завершения цикла. Выбрав достаточно разбавленный раствор, мы можем сделать понижение точки замерзания dT сколь угодно малым; в силу этого теплоту, поглощенную и выделенную при нагревании и охлаждении системы в этом малом промежутке температуры, можно не принимать в расчет в сравнении с конечным количеством теплоты $\frac{W}{n}q$, поглощенной растворителем при плавлении.

Таким образом, в обратимом цикле мы имеем количество теплоты $\frac{W}{n}q$, поглощенное при более высокой температуре T , и количество теплоты, превращенное в работу, равно $\frac{dT}{T} \cdot \frac{W}{n} \cdot q$. Но единственная работа, совершаемая системой, есть осмотическая работа, так как внешняя работа обусловливаемая изменениями объема во время замерзания и плавления, так мала, что ею можно пренебречь.

Следовательно, мы имеем

$$\frac{dT}{T} \cdot \frac{W}{n} \cdot q = 2T$$

или

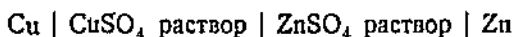
$$dT = \frac{2T^2}{q} \cdot \frac{n}{W}$$

Таким образом, мы видим, что депрессия точки замерзания пропорциональна концентрации раствора, и если мы возьмем такую концентрацию, чтобы $n=1$ и $W=100$, — т.-е. если растворим одну грамм-молекулу в 100 граммах растворителя, — то получим молекулярную депрессию, равную $\frac{0.02 T^2}{q}$. Это выражение точно таково же, как и аналогичное выражение для повышения точки кипения, причем, однако, здесь q обозначает теплоту плавления, а не теплоту испарения.

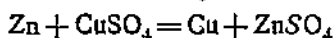
Следующая таблица показывает, до какой степени совпадают вычисленные и наблюдаемые величины молекулярной депрессии в различных растворителях:

Растворитель	$\frac{0.02 T^2}{q}$	Молек. депрессия.
Вода	18.5	18.7
Муравьиная кислота	28.4	27.7
Уксусная кислота	38.8	39
Бензол	51	49
Фенол	76	74
Нитробензол	69.5	70.7
Бромистый этилен	119	118

Электрическая и химическая энергия. Как показал Гельмгольц, мы можем установить соотношение между энергией химических процессов, происходящих в гальваническом элементе, и электрической энергией, развивающейся при реакциях. Одно время предполагали, что вся энергия, которую можно получить в виде теплоты химической реакции при обыкновенных условиях, может быть превращена в электрическую энергию и использована в виде электрического тока. Так, если Q представляет тепловой эффект для одного грамм-эквивалента веществ, вступающих в химическую реакцию в гальваническом элементе, то, как предполагалось, на каждый грамм-эквивалент химического превращения можно получить из элемента эквивалентное ему количество электрической энергии. Например, в элементе Даниэля, где имеется реакционная система



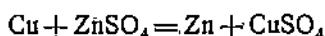
вся химическая реакция состоит в следующем:



здесь цинк растворяется на одном полюсе элемента, а медь осаждается на другом. Тепловой эффект этой реакции мы получим, вычтя теплоту образования сернокислой соли цинка из теплоты образования сернокислой соли меди, причем оба числа относятся к водным растворам этих солей (ср. стр. 126). Таким образом, получается $106090 - 55960 = 50130$ cal. для грамм-молекулы, или 25065 cal. для грамм-эквивалента. Другими словами, когда 32.5 г цинка вытесняют эквивалентное количество меди из раствора сернокислой соли, то выделяется 25065 калорий. Далее, если в гальваническом элементе вытеснение происходит не прямым путем с возникновением электрического тока, то, по закону Фарадэя, на каждые 32.5 г растворенного цинка получается 96540 кулонов электричества. Числовая эквивалентность тепловой и электрической энергии выражается уравнением 1 вольт-кулон = 0.2387 cal. Поэтому электрическая энергия, эквивалентная теплоте этой химической реакции, равна $25065 : 0.2387 = 105000$ вольт-кулонов. Если разделить это число на 96540, т.-е. на число полученных кулонов, то будем иметь 1.08 вольта для электродвижущей силы элемента, предполагая, что вся химическая энергия реагирующих веществ превратилась в электрическую. Непосредственное измерение электродвижущей силы элемента Даниэля дает от 1.09 до 1.1 вольта. Итак, в этом случае приблизительно вполне справедливо предположение, что химическая энергия всецело превращается в электрическую. Известны и разные другие элементы, к которым применимо подобное простое вычисление для нахождения их электродвижущей силы. Однако, все эти элементы принадлежат к специальному типу, и поэтому для вывода более общей формулы мы прибегнем к обратимому циклу процессов.

Прежде всего, рассматриваемый элемент, подобно элементу Даниэля, должен быть вполне обратимого или неполяризующегося типа (ср. стр. 342), если через такой элемент мы пропустим ток в направлении, обратном направлению того тока, который может дать сам элемент, то химическая реакция в этом элементе примет в точности обратное направление. Так, когда элемент Даниэля работает, положительный ток в элементе идет вместе с положительными ионами от цинкового электрода к медному. Но

если, пользуясь внешней электродвижущей силой, заставим ток идти от медного полюса к цинковому, то произойдет следующая химическая реакция, противоположная первоначальной реакции данного элемента:



при этом медь растворяется, а цинк осаждается.

Допустим, что элемент работает при постоянной температуре T и дает количество электричества $C=1$ фарадью. Если электродвижущая сила элемента есть E , то электрическая энергия, доставляемая им, будет EC ; последняя может быть равна или не равна величине Q , т.е. уменьшению внутренней энергии, которая при обыкновенных условиях представляла бы теплоту химической реакции. Предположим, что возникающая электрическая энергия меньше, чем понижение внутренней энергии; в таком случае работающий элемент выделит при постоянной температуре T количество теплоты, равное $Q - EC$. Допустим теперь, что система нагревается до немного более высокой температуры $T + dT$, и что через элемент пропускается количество электричества C в обратном направлении, причем поддерживается постоянная температура. Если вследствие изменения температуры электродвижущая сила уменьшается на величину dE , то работа, затраченная на элемент, равна $C(E - dE)$, а количество поглощенной теплоты составляет $Q - C(E - dE)$ при допущении, что теплота реакции не меняется в сколько-нибудь значительной степени с температурой¹. В конце-концов система охлаждается до первоначальной температуры T , так что все возвращается в свое первоначальное состояние, так как завершается обратимый цикл. В общем, система совершает при этом внешнюю электрическую работу $C(E - dE) - EC = -CdE$, которая должна быть равна части dT/T теплоты, выделенной при низшей температуре. Количество же выделенной теплоты равно $Q - CE$, так что превращенная в работу теплота есть

$$\frac{dT}{T}(Q - CE)$$

поэтому мы имеем уравнение

$$-CdE = \frac{dT}{T}(Q - CE)$$

или

$$E = \frac{Q}{C} + T \frac{dE}{dT}$$

Из этого соотношения видно, что для определения электродвижущей силы элемента по теплоте происходящей в нем химической реакции мы можем узнать величину изменения электродвижущей силы с температурой. Если электродвижущая сила не меняется с температурой, т.е. если dE/dT равно нулю, то можно пользоваться простой формулой

$$E = \frac{Q}{C}$$

Электродвижущая сила элемента Даниэля имеет очень малый температурный коэффициент, и поэтому в данном случае более простая формула дает результат, очень близкий к истине. Впрочем, более точная формула дает еще более верное приближение к наблюдаемой электродвижущей силе, и она была подтверждена экспериментально также во многих других случаях, где температурный коэффициент больше.

Если напишем наше выражение в виде

$$EC = Q + CT \frac{dE}{dT},$$

то сразу увидим следующее: электрическая и химическая энергия данного процесса равны, когда dE/dT равно нулю; электрическая энергия больше химической энергии, если температурный коэффициент положителен, т.е. если электродвижущая сила увеличивается с повышением температуры, и электрическая энергия меньше химической, если температурный коэффициент отрицателен, т.е. если электродвижущая сила падает с повышением температуры. Если заставить работать элемент с положительным температурным коэффициентом электродвижущей силы, то он либо пополнит разность между электрической и химической энергией, отняв теплоту от окружающей среды, либо охладится от работы, если не имеется внешней теплоты. Читатель может подумать, что это противоречит второму закону термодинамики; но, подобно самоохлаждению охлаждающей смеси, рассматриваемый процесс не есть круговой процесс, и данная система не может вернуться в свое первоначальное состояние, если не затратит на нее работу. Второму закону противоречило бы существование системы, которая совершала бы круговой процесс и путем повторного самоохлаждения могла превращать в работу теплоту соседних предметов, имеющих повсюду такую же температуру.

Концентрационные элементы. Из рассмотрения такого случая, когда два серебряных электрода погружены в раствор соли серебра, через который пропускается ток, явствует, что при прохождении электрического тока через систему должно происходить изменение концентрации вокруг электродов. А такой процесс можно совершить обратимо, если изменения концентрации вокруг электродов относительно очень малы, хотя все количество перенесенного электролита может быть велико. Но изменение концентраций вокруг электродов можно выполнить также обратимо другими способами, уже указанными в предыдущей главе, именно, путем обратимого испарения или замораживания растворителя, или с помощью полупроницаемой перепонки. Ясно, таким образом, что мы можем получить, например, термодинамическое соотношение между осмотической работой, с одной стороны, и электрической энергией, с другой; для этого достаточно изменить концентрацию сперва с помощью полупроницаемой перепонки, а затем вернуть систему в свое первоначальное состояние, обратимо путем пропускания электрического тока. При таких условиях осмотическая работа и электрическая энергия будут эквивалентны друг другу, так как механическая и электрическая энергия могут быть полностью превращены друг в друга; поэтому, зная одну, можно вычислить другую. Допуская газовые законы для разбавленных растворов, осмотическую работу можно определить очень просто, и таким путем можно вычислить

электрическую энергию, а из нее электродвижущую силу всякого концентрированного элемента.

Для упрощения вычисления мы попрежнему рассмотрим бинарный электролит с одновалентным анионом, например, азотносеребрянную соль. Допустим, что мы имеем два раствора этой соли с осмотическими давлениями P и $P + dP$ соответственно. Обозначим через V и $V - dV$ соответственно число кубических сантиметров, в которых растворена 1 грамм-молекула соли. Если u и v представляют скорости передвижения катиона и аниона,

от 1 фарадэя, проходя через раствор, заставит $\frac{u}{u+v}$ грамм-молекул катиона

пройти через поверхность раздела раствора в одном направлении и $\frac{v}{u+v}$

грамм-молекул аниона в противоположном направлении. При этом анод растворяется, чтобы доставлять катион и возместить то, что покидает анодное отделение, а также, чтобы нейтрализовать прибывающий анион; в общем здесь происходит (ср. стр. 229) увеличение концентрации на

$\frac{v}{u+v}$ грамм-молекул соли в анодном отделении и такое же уменьшение

концентрации в катодном отделении. Таким образом, прохождение этого количества равносильно переносу $\frac{v}{u+v}$ грамм-молекул из катодного отделения в анодное.

Рассмотрим теперь ту осмотическую работу, которую пришлось бы совершить при предположении, что раствор в анодном отделении первоначально более концентрирован. Отсечем от более разбавленного раствора

с осмотическим давлением P часть, содержащую $\frac{v}{u+v}$ грамм-молекул дан-

ной соли. Это можно сделать, вставив полупроницаемую перегородку в подходящем месте. Будем увеличивать концентрацию отдельной части, прогоняя воду через полупроницаемую перегородку в оставшуюся часть более разбавленного раствора, пока осмотическое давление в отделенной части не достигнет величины $P + dP$. При этом предполагается, что общее количество первоначальных растворов так велико, что прибавление или

удаление количества воды, содержащего $\frac{v}{u+v}$ грамм-молекул, не оказывает

заметного влияния на их разбавление или осмотическое давление. Так как степень разбавления раствора с осмотическим давлением P есть V , а степень разбавления раствора с осмотическим $P + dP$ равна $V - dV$, то процесс концентрирования одной грамм-молекулы соли от первого до второго разбавления должен состоять в удалении dV куб. см воды; и, таким

образом, для увеличения концентрации $\frac{v}{u+v}$ грамм-молекул требуется уда-

ление $\frac{v}{u+v} \cdot dV$ куб. см воды через осмотическую перегородку. Этот объем

перемещается против осмотического сопротивления, увеличивающегося равномерно от нуля в начале сжатия до dP в конце его. В среднем разность

давлений равна $\frac{1}{2} dP$. Поэтому осмотическая работа, совершаемая во

время этой части процесса, равна

$$\frac{1}{2} dP \cdot \frac{v}{u+v} \cdot dV.$$

Отделенная часть раствора, имея то же самое осмотическое давление, что и более концентрированный раствор анодного отделения, может быть смешана с ним. Чтобы возвратить более разбавленному раствору $\frac{v}{u+v} (V - v V)$ к. см воды, необходимых для приведения его к первоначальному объему, мы можем прогнать это количество через полупроницаемую перепонку, отделяющую данные растворы. Разность осмотического давления с обеих сторон этой перепонки есть и остается dP , так что совершаемая при этом осмотическая работа равна

$$dP \cdot \frac{v}{u+v} \cdot (v - dV).$$

В общем, $\frac{v}{u+v}$ грамм-молекул растворенной соли перенесено из разбавленного раствора в концентрированный при затрате работы, равной

$$\frac{1}{2} dP \cdot \frac{v}{u+v} \cdot dV + dP \cdot \frac{v}{u+v} \cdot (V - dV)$$

или

$$dP \cdot \frac{v}{u+v} \left(V - \frac{1}{2} dV \right) \text{ грамм-сантиметрам.}$$

Так как разница в разбавлении dV очень мала в сравнении с V , то полную работу можно написать без значительной ошибки в виде

$$L = \frac{v}{u+v} dP \cdot V \quad (9)$$

Чтобы представить это выражение в виде величин, доступных измерению, мы можем воспользоваться газовыми законами для разбавленных растворов. Для одной грамм-молекулы растворенной соли, для которой коэффициент Вант-Гоффа есть i (стр. 249), мы имеем

$$\begin{aligned} PV &= iRT \\ dP &= d \left(\frac{iRT}{V} \right) \\ &= RT \left(-\frac{idV}{V^2} + \frac{di}{V} \right). \end{aligned}$$

Подставив это значение dP в (9), получим

$$L = RT \cdot \frac{v}{u+v} \left(-\frac{idV}{V} + di \right).$$

Если бы тот же самый перенос одной грамм-молекулы из концентрированного раствора в разбавленный совершился электрическим путем, то затраченная электрическая энергия была бы CdE ; здесь dE представляет

электродвижущую силу (обусловливаемую разностью разбавления dV), которая должна быть преодолена, т.е. электродвижущую силу концентрационного элемента. Работа и электрическая энергия эквивалентны, так что, если R выразить в электрических единицах, то

$$dE = \frac{RT}{C} \cdot \frac{v}{u+v} \left(-\frac{dV}{V} + di \right) \quad (10)$$

Если мы имеем дело с сильно разбавленными растворами, для которых i можно принять постоянным и равным 2, то получим

$$dE = -\frac{2RT}{C} \cdot \frac{v}{u+v} \cdot \frac{dV}{V}$$

Если разности разбавления конечны, то мы можем вообразить большое число концентрационных элементов только что рассмотренного типа, расположенных в ряд один за другим. Тогда конечную электродвижущую силу между первым и последним из них получим путем интегрирования между крайними разбавлениями V_1 V_2 ; она будет равна

$$E = -\frac{2RT}{C} \cdot \frac{v}{u+v} \cdot \log_e \frac{V_1}{V_2}$$

Если, по обыкновению, вместо отношения разбавлений подставить обратные отношения концентраций, то получим

$$E = \frac{2RT}{C} \cdot \frac{v}{u+v} \cdot \log_e \frac{c_1}{c_2} \quad (11)$$

Вычислив константу $\frac{2RT}{C}$ для 15° и заменив натуральные логарифмы десятичными, будем иметь

$$\begin{aligned} E &= \frac{2 \times 8.31 \times 288 \times 2.30}{96.540} \cdot \frac{v}{u+v} \cdot \log_{10} \frac{c_1}{c_2} \\ &= 0.114 \cdot \frac{v}{u+v} \cdot \log_{10} \frac{c_1}{c_2} \end{aligned}$$

Разумеется, газовая константа R дана в электрических единицах (ср. стр. 22).

Если электровалентность ионов бинарных электролитов есть n , то для переноса $\frac{v}{u+v}$ грамм-молекул из катодного отделения в анодное через растворы должны пройти nC кулонов электричества; в таком случае уравнение (11), после деления на n в правой части (ср. стр. 345), принимает вид

$$E = \frac{2RT}{nC} \cdot \frac{v}{u+v} \cdot \log_e \frac{c_1}{c_2}$$

Легко вычислить из осмотической теории диффузионную электродвижущую силу, существующую в месте соединения двух растворов одного и того же электролита различной концентрации, скорости передвижения катиона и аниона которых равны соответственно u и v . Для простоты допустим опять-таки, что ионы одновалентны и что данный электролит спола ионизирован. Осмотическое давление каждого иона

пусть будет P_1 в одном растворе и P_2 в другом. Предположим, что через раствор проходит C кулонов так, что катион переносится из области более высокого давления P_1 в область более низкого P_2 . Количество катиона, проходящее через место слияния из P_1 в P_2 , будет $\frac{u}{u+v}$ грамм-молекул; соответственное количество аниона, переходящее из P_2 в P_1 , будет $\frac{v}{u+v}$ грамм-молекул.

Применив теперь газовые законы, мы найдем, что, когда газ расширяется изотермически, то совершаемая грамм-молекулой работа (ср. стр. 393) равна

$$L = RT \log_e \frac{V_2}{V_1}$$

или, так как здесь закон Бойля применим вполне,

$$L = RT \log_e \frac{P_1}{P_2}.$$

Следовательно, для переноса $\frac{u}{u+v}$ грамм-молекул катиона из P_1 в P_2 мы имеем

$$Lk = \frac{u}{u+v} \cdot RT \log_e \frac{P_1}{P_2},$$

а для переноса $\frac{v}{u+v}$ грамм-молекул аниона из P_2 в P_1

$$La = \frac{v}{u+v} R \cdot T \log_e \frac{P_2}{P_1}.$$

Поэтому вся работа, совершающаяся при прохождении C кулонов, когда катион передвигается из более концентрированного раствора в менее концентрированный, равна

$$L = Lk + La = \frac{u-v}{u+v} \cdot RT \log_e \frac{P_1}{P_2},$$

а так как эта работа эквивалентна электрической энергии, то

$$CE' = \frac{u-v}{u+v} \cdot RT \log_e \frac{P_1}{P_2}$$

так что

$$E' = \frac{RT}{C} \cdot \frac{u-v}{u+v} \cdot \log_e \frac{P_1}{P_2}.$$

Подставив вместо отношения осмотических давлений отношение концентраций $\frac{c_1}{c_2}$, будем иметь

$$E' = \frac{RT}{C} \cdot \frac{u-v}{u+v} \cdot \log_e \frac{c_1}{c_2} \text{ вольт} \quad (12)$$

При $c_1 = c_2$ или $u = v$ это выражение становится равным нулю, т.е. нет электродвижущей силы между двумя растворами одинаковой концентрации, равно как нет ее в месте слияния двух растворов различных концентраций, когда скорости аниона и катиона равны.

Так как сама по себе электродвижущая сила концентрационного элемента выражается уравнением (11)

$$E = \frac{2RT}{C} \cdot \frac{v}{u+v} \cdot \log_e \frac{c_1}{c_2},$$

а диффузионная электродвижущая сила в месте слияния жидкостей есть

$$E' = \frac{RT}{C} \cdot \frac{u-v}{u+v} \cdot \log_e \frac{c_1}{c_2},$$

то из этого следует, что электродвижущая сила, обусловливаемая электродными потенциалами, представляет сумму этих двух выражений, т.е.

$$\begin{aligned} E + E' &= \frac{RT}{C} \left(\frac{2v}{u+v} + \frac{u-v}{u+v} \right) \log_e \frac{c_1}{c_2} = \\ &= \frac{RT}{C} \log_e \frac{c_1}{c_2}. \end{aligned} \quad (13)$$

Такой же самый результат можно получить из уравнения (11), если принять, что скорости аниона и катиона равны, и таким образом исключить диффузионный потенциал. Тогда $\frac{v}{u+v} = \frac{1}{2}$ и уравнение (11) преобразуется в уравнение $E = \frac{RT}{C} \cdot \log_e \frac{c_1}{c_2}$ тождественное с (13).

Если вычислим $\frac{RT}{C}$ попрежнему и заменим в то же самое время натуральные логарифмы десятичными, то найдем для разности электродных потенциалов при 15° величину $0.057 \log_{10} \frac{c_1}{c_2}$ вольт.

Далее, если $c_1 = 10c_2$, то $\log_{10} \frac{c_1}{c_2} = 1$, и разность электродных потенциалов равна 0.057 вольта. Это та самая величина возрастания электродных потенциалов при увеличении разбавления в десять раз, которой мы пользовались в главе XXX.

Относительно знака электродвижущих сил, т.е. направления обусловливаемого ими положительного тока, следует заметить следующее. Если в уравнении (12) $u > v$, то правая часть уравнения положительна, так как мы приняли $c_1 > c_2$; если $u < v$, то она отрицательна. В первом случае ток, обусловливаемый разностью концентраций, будет идти от концентрированного раствора к разбавленному, а во втором случае он будет идти от разбавленного раствора к концентрированному.

В случае уравнения (13), относящегося к разности электродных потенциалов с обратимым катионом, ток будет идти от разбавленного раствора к концентрированному; в силу этого при $c_1 > c_2$ мы должны взять E с отрицательным знаком, если применять условия знаков, указанные в пре-

дыдущем параграфе. Таким образом, электродный и диффузионный потенциалы действуют друг против друга. В случае комбинации с обратным анионом они усиливают друг друга.

Направление внешнего тока всегда такое же, как и направление, обусловленное электродными потенциалами, ибо последние численно всегда больше диффузионного потенциала. Это можно видеть из следующего соображения. Уравнения (12) и (13) указывают, что диффузионная электродвижущая сила так относится к разности электродных потенциалов, как $\frac{u-v}{u+v}$ к 1,

т.-е. как $u-v$ к $u+v$. Так как u и v представляют собой по существу положительные величины, выражающие скорости ионов, то $u-v$ всегда меньше, чем $u+v$; поэтому диффузионная электродвижущая сила играет роль поправочного члена разности электродных потенциалов, которым в случае солей иногда можно пренебрегать в силу того, что скорости аниона и катиона приблизительно равны.

Например,* в случае хлористого натрия $u-v$ равно 24.7, а $u+v$ равно 125.7 (ср. таблицу на стр. 246). В этом относительно неблагоприятном случае для соли, ошибка, происходящая от пренебрежения диффузионным потенциалом, составляет 20%. В случае кислот и оснований получается гораздо более серьезная ошибка. Так, в случае хлористоводородной кислоты $u-v$ равно 272, а $u+v=422$. Здесь ошибка, получающаяся вследствие непринятия во внимание диффузионного потенциала, выше 60%. Поэтому при работе с кислотами и основаниями необходимо применять указанный на стр. 342 способ соединения растворов при помощи концентрированного раствора какой-либо соли, анион и катион которой имеют приблизительно одинаковые скорости.

Лучшее современное сочинение по общей термодинамике, пригодное для химиков, есть *Лекции по термодинамике*, Макса Планка. Новейшее немецкое издание *Vorlesungen über Thermodynamik* значительно расширено.

Е. B u c k i n h a m, *Outline of the Theory of Thermodynamics* (1900), дает основные принципы с большой ясностью.

О. S a c k u r, *Lehrbuch der Thermochemie und Thermodynamik*, Berlin (1912).

Оригинальную статью Вант-Гоффа об осмотическом давлении и термодинамических выводах для разбавленных растворов можно найти в *Philosophical Magazine 5-th series* 26, p. 81 (1888) а также в *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 1, p. 481 (1887).

W. N e r n s t, «Die elektromotorische Wirksamkeit der Ionen», *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 4 p. 129 (1889); *The Applications of Thermodynamics to Chemistry*, London (1907).

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абсолютная температура 5
 Абсорбционные спектры 154
 Авогадрова константа 359
 Аддитивные свойства 142
 Адиабатический процесс 393, 394
 Аккумулятор 350
 Активная масса 257, 264
 твердых веществ 264
 Актиний 371
 Аллотропическое превращение 95, 124
 Альфа-частицы 357, 366, 384
 Аммиак синтез 263, 272
 Аммония соли, диссоциация 266, 271
 цианист 281
 тиоцианов 284
 Аморфное состояние 55
 Ампер 6
 Амфотерные электролиты 320
 Анализ кристаллов х-лучами 364
 коллоидов х-лучами 220, 364
 Ангстрёмовая единица 2
 Аргон 15, 41, 48, 66
 Асимметрия 146
 Ассоциация молекулярная 205
 Атомная теплота 23, 26
 гипотеза 7—19
 Атомное лучепреломление 145
 Атомное число 374
 Атомный вес, нормальный 32,
 объем 32, 143
 Атомные веса 7—19, 379
 таблица 21
 Атом 7
 размеры 355—358
 строение 381—387
 ядро его 360, 398—403
 Бальмера формула 361, 384
 Бензол 150—152, 194, 395
 Бета-частицы 359, 367, 384
 Бимолекулярные реакции 277
 Бора модель атома 384
 Брауновское движение 216
 Валентность 8, 34, 226, 382
 Варьянтность систем 97—100
 Взрыв 282
 Внутренняя энергия 123, 125, 388
 Вода, как образцовое вещество 2 и след.,
 как растворитель 42 и след.,
 159—164, 206—208
 гидролитическая способность 313
 ионизирующая сила 207, 222
 каталитическое влияние 284
 константа ионизации 312
 молекулярный вес 210 -
 фазы 92
 электропроводность 311
 Водородный ион 226, 232, 292, 330,
 347, 351
 Возгонка 72
 Воздух, „молекулярный вес“ 12
 Восстановление в растворе 326
 Восстановительный потенциал 353, 354
 Вольт 6
 Вращательная способность 145, 159
 магнитная 149
 Выветривание 119
 Веса, атомные 11 и след., 25, 40
 молекулярные 12, 13, 85, 184
 и след., 191
 эквивалентные 8
 Вязкость электролитических растворов
 233, 241
 Газовая постоянная 21
 Газовые законы 20 и след., 83
 для растворов 171, 177, 398
 отступления 82
 Газовые молекулы 77 и след., 204, 357
 Газовый элемент 353
 Газы идеальные (совершенные) 12, 22, 30,
 67, 84, 388
 инертные 15, 29, 36, 11, 48
 растворимость 77, 51
 растворяющее действие 73
 сжижение 62 и сл. 67
 удельная теплота 27, 388
 Гамма-лучи 367
 Гелий 15, 29, 39, 49, 65, 68, 358, 366,
 384, 386.
 Гели 213 и сл.

- Гетерогенное (неоднородное) равновесие 263, 267
- Гидратация ионов 225, 232
- Гидраты 44, 61, 102, 114 и след.
в растворе 164, 225, 233
обезвоживание 116, 265
точка плавления 62
- Гидроксил ион 226, 295, 341, 347, 352
- Гидролиз солей 313
эфиров 277, 290
- Гидролитическая диссоциация (гидролиз солей) 313 и сл.
- Гиосциамин 296
- Гипотеза Праута 18, 385
- Гомологические ряды 132 и сл.
- Грамм-молекулярн. объем 12, 84
- Давление кинетическое 78
критическое 66, 88
парциальное 48, 51, 72, 167
пара 68, 92
гидратов 120
растворов 175, 190
твердых веществ 72
- Двойное разложение 331
- Двуокись азота 262, 272
углерода, изотермы 69, 75.
- Двуосновные кислоты, константа диссоциации 300
- Дегидратация гидратов 117, 265
- Депрессия (понижение) точки замерзания 56, 180, 195, 403
- Десмотропия 273
- Дистилляция смесей 74, 100
с паром 76
- Джауль 6
- Диазоуксусный эфир 290
- Диализ 219
- Дилатометр 96, 227
- Дина 4
- Динамическая изомерия 273
- Дисперсная фаза 213
- Дисперсия 213
- Диссоциация, газов 270—284
гидролитическая 313 и сл.
давление 264, 272
константы 152, 243, 260, 292, 300
степень 241, 244, 249
электролитическая 207, 237 и сл.
261, 292, 300
- Дитернш уравнение 89
- Диффузия газов 80, 158
в растворах 1, 8, 172, 219
в твердых веществах 158
- Диализ 219
- Диэлектрическая постоянная 222, 252
- Действующая масса 257, 264
твердых веществ 264
- Единицы С. G. S. 3
- Единицы 1 и сл.
для атомных весов 11
- Жадность кислот 288
- Жидкие кристаллы 55, 98
- Жидкость 46, 198, 210
- Жидкости, ассоциирован. 46, 205, 211
кристаллические 55, 98
молекулярные веса 198
нормальные 46, 198, 200, 210
- Закон Авогадро 11, 12, 77, 79, 156, 355
для растворов 178, 399
- Благдена 56
- Бойля 20, 150, 321 и сл., 69, 78, 84, 389, 400
отступления 82, 84
- Бойля для растворенных веществ 171
- Вальсона 163
- Вюльнера 73
- Генри 4, 52, 89, 209, 212, 399
- Гульдберга и Вооге 257, 264, 269
- Гэ-Люссака, объемов 9
расширения 20
- Дальтона, парциального давления 48, 72, 89, 212
- Дюлонга и Пти 3
- Кольрауша 231, 246
- Неймана 26
- Ома 237
- разбавления Вант-Гоффа 247,
Оствальда 243, 261
Рудольфи 246
- Удеманса 167
- Фарадея 224
- Защита коллоидов 218
- Золотое число 218
- Золи 213
- Идеальные (совершенные) газы см. газы
- Изатин 154
- Извлечение эфиром 50
- Изменение систем 97—100
- Изогидричные растворы 301
- Изомерия 146, 154
динамическая 155, 273, 283—284
- Изоморфные смеси 63, 202
- Изотермические кривые 69
- Изотермические процессы 392
- Изотонические растворы 175
- Изотония 372, 374 и сл. 385
- Инверсия тростникового сахара 274, 290
температуры (Джауля-Томсона) 67
- Индикаторы 313, 319, 335
- Инертные газы 15, 29, 41
растворители 211
- Испарение и сжижение 65 и сл. 81, 394
- Испарение растворов 73
- Иодистоводородная кислота 128
- Ионизация 226, 238
степень 242, 292
уменьшение 299, 330
газов 360.

- Ионы 226 и сл., 252
 гидратация 226, 232
 комплексные 325, 331, 332, 334, 347
 номенклатура 224
 передвижение 227, 232, 238
 проверочные реакции 325
 скорость 232, 242, 244, 246
- Ионий 371
- Кадмиевый элемент 6, 340
 Каломельный электрод 341
 Калориметр 130
 Калория 5
 Капиллярность 198
 Капиллярный электрометр 340
 Катализ, тростникового сахара 274, 290
 эфиров 276, 290
 Катодные лучи 359
 Кинетическая теория 77 и сл. 356
 Кислоты, константа диссоциации 152, 243,
 260, 293, 300
 сила (жадность) 288, 307
 электропроводность 244, 291
- Кислые соли 265
 Коагуляция 214
 Коволом 200
 Коллигативные свойства 155
 Коллоидные растворы 213, 320
 Коллоиды 219
 Комплексные ионы 325, 331, 332, 334, 347
 Комплексные молекулы 204 и сл.
 Константа скорости реакции 258
 Константы сродства 152, 292, 317
 Конститутивные свойства 127
 Контактный процесс 262
 Концентрационные элементы 345, 407
 Коэффициент i Вант-Гоффа 249
 поглощения 48
 распределения 52, 208
- Кратные отношения 8, 9
 Кристаллизация 53 и сл., 282
 Кристаллические жидкости 55, 98
 Кристаллоиды 219
 Кристаллы, строение 363
 Критическая температура 66, 87
 Критическая температура растворения 69
 Критические константы 6, 87
 Критический объем 66, 75
 Криогидратные точки 58 и сл., 116
 Криогидраты 58 и сл.
 Криоскопия 195
 Круговой процесс 390
 Кулон 6
- Лед—давление пара 71, 72
 Летучесть твердых веществ 72
 Лиофильные и лиофобные коллоиды 216,
 217
- Лучи α 314, 367
 β 315, 367
 γ 315, 367
- x (икс) 358, 374
 катодные 315, 359
- Лучи положительного электричества 357
 Магнитное вращение 149
 Масса 2
 активная (действующая) 257, 265
- Металлы 39
 Метастабильное состояние 63, 94, 108 и сл.
 Метод Рауля 195 и сл.
 Механический эквивалент 5—6
 Микрон 2
 Модули Вальсона 163
 Молекула 10, 77, 204, 359
 Молекулярная асимметрия 147
 Молекулярная депрессия 196, 403
 Молекулярное вращение 144, 161
 лучепреломление 144
 Молекулярный вес 11, 12, 85, 184, 220
 объем 12, 139, 142, 200
 Мономолекулярная реакция 275, 369
 Мыльные растворы 217, 329
- Насыщенные пары 69, 394
 растворы 42, 44
- Нейтрализация 124, 322
 Нейтральность 311, 319
 Неполаризующиеся электроды 342
 Неполарные соединения 383
 Непрерывность состояния 71, 85, 92
 Нерастворимые соли 333
 Нормальные элементы 6, 340
 Нитон 388
 Нормальные электроды 340
 Нормальный газовый термометр 5
 Нормальные жидкости, см. жидкости
- Обезвоживание гидратов 116 и сл.
 Образец атомного веса 11
 Образцовые (нормальные) элементы, см.
 нормальные
- Обратимость 390, 397, 405
 Обратимые коллоиды 217
 Обратимые электроды 342
 элементы 405
 Обратимые реакции 255 и сл.
 Обратимый цикл 390, 398
 Объем, атомный 32, 143
 критический 66
 молекулярный, см. молекул. объем
 удельный 3, 133, 199
- Окисление в растворе 326
 Окислительный потенциал 354
 Окись азота синтез 263, 272
 Октавы, закон 34
 Омыление эфиров 276, 296
 Оптическая активность 145
 магнитная 149
- Осадки, растворимость 255, 332
 Осмотическое давление 167, 189, 401
 Основания, электропроводность 244, 295
 сила 295, 318

- Остаточное сродство 155
 Отвердевание и плавление 53 и сл.
 Отклонения от газовых законов 84
 Отсаливание 329
 Охладительные смеси 58 и сл.
- Парциальное давление 48, 51, 73, 167
 Перегонка смесей 74
 Передвижение ионов 227, 232, 238
 Перекись (двуокись) азота 204, 263, 272
 Перекристаллизация 49
 Перенапряжение 346
 Переохлаждение 54
 Пересыщенные растворы 42, 45
 Периодическая таблица 35, 40, 377
 Периодический закон 16, 31—377
 Период радиоактивных элементов 369
 Плавление и отвердевание 53 и сл.
 Плотность 3
 газов 12, 85, 195
 жидкостей 132, 198
 пара 12, 184
 ненормальная 204, 261, 270
 растворов 163, 201, 289
 Поверхностное натяжение 197, 340
 Повышение точки кипения 181, 190, 195, 402
- Пограничная кривая 71
 Половинный период 369
 Полоний 368
 Полупроницаемые перегородки 167, 174
 Поляризация 349
 Полярные соединения 383
 Понижение точки замерзания 182, 195, 403
 упругости пара 176, 190, 400
 Постоянные отношения 8
 Потенциалы 338, 340, 351
 Правило Вельтера 127
 Траウトона 129
 фаз 99 и сл.
 Преломляющая способность 144
 Пробег α -частиц 366
 Протон 385
 Проута гипотеза 18
 Псевдокислота 335
 Псевдораствор 213—220; 319
- Работа, совершаемая при расширении газа 28, 393
- Равновесие 91 и сл.
 радиоактивное 370
 химическое 255 и сл.
 электролитов 298 и сл.
 Равновесные реакции 255 и сл.
 Радий 367
 Радиактивное равновесие 370
 Радиоактивные вещества 41, 125, 142, 357 и сл., 365—373
- Радиосвинец 368
 Разбавление бесконечное 341
 Разбавленные растворы 397
- Размеры атомов и молекул 355 и сл.
 коллоидных частиц 254
 Разрядные потенциалы 310 и сл., 351
 Распад элементов 125, 365 и сл.,
 Расплавление 119
 Растворенные вещества, свойства 157—165
 Растворимость 42 и сл.
 газов 47, 51
 в гомологических рядах 140
 жидкостей 45 и сл.
 изомеров 140
 кривые 43, 44, 96
 „нерастворимых“ солей 333
 осадков 255, 333
 произведение 309, 334
 Растворимость, увеличение 335
 уменьшение 309, 328
 Растворители, влияние на растворенные
 вещества 159, 164, 211, 280
 на скорость реакции 280
 Растворы, давление паров 175, 190, 212, 402
 изотонические 175
 коллоидные 257 и сл., 319
 твердые 63, 108, 158, 202
 точка замерзания 56, 182, 195, 403
 точка кипения 73, 181, 190, 402
 Растворяющее действие газов 73
 Рауля метод 195
 Реакции солей 313 и сл.
- Сахар, инверсия 274, 290
 Свобода, степени 99 и сл.
 Свойства физические, отношение к со-
 ставу и строению 157 и сл.
- Сера, фазы 95—98, 102
 Серномедная соль, гидраты 117, 265
 Сернонатриевая соль, гидраты 44, 114,
 Серный ангидрид, синтез 212, 272
 Сжижение газов 67,
 Сжижение и испарение 66, 81, 394
 Сила кислот и оснований 285 и сл., 306, 317
- Скорость, газовых молекул 80
 диффузии 81
 ионов 232, 242, 244, 246
 константа 258, 275
 кристаллизации 54
 радиоактивных излучений 366, 369
 химической реакции 296 и сл.
- Смеси, газов 48, 73
 жидкостей 45, 73, 211
 изоморфные 63, 202
 с постоянной точкой кипения 74
 охлаждающие 58
 эвтектические 106 и сл.
- Смешение жидкостей 45, 74
 Совершенные (идеальные) газы, см. газы
 Соединительные веса 9
 Соли, кислые 299 и сл.
 Соляная баня 73

- Соответственные условия 88
 Сохранение энергии 123, 388
 Спектры поглощения 154
 Спектры масс x -лучей 362
 Спирт этиловый 194, 206, 216
 Сплавы 105 и сл.
 Сталь 105
 Стекло 283
 Степень ионизации 242, 292
 Строение и физические свойства 132 и сл.
 Студни 217
 Сублимация 72
 Суспензоиды 214 и сл.
 Таутомерия 273
 Твердые растворы 63, 108, 158, 202
 Температура 5
 абсолютная 5
 воспламенения 281
 влияние на равновесие 271
 скорость реакции 279
 электропроводность 242
 критическая 66, 87
 Температуры шкала 5
 Теплота атомная 23
 горения 127, 135, 151
 единицы 5
 механический эквивалент 5—6
 молекулярная 29
 нейтрализации 124, 323
 образования 125
 радиоактивного превращения 125
 разбавления 126
 удельная 6, 27
 Термодинамика 387 и сл.
 Термометр нормальный 5
 Термохимия 122 и сл.
 Термохимические уравнения 126
 Тиндаля опыт 213
 Торий 371
 Точка замерзания 56, 59
 понижение см. понижение
 растворов смесей
 кипения в гомологических рядах 136, 209
 растворов 73, 181, 190, 402
 перехода 85, 102, 282
 плавления 53, 64, 65
 в гомологических рядах 138
 Тройная точка 92, 97
 Углекальциевая соль, диссоциация 363
 Удельная преломляющая способность 145
 теплота 6, 27
 электропроводность 6, 231, 241
 Удельное вращение 145, 149
 Удельный вес 3, 31, 133, 200
 объем 3, 133, 143, 200
 Уксусная кислота 97, 205, 206, 209, 210
 Ультрамикроскоп 214
 Ультрафильтрация 219
 Уменьшение диссоциации 270, 271, 298, 330
 Уменьшение растворимости 309, 328
 Упругость пара, см. давление пара
 растворения 90, 337
 Уравнение Ван-дер Ваальса 83, 86
 Уравнения, термохимические 126
 химические 255 и сл.
 Уран 368
 Ускоряющее действие воды 284
 кислот 276, 290, 317
 оснований 296
 Фазы 45, 91
 образование новых 102
 Фарадэй 6
 Формула разбавл. Вант-Гоффа 277
 Гоша 253
 Оствальда 243, 253, 301
 Рудольфи 247
 смешения 301
 Фосфор, модификации 104, 124
 пятихлористый, диссоциация 270
 Хлористое серебро, растворимость 347, 348
 Хлорное железо, гидраты 61, 62, 115
 Холодильная машина 67 и сл.
 Частичное смешение 45, 76
 Числа переноса 230
 Эвтектические смеси 106
 Эквивалентные веса 8
 определение 16
 Экзотермические соединения 128
 Электрическая энергия 6, 405
 Электрические единицы 6
 Электроанализ 353
 Электровалентность 226
 Электродвижущая сила 7, 337 и сл., 405 и сл.
 Электродный потенциал 338, 344, 351
 Электрод, нормальный 341
 обратимый 342
 Электролиз 196 и сл., 221, и сл., 351 и сл.
 Электролитическая диссоциация 207, 237, 261, 292, 300
 Электролитическое давление растворения 337
 разложение воды 352
 Электролиты 221 и сл.
 амфотерные 320
 Электрометр капиллярный 340
 Электроны 360
 Электропроводность 221 и сл., 291, 296
 молекулярная 231, 233, 241
 Электропроводность удельная 6, 233, 241

- Электросродство 226
Электрохимический ряд 310, 345
Элементы 7
 Даниэля 1, 23, 344, 345
 Кларка 6, 340, 343
 Уистона 343
 классификация 31 и сл.
 распад 124, 365 и сл.
 таблица 18, 35, 40, 376, 377
Элементы, аккумуляторы 350
 гальванические 338
 концентрационные 345, 407
 образцовые (нормальные) 6, 380
Эманация 368
Эмульсоиды 214
Энантиоморфизм 146
Эндотермические соединения 128
Энергия 4 и сл.
 внутренняя 123, 338
 сохранение 123, 338
Энтропия 387
Эрг 4
Эфиры, катализ 276, 290
 омыление 261, 276, 296
Явление Джауля-Томсона 67
Ядра атомов 384

УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ

- Авогадро — Avogadro 10 — 12, 23, 77, 79, 156, 178, 355, 399
 Амага — Amagat 83
 Appleyard 273
 Аррениус — Arrhenius 234, 239, 250, 254, 257, 291, 295, 307, 310, 321, 348
 Archibald 254
 Астон 378, 380
 Аустен — Austen 158

 Бальмер 364
 Бакстер — Baxter 16
 Бекман — Beckmann 191, 195, 250
 Бертело, Даниэль — Berthelot, Daniel 84, 90
 Бертело, М. — Berthelot, M. 131
 Берцелиус — Berzelius 18, 11, 16
 Благден — Blagden 56
 Бойль — Boyle 20, 66, 77, 84, 171, 176, 400,
 Бор 384
 Борн 386
 Бредиг — Bredig 219
 Buckingham 413
 Boore - Waage 257, 261, 264, 263, 275, 279, 305

 Вальден 254
 Вальсон — Walson 163
 Ван-дер-Ваальс — Van-der-Waals 71, 83 и сл. 357
 Вант-Гофф — van't-Hoff 156, 171, 249, 273
 Варбург — Warburg 29
 Washburn 165
 Вельтер — Welter 127
 Веттем — Whetham 236, 250
 Вильгельми — Wilhelmy 276
 Wilsnor 348
 Вильсон — Wilson 16
 Вроблевский 33
 Wood 321
 Вюльнер — Wüllner 73

 Hartley 176
 Гендерсон — Henderson 17
 Генри — Henry 48, 49, 51, 52, 89, 298, 397, 400
 Гесс — Hess 124

 Гитторф — Hittorf 227, 231, 240
 Holborn 236
 Гофман — Hofmann 185
 Гош 253, 254
 Гроттгус — Grotthius 238
 Грэм — Graham 218, 219
 Gulliver 113
 Гульдберг — См. Boore
 Гэй-Люссак — Gay-Lussac 9, 20, 77, 171,
 Гюн — Guye 19, 78, 90

 Дальтон — Dalton 7, 8, 10, 89, 212, 355
 Даниэль — Daniell 23, 344, 345
 Desch 113
 Джауль — Joule 67
 Джиббс — Gibbs 99
 Дитеричи 89
 Диттмар — Dittmar 17
 Дьюар — Dewar 25, 73, 116,
 Дэви — Davy 221
 Дюлонг — Dulong 16, 23,
 Дюма — Dumas 184

 Жерар — Gerhardt 8

 Зоммерфельд 384

 Изамбер — Isambert 266

 Канныццаро — Cannizzaro 10, 19
 Карно — Carnot 390
 Карре — Carré 71
 Кейзер — Keiser 17
 Кекуле — Kekulé 150
 Кларк — Clark 6, 340, 343
 Клаузиус — Clausius 77, 237 и сл.
 Клод — Claude 67
 Кольрауш — Kohlrausch 5, 207, 209, 231, 233, 235, 238, 239, 246, 247

 Кохли 386
 Копп — Kopp 126, 134, 143, 200
 Кюппен 90
 Кук — Cooke 17
 Gundall 273
 Кундт — Kundt 28, 29
 Курилов 273

- Лангмюр 382
 Ландсбергер — Landsberger 193
 Лауе 362
 Лу-Блан — Le Blanc 224, 254, 348
 Ледюк — Leduc 17
 Лемсден — Lumsden 186, 203, 273
 Lehfeldt 348
 Липпман — Lippmann 340
 Lowry 273
 Лоран — Laurent 8
 Лугинин 131
 Лукирский 364
 Льюис 382
 Люпке — Lüpke 254

 Мас Сой 203
 Macintosh 254
 Максвелл — Maxwell 6, 77, 90, 238
 Mallet 19
 Мейер, Виктор — Meyer, Victor 187
 Мейер, Лотар — Meyer, Lothar 33, 34
 Mellor 284
 Менделеев 34, 39, 46
 Мозелей 374 и сл. 380
 Морз — Morse 170, 172, 176
 Морлей — Morley 17

 Нейман — Neumann 26, 31
 Нернст — Nernst 222, 307, 341, 413,
 Нойес — Noyes 17
 Ньюландс — Newlands 34

 Ом — Ohm 239
 Оствальд — Ostwald 246, 247, 253, 287,
 289, 293, 297, 301, 303, 316, 336
 Оствальд, Вольфганг 220

 Patterson — 165
 Перрен — Perrin 16, 361
 Планк — Planck 413
 Праут — Prout 18, 385
 Пти — Petit 16, 23, 27
 Пфеффер — Pfeffer 67 и сл. 172, 189

 Рамзай — Ramsay 53, 197 и след., 205,
 210, 368
 Рауль — Raoult 195 и сл.
 Ретерфорд — Rutherford 360, 373, 385

 Ричардс — Richards 17, 19
 Рудолфи — Rudolphi 246, 247
 Рэлей — Rayleigh 15

 Сен-Клер-Девиль — Sainte - Claire - Deville
 239
 Сименс — Siemens 6
 Скотт — Scott 17
 Smiles 156
 Соди — Soddy 371, 373
 Стас — Stas 17, 18
 Steele 254
 Strutt 19

 Томсен — Thomsen 131, 287 и сл.
 Томсон — Thomson 67, 222
 Траубе, Исидор — Traube, Isidor 200, 203
 и след.
 Траубе, Мориц — Traube, Moritz 167, 175,
 Траутон — Trouton 129

 Удеманс — Oudemans 161
 Уитстон — Wheatstone 233
 Уокер — Walher 203, 273, 321

 Фавр — Favre 124
 Фарадэй — Faraday 224, 252, 356
 Фармер 321
 Фаянс 371, 373
 Findlay 167, 203, 236
 Фуар — Fouard 203, 176
 Фразер — Fraser 176

 Хрущов 273

 Центнершвер 203

 Чугаев 41

 Шилдс — Shields 197 и след. 205, 210
 Шифф — Schiff 27

 Шукарев 131

 Эндрюс — Andrews 69
 Этвёс — Eötvös 197

 Юнг — Young 137

СОДЕРЖАНИЕ.

Глава.	Стран.
I. Единицы и образцы измерения	1
II. Атомная теория и атомные веса	7
III. Простые газовые законы	20
IV. Удельные теплоты	23
V. Периодический закон	31
VI. Растворимость	42
VII. Плавление и отвердевание	53
VIII. Испарение и сжижение	66
IX. Кинетическая теория и уравнение Ван-дер-Ваальса	77
X. Правило фаз	91
XI. Сплавы	105
XII. Гидраты	114
XIII. Термохимические превращения	122
XIV. Изменение физических свойств в гомологических рядах	132
XV. Отношение физических свойств к составу и строению	142
XVI. Свойства растворенных веществ	157
XVII. Осмотическое давление и газовые законы разбавленных растворов	166
XVIII. Выводы из газовых законов для разбавленных растворов	177
XIX. Методы определения молекулярного веса	184
XX. Комплексные молекулы	204
XXI. Коллоидные растворы	213
XXII. Электролиты и электролиз	221
XXIII. Электролитическая диссоциация	237
XXIV. Обратимые реакции	255
XXV. Скорость химической реакции	274
XXVI. Относительная сила кислот и оснований	285

Глава.	Стран.
XXVII. Равновесие между электролитами	298
XXVIII. Нейтральность и гидролиз солей	311
XXIX. Приложения теории диссоциации	322
XXX. Электродвижущая сила	337
XXXI. Поляризация и электролиз	349
XXXII. Размеры атомов и молекул	355
XXXIII. Радиоактивные превращения	365
XXXIV. Атомное число и изотопия	374
XXXV. Строение атомов	381
XXXVI. Термодинамические доказательства	387
Предметный указатель	414
Указатель авторов	420