

В. ОСТВАЛЬДЪ

ОСНОВАНІЯ
ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ХИМІИ

ПЕРЕВОДЪ Э. КОРБЕ.

МОСКВА

Изданіе М. и С. Сабашниковыхъ

1902

ОТЪ ПЕРЕВОДЧИКА.

Предлагаемая книга есть переводъ, сдѣланный съ третьяго изданія Grundriss der Allgemeinen Chemie. Мы перевели это названіе „Основанія теоретической химіи“, а не „общей“ химіи, какъ бы слѣдовало, по двумъ причинамъ: во-первыхъ, терминъ „общая химія“ еще не получили у насъ права гражданства, во-вторыхъ, переводъ, сдѣланный въ 1891 году съ перваго изданія подъ редакціей проф. И. А. Каблукова, имѣлъ названіе „Основанія теоретической химіи“, и мы должны были сохранить это названіе, чтобы не заставить публику думать, что изданіе 1891 и нашъ переводъ — двѣ совершенно различныя книги.

ПРЕДИСЛОВІЕ.

Первое изданіе этой книги появилось въ то время (1889), когда въ области общей химіи только-что были сдѣланы важные шаги на пути къ тому широкому и разностороннему развитію, котораго эта область химіи достигла въ настоящее время. Цѣль книги была дать возможность какъ молодымъ, такъ и артельнымъ товарищамъ по наукѣ, не принимавшимъ участія въ разработкѣ этой области, судить о достигнутыхъ результатахъ и облегчить имъ пользованіе этими результатами.

Въ истекшія съ тѣхъ поръ десять лѣтъ развитіе это непрерывно продолжалось и вмѣстѣ съ тѣмъ расширялся кругъ лицъ, какъ принимавшихъ участіе въ разработкѣ этой области, такъ и изучавшихъ ее. Если тогда дѣло шло о томъ, чтобы возбудить интересъ къ новымъ идеямъ, вызвать адрезную критику и обезоружить поверхностную точнымъ изложеніемъ этихъ идей, то теперь является совсѣмъ иная задача. Научное значеніе новыхъ идей не можетъ уже быть въ настоящее время предметомъ серьезнаго спора; по плодамъ, принесеннымъ ими, можно узнать ихъ.

Но разъ въ чистой химіи были достигнуты важные результаты, то явилась задача примѣнить полученные средства во всѣхъ разнообразныхъ областяхъ, связанныхъ какимъ-либо образомъ съ химіей. Подъ вліяніемъ новыхъ идей не только техническая и аналитическая химіи подвергаются преобразованію или ожидаютъ его, но и болѣе отдаленныя области и прежде всего физиологія стоятъ передъ началомъ новаго развитія и переработки благодаря успѣхамъ общей или рациональной химіи. Продолжающийся спросъ на „Основанія“ послѣ того какъ разошлось второе изданіе убѣдилъ меня въ томъ, что книга, написанная собственно съ другими цѣлями, можетъ въ извѣстномъ смыслѣ удовлетворять и новымъ потребностямъ; поэтому я не испугался задачи полной переработки книги, чтобы поставить ее на уровень происшедшаго за это время развитія общей химіи. Оказалось, что общее расположеніе матеріала можно оставить прежнее, но что содержащее не только необходимо переработать, но во многихъ случаяхъ написать заново. Такимъ образомъ предлагаемая книга есть въ сущности новая книга въ старой оболочкѣ. Неизмѣнной осталась цѣль книги; цѣль эта—дать надежное и ясное руководство начинающему, который пожелалъ бы, не боясь серьезной работы, познакомиться съ законами общей химіи. Я надѣюсь, что, выдвигая самое важное и опускаая побочный матеріалъ, безъ котораго можно обойтись, я достигъ того, что книга можетъ быть полезной и тому, кто пожелаетъ познакомиться съ этими законами съ цѣлью примѣненія ихъ въ специальныхъ областяхъ.

За матеріалъ, безъ котораго можно обойтись, я считалъ въ особенности тѣ гипотетическія представленія, которыми наша наука пользуется еще слиш-

комъ часто и съ слишкомъ большимъ довѣріемъ. Съ этимъ пришлось потрудиться во многихъ мѣстахъ. Освободить основные стехіометрическіе законы изъ скорлупы атомистической гипотезы не представляло труда: работа эта была произведена уже раньше. Труднѣе было прозвести ту же операцію надъ молекулярной гипотезой; я даю въ этой книгѣ основывающіяся только на экспериментальныхъ основаніяхъ выводъ понятія „нормальный вѣсъ“ и надѣюсь, что этимъ я оказываю наукѣ, какъ я ее понимаю, нѣкоторую услугу. Надо сказать, что въ этомъ направленіи сдѣлано далеко не все, что можно было бы сдѣлать, но приходилось проявлять извѣстную сдержанность въ виду неизбѣжной медленности историческаго развитія.

Другой шагъ, выполненіе котораго было только вопросомъ времени, заключается въ проведеніи во всѣхъ отдѣлахъ и въ особенности въ отдѣлѣ теплоты одной общей системы мѣръ. Здѣсь можно убѣдиться, насколько облегчаются вычисленія, въ которыя входятъ величины изъ различныхъ отдѣловъ, если примѣняется исключительно система мѣръ сантиметръ-граммъ-секунда. Я надѣюсь, что выборъ джауля и килоджауля, какъ практическихъ единицъ, окажется удачнымъ вслѣдствіе удобства чиселъ и что благодаря этому единицы эти скоро войдутъ во всеобщее употребленіе.

Я не сумѣлъ устранить одной особенности книги, на которую мнѣ мои друзья указывали съ упрекомъ. Особенность эта заключается въ томъ, что часто важные вопросы налагаются и рѣшаются въ немногихъ строкахъ. Упрекъ касаясь чересчуръ большого содержанія въ маломъ количествѣ словъ и случайно былъ выраженъ въ такой картинной формѣ: „Нельзя существовать мяснымъ экстрактомъ“. На это я могъ бы возразить, что, конечно, мяснымъ экстрактомъ не существуютъ, но что ежедневный супъ могъ бы быть весьма улучшенъ соответственной дозой экстракта. Если бы вліяніе моей книги сказалось въ повышеніи научной ассимиляціи обыденной химіи, въ увеличеніи способности организма къ воспріятію и въ увеличеніи полезнаго коэффициента затраченной энергіи, то я считалъ бы то время, которое я отивалъ у экспериментальнаго изслѣдованія для писанія этой книги, временемъ, не потеряннымъ напрасно, а затраченнымъ съ пользой.

В. Оствальдъ.

Лейпцигъ, 31 іюля 1899 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ.

Первая часть. Стехиометрія.

КНИГА ПЕРВАЯ. ВѢСОВЫЯ ОТНОШЕНІЯ ХИМИЧЕСКИХЪ СОВЕДИНЕНІЙ.

	<i>Стр.</i>
Глава первая. Основные законы	1—9
Вещества и ихъ свойства 1. Опытъ и индукція 2. Химическіе процессы 2. Законъ сохраненія массы 2. Опредѣленіе понятія массы 2. Энергія движенія; ея единица—эргъ 3. Сохраненіе вѣса 3. Пропорціональность массы и вѣса 4. Сила 4. Сохраненіе энергій 4. Законъ постоянныхъ вѣсовыхъ отношеній 5. Элементы 5. Законъ простыхъ кратныхъ отношеній 6. Законъ пайныхъ вѣсовъ 7. Атомистическая гипотеза 8.	
Глава вторая. Элементы	9—10
Понятіе 9. Списокъ извѣстныхъ элементовъ 10. Знаки ихъ 10. Химическая формула 10.	
Глава третья. Пайные вѣса	11—28
Исторія 11. Основной элементъ 12. Пайные вѣса элементовъ 12—28. Таблица 28.	
Глава четвертая. Отношенія между числовыми данными пайныхъ вѣсовъ	29—34
Гипотеза Прута 29. Опроверженіе ея Стасомъ 29. Ряды пайныхъ вѣсовъ 30. Періодическая система 30. Таблица 32. Аддитивныя свойства 34.	

КНИГА ВТОРАЯ. СТЕХИОМЕТРІЯ ГАЗООБРАЗНЫХЪ ВЕЩЕСТВЪ.

Глава первая. Общія свойства газовъ	34—42
Газовые законы 34. Координаты 36. Абсолютная температура 38. Объемная энергія 38. Единица давленія 39. Идеальный газъ 39. Реальные газы 39.	
Глава вторая. Плотность и объемъ газовъ	43—46
Единица плотности 43. Нормальное состояніе газовъ 43. Плотность воздуха и кислорода 43. Нормальный или молекулярный вѣсъ 44. Формула для вычисленій 44. Методы 45.	
Глава третья. Законъ Гъ-Льюссака и гипотеза Авогадро	46—53
Объемныя отношенія газовъ при химическихъ процессахъ 47. Пайный вѣсъ и нормальный вѣсъ 47. Молекулярный объемъ газовъ; числовая величина газовой константы R 51; молекулярная гипотеза 52; коллигативныя свойства 53.	

Глава четвертая. Аномальныя плотности пара	53—55
Распаденіе сложныхъ веществъ въ газообразномъ состоян- ніи 53. Элементы съ различной плотностью пара 54.	
Глава пятая. Кинетическая теорія газовъ	55—60
Механическая гипотеза 55. Выводъ газовыхъ законовъ 56. Длина пути 58. Размѣры молекулъ 59.	
Глава шестая. Тепловыя явленія въ газахъ и первый законъ механической теоріи тепла	60—69
Измѣреніе теплоты 60. Единица 61. Теплоемкость 61. Работа и теплота 62. Сохраненіе энергіи 62. Механическій эквивалентъ тепла 63. Калорія, эргъ, джауль, килоджауль 64. Изотермическая работа газа 64. Теплоемкость газовъ 65. Отношеніе къ кинетиче- ской гипотезѣ 69.	

КНИГА ТРЕТЬЯ. СТЕХИОМЕТРІЯ ЖИДКОСТЕЙ.

Глава первая. Общія свойства жидкостей	70— 71
Объемъ и плотность 70. Поверхность 71.	
Глава вторая. Испареніе и сжиженіе	71— 78
Упругость пара 72. Сжиженіе газовъ 72. Фазы, ихъ равно- вѣсіе 73. Температура и упругость 74. Формулы 75. Правильности точекъ кипѣнія 75. Конституція 77. Конститутивныя свойства 77.	
Глава третья. Критическія явленія	78— 82
Описаніе 78. Изотермы угольной кислоты 79. Критическіе температура, давленіе, объемъ 80. Таблица критическихъ вели- чинъ 82.	
Глава четвертая. Переходныя явленія. Теорія Ванъ-деръ-Ваальса	82— 86
Переходы 82. Постоянство изотермъ 83. Неустойчивое, полу- устойчивое, устойчивое состоянія 84. Несжимаемый объемъ и внутреннее давленіе 84. Вычисленіе критическихъ константъ изъ уравненія Ванъ-деръ-Ваальса 85. Соответственныя состоянія 86.	
Глава пятая. Теплота испаренія. Второй законъ ученія объ энергіи	86— 93
Измѣреніе теплоты испаренія 86. Молекулярная теплота испаренія 87. Второй законъ 87. Идеальныя машины 88. Perpetuum mobile второго рода 89. Процессъ Карно 90. Формула превращенія тепла въ работу 91. Примѣненіе къ кривой упругости 92. Абсо- лютная скала температуры 93.	
Глава шестая. Объемныя отношенія жидкихъ веществъ	93— 96
Молекулярный объемъ 93. Сравнимыя температуры 94. Опре- дѣленіе молекулярнаго объема по атомнымъ объемамъ 94. Консти- тутивное вліяніе 95.	
Глава седьмая. Предомленіе свѣта въ жидкостяхъ	96—101
Коэффициентъ преломленія 96. Длины волнъ лучей свѣта 97. Удѣльное и молекулярное преломленіе; формула 97. Вліяніе длины волны 99. Атомная рефракція 100. Неорганическія вещества 101.	
Глава восьмая. Вращеніе плоскости поляризаціи	102—107
Удѣльное и молекулярное вращеніе 102. Аппараты 103. За- коны вращенія 103. Асимметрическій атомъ углерода 104. Стехио- метрическія отношенія 106.	
Глава девятая. Поверхностное натяженіе	107—113
Внутреннее давленіе 107 и поверхностное натяженіе 108. Методы 109. Молекулярное поверхностное натяженіе 110, какъ кол- лигативное свойство 111. Простыя и полиморфныя жидкости 111. Размѣры молекулъ 112. Вліяніе на упругость пара 112.	

Глава десятая. Внутреннее трение	113—115
предѣленіе 113. Аппараты 113. Стехиометрическія отноше- нія 11.	

КНИГА ЧЕТВЕРТАЯ. СТЕХИОМЕТРИЯ ТВЕРДЫХЪ ТѢЛЪ.

Глава первая. Общее введеніе	115—116
предѣленіе 115. Упругость 116. Аморфныя и кристалличе- скія вещества 116.	
Глава вторая. Кристаллы	117—124
войства кристаллическихъ веществъ 117. Кристаллогра- фическія системы 117. Симметрія 117. Три рода симметріи 118. Семь системъ и 92 класса кристалловъ 118. Различіе свойствъ 120. Гипотезы относительно кристаллической структуры 121.	
Глава третья. Оптическія свойства твердыхъ тѣлъ.	124—128
морфныя тѣла и кристаллы 124. Трехосные, двuosные и изотропные кристаллы 125. Вращеніе плоскости поляризаціи 126.	
Глава четвертая. Плавленіе и затвердѣвеніе.	128—132
Кристаллическія тѣла обладаютъ опредѣленной точкой пла- вленія аморфныя не обладаютъ 128. Теплота плавленія 128. Влія- ніе давленія на точку плавленія 128. Тройная точка 129. Пере- охлажденіе 130. Упругости паровъ переохлажденныхъ веществъ 131.	
Глава пятая. Изоморфизмъ и полиморфизмъ	132—136
Исторія 132. Смѣшанные кристаллы 133. Изоморфные эле- менты 133. Морфотропія 134. Полиморфизмъ и аллотропія 134. Точка перехода 135. Законы превращенія полиморфныхъ ве- ществъ 135. Монотропныя и энантиотропныя формы 135. Скорость превращенія 136.	
Глава шестая. Объемы твердыхъ тѣлъ.	137—138
Молекулярный объемъ 137. Сравнимыя формы. Параллело- стеризмъ 138.	
Глава седьмая. Удельная теплота	138—139
Законы Дюлонга и Пти и Неймана 138. Отступленія 139.	

КНИГА ПЯТАЯ. РАЗВѢВЛЕННЫЕ РАСТВОРЫ.

Глава первая. Общая часть	140—141
Состояніе веществъ въ растворѣ 140. Осмотическое давле- ніе 140.	
Глава вторая. Осмотическое давленіе.	141—143
Полупроницаемая стѣнка 141. Законы осмотического давле- нія 141. Исключенія 143.	
Глава третья. Диффузія	143—147
Константа диффузіи 144. Зависимость отъ вещества и тем- пературы 145. Коллоиды 145. Свободная диффузія 146. Диффузія электролитовъ 146. Конвенція 147. Общій обзоръ законовъ диффу- зіи 147.	
Глава четвертая. Упругость пара растворовъ	148—152
Относительное пониженіе упругости пара 148. Вліяніе кон- центраціи 148. Молекулярное пониженіе упругости 149. Теорія 150. Методы 10. Связь съ осмотическимъ давленіемъ 152.	
Глава пятая. Точка замерзанія растворовъ	153—156
Удельное и молекулярное пониженіе точки замерзанія 153. Методъ 11. Теорія 155.	

Глава шестая. Заключение	156—158
Общая характеристика законовъ растворовъ 156. Связь съ осмотической работой 157.	
Глава седьмая. Растворы солей	158—161
Ненормальные молекулярные вѣса 158. Законъ модулей 159. Ионы 160.	

КНИГА ШЕСТАЯ. СИСТЕМАТИКА.

Глава первая. Выборъ пайныхъ вѣсовъ	161—166
Неопредѣленность рациональныхъ множителей 161. Основанія для выбора: простота и аналогія 162. Примѣненіе закона атомныхъ теплоемкостей 163 и изоморфизма 163, молекулярныхъ вѣсовъ 163. Обзоръ 164. Аргонъ, гелій и ихъ аналоги 165.	
Глава вторая. Периодическій законъ	166—169
Атомные объемы 166. Точки плавленія 166. Типическіе элементы 168.	
Глава третья. Молекулярная теорія	169—172
Три рода свойствъ 169. Примѣненіе понятія о коаггитивныхъ свойствахъ къ опредѣленію молекулярнаго вѣса 169. Общіе методы его опредѣленія 170. Растворы 170. Жидкости 171. Твердые тѣла 171.	
Глава четвертая. Теорія химическихъ соединенийъ	172—181
Генетическая система 172. Атомистическая гипотеза 172. Электрохимическая теорія 173. Изомерія 174. Теорія радикаловъ 174. Замѣщеніе 175. Химическіе типы 175. Ученіе объ атомности и формулы строенія 176. Ненасыщенныя соединенія 178. Молекулярныя соединенія 179. Стереохимія 179. Таутомерія 180.	

Часть вторая. Ученіе о сродствѣ.

Введеніе. Общая энергетика	183—188
Общность понятія энергій 183. Опредѣленіе энергій 183. Энергетика 183. Виды энергій 184. Факторы энергій 185. Напряженіе 185 и емкость 185. Факторы различныхъ видовъ энергій 186. Отношеніе къ химической энергій 186.	

КНИГА СЕДЬМАЯ. ТЕРМОХИМИЯ.

Глава первая. Общія замѣчанія	188—189
Химическая энергія 188. Исторія термохиміи 188. Законъ постоянства суммъ тепла 189.	
Глава вторая. Термохимическіе методы	189—196
Калорія и килоджоуль 190. Термохимическія уравненія 190. Тепло образованія 192. Методы 192. Вычисленія 195. Вліяніе температуры 196.	
Глава третья. Термохимія металлоидовъ	196—200
Кислородъ, водородъ, хлоръ, бромъ, іодъ 197. Фторъ, сѣра, селенъ, теллуръ 198. Азотъ, фосфоръ, мышьякъ 199. Сурьма, боръ, углеродъ, кремній 200.	
Глава четвертая. Термохимія металловъ	200—206
Калій 200. Натрій, аммоній, литій, барій 201. Стронцій. каль-	

цій, гній, алюміній 202. Марганець, желѣзо, кобальтъ, никкель, цинъ кадмій 203. Мѣдь, ртуть, сѣребро 204. Галлій, свинець, висмутъолово, золото, платина 205. Палладій 206.

Глава пята Термическія солеобразованія и іоновъ	206—212
ермонеитралильность 206. Теплота нейтрализаціи 207. Сильныи слабые кислоты и основанія 208. Теплота растворенія осадковъ 208. Теплота диссоціаціи 209. Теплота образованія іоновъ 210.	
Глава шеста Органическія соединенія	212—217
еплота сгорания 212. Гомологическіе ряды 213. Углеводороды 214. Спирты 215. Кислоты 215. Эфиры 216. Азотистыя соединенія 216. Ароматическія вещества 216.	

КНИГА ВОСЬМАЯ. ХИМИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА.

Глава первая Общее введеніе	217—219
родство 217. Противоположныя реакціи 218. Исторія 218. Книжка и статика 218.	
Глава вторая Химическая кинетика	219—228
корость химическая 219. Законъ дѣйствія массы 219 и ходъ химической реакціи 220. Единица концентраціи 220. Инверсія сахара 2. Общее значеніе формулы 223. Реакціи второго порядка 224. Имѣрь 225. Реакціи вышнихъ порядковъ 225. Процессы съ обратнъ реакціей 226. Принципъ сосуществованія 226. Гетерогенная схема 227. Константы скоростей 227. Катализаторы 228.	
Глава третья О химическомъ равновѣсіи. Законъ фазъ	228—231
имическое равновѣсіе 229. Истинное и ложное равновѣсіе 230. Рличные порядки 230. Законъ фазъ 231.	
Глава четвертая Равновѣсіе перваго порядка	231—235
отноватый ангидридъ 231. Общая формула 232. Вліяніе температуры 233. Нѣсколько фазъ 234. Нарушеніе границъ 235. Общій законъ относительно появленія новыхъ формъ 235.	
Глава пятая Химическое равновѣсіе второго порядка. Растворы	235—255
Средѣленіе 235. Растворы въ газахъ; законъ Дальтона 236. Растворъ газовъ въ жидкостяхъ 237. Растворимость и коэффициентъ оглощенія 237. Вліяніе химическихъ процессовъ 238. Пересыщеніе 239. Замящаемость фазъ 239. Растворы жидкостей въ жидкостяхъ 240. Паръ какъ дѣйствующая масса 241. Молекулярная доѣ 241. Упругость пара растворовъ 242. Смѣсон съ постоянной точкой кипѣнія 243. Ограниченная растворимость 243. Критическая точка растворенія 244. Растворы твердыхъ тѣлъ въ жидкостяхъ 246. Предѣлы растворимости 246. Пересыщеніе 246. Вліяніе температуры на растворимость 247. Непрерывность линий растворимости 248; пересѣченіе ихъ 248. Вліяніе давленія на растворимость 249. Два твердыхъ вещества 250. Эвтектические растворы криогидраты 250. Плавленіе подъ растворомъ 251. Твердые растворы 253. Абсорпція 254. Коллоиды 255.	
Глава шестая Равновѣсіе химическихъ равновѣсіи второго порядка	255—270
Общій случай 255. Иодистый водородъ 256. Вліяніе температуры 258 Равновѣсіе въ растворахъ 259. Дѣйствующая масса 259. Двѣ фазы. Сульфидратъ аммонія 261. Карбаминновокислый аммоній 262. двѣ твердыхъ фазы 263. Диссоціаціи углекислота кальция, водныхъ солей 263. Вліяніе температуры 264. Жидкости и газы 265 Жидкости и твердыя тѣла 266. Конденсированное равновѣсіе 27. Четырехкратная точка 269.	
Глава седьмая Равновѣсіе вышнихъ порядковъ	270—281

Общая формула 270. Число компонентов 271. Отдельные случаи: водяной газъ 273, образование эвровъ 274. Тройныя эвтетическія смѣси 274. Растворы 275. Присутствіе одной твердой фазы 276; двухъ 277. Двѣ жидкія фазы. Коэффициентъ распредѣленія 279. Критическія явленія 279. Опредѣленіе химическаго вида 281.

КНИГА ДЕВЯТАЯ. ЭЛЕКТРОХИМИЯ.

Глава первая. Общая часть	281—284
Химическая причина электрическаго тока 282. Гальваническій элементъ 282. Факторы электрической энергии 283. Законы Ома и Джауля. 283. Электрическія единицы: вольтъ, кулонъ, омъ, амперъ; джауль 284.	
Глава вторая. Законъ Фарадея	284—286
Проводники первого и второго рода 284. Ионы 285. Электрохимическій эквивалентъ 285; константа Фарадея 286.	
Глава третья. Электропроводность	286—294
Проводимость помощьюъ ионовъ 287, Сопротивленіе 287, эквивалентная и молекулярная электропроводность 288. Методы 288. Таблица 290. Аддитивный законъ электропроводности 290. Переносъ ионовъ 291. Вычисленіе степени диссоціаціи электролитовъ 293.	
Глава четвертая. Свойства ионовъ	294—301
Соли 294. Составъ ионовъ 295; одно и многоатомные ионы 296. Водородъ и гидроксилъ 297. Свойства ионовъ 298; скорость передвиженія 298. Изомерія ионовъ 299. Отличіе отъ изомерныхъ нейтральныхъ веществъ 300.	
Глава пятая. Электролитическое равновѣсіе	301—324
Измѣненіе закона фазъ 301. Равновѣсія первого порядка 301; концентрація ионовъ воды 302. Бинарные электролиты; законъ разведенія 303. Отступленія 305. Правило для многоатомныхъ солей 307. Опредѣленіе растворимости трудно растворимыхъ веществъ 307. Многоатомные электролиты 307. Три иона 309. Изогидричные растворы 310. Кислоты и нейтральныя соли 311. Растворимость солей при избыткѣ одного іона 312. Двѣ твердыхъ фазы 313. Двойныя соли 313. Четыре иона 315. Распредѣленіе одного основанія между двумя кислотами 316. Гидролизъ 318. Индикаторы 320. Реакціи осажденія и произведеніе растворимости 321. Примѣненіе къ анализу 322.	
Глава шестая. Гальваническій элементъ	324—330
Источникъ электрической энергии 324. Измѣреніе напряженія 325. Вычисленіе напряженія въ элементѣ Даниеля по теплотѣ реакціи 327. Ошибка, допускавшаяся при этомъ, 327 и истинная формула 328. Постоянные и обратимые элементы 329.	
Глава седьмая. Химическіе процессы въ элементѣ и реакціи ионовъ	330—334
Анодъ и катодъ 330. Процессы на нихъ 331. Окисленіе и восстановленіе 331. Общее опредѣленіе процессовъ окисленія и восстановленія 331. Электрическое измѣреніе химической свободной энергіи 334.	
Глава восьмая. Концентраціонные элементы	334—344
Простейшій случай 334; формула 335. Электролитическая упругость растворенія 337. Общая формула элемента 338. Трудно растворимыя соли 340. Комплексныя соединенія 342. Отношеніе къ аналитическимъ реакціямъ 343.	

Глава десятая. Газовые элементы. Окисление и восстановление	344—350
Условия возникновения напряжения 344. Водородный элемент 345. Газовый элемент 345. Кислотно-щелочной элемент 347. Элемент с гремучим газом 348. Окислительный и восстановительный элемент 349. Электрическая энергия из угля 350.	
Глава десятая. О напряжении	350—355
Теория Вольты 350 и химическая 351. Гальваническое отношение ртути 352. Измерение отдельного напряжения 353. Нормальный электродъ 353. Рядъ напряженийъ металловъ 354, окисляющихъ и восстанавливающихъ веществъ 355.	
Глава одиннадцатая. Электролизъ и поляризація	355—362
Электролизъ 356. Выдѣленіе металловъ 356; вліяніе комплексныхъ соединенийъ 356. Превращенія іоновъ при выдѣленіи 357. Первичные и вторичные процессы 359. Поляризація 360. Неполаризующіеся электроды 360. Аккумуляторъ 361.	

КНИГА ДЕСЯТАЯ. ФОТОХИМИЯ.

Глава первая. Лучистая энергія	362—365
Отношеніе къ закону сохранения энергіи 362. Периодичность 363; длина волны и періодъ колебанія 364. Превращеніе въ химическую энергію 364. Исторія 365.	
Глава вторая. Излученіе и поглощеніе	365—372
Равновѣсіе при излученіи 366. Законъ Кирхгофа 366. Излученіе чернаго тѣла 367. Спектры излученія 367. Законы ихъ 368. Спектры поглощенія 369. Электромагнитное излученіе 370.	
Глава третья. Химическое дѣйствіе свѣта	372—375
Свѣточувствительность и абсорпція 372. Хлорогремучій газъ 373. Законы фотохимического дѣйствія 373. Часть превращающейся энергіи 374. Различныя виды фотохимическихъ процессовъ 375.	
Глава четвертая. Фотографія	375—378
Дагерротипія 375. Коллодіонный процессъ 376. Бромосеребряныя пластинки 377. Позитивный процессъ 377. Ортохроматическая фотографія 378.	

КНИГА ОДИННАДЦАТАЯ. ХИМИЧЕСКОЕ СРОДСТВО.

Глава первая. Методы	378—386
Задача: коэффициенты равновѣсія и скорость реакцій 378. Непосредственный анализъ системы 379. Фиксированіе 380. Физическіе способы анализа 381. Общая теорія 381. Примѣры 382. Особенности свойства 384. Опредѣленіе количества іоновъ 386.	
Глава вторая. Скорость реакцій и катализъ	386—391
Скорость реакціи и равновѣсіе 387. Катализаторы 387. Примѣры 387. Критика прежнихъ воззрѣній 388. Законы каталитическихъ процессовъ 389.	
Глава третья. Стехиометрическія отношенія	391—403
Исторія 391. Ряды сродства 392. Образованія эировъ 392. Законъ дѣйствія массы 392. Удѣльные коэффициенты сродства 392. Константы диссоціаціи органическихъ кислотъ 393. Сравненіе сродства элементовъ 400. Заключение 401.	
Алфавитный указатель	403

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ.

СТЕХИОМЕТРИЯ.

КНИГА ПЕРВАЯ.

ВѢСОВЫЯ ОТНОШЕНІЯ ХИМИЧЕСКИХЪ СОЕДИНЕНІЙ.

ГЛАВА ПЕРВАЯ.

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ.

Химія есть наука о веществахъ, ихъ свойствахъ и превращеніяхъ. Мы познаемъ и различаемъ объекты внѣшняго міра по ихъ свойствамъ, т. е. по ихъ непосредственному или посредственному воздѣйствію на органы нашихъ чувствъ. Если мы разсматриваемъ предметы, не принимая во вниманіе мѣста, формы и массы, слѣдовательно, только со стороны свойствъ, не зависящихъ отъ этихъ трехъ категорій, то мы называемъ ихъ веществами.

Вещества отличаются другъ отъ друга характеромъ своихъ свойствъ. Но количество возможныхъ свойствъ неограниченно велико; мало того, можно съ увѣренностью утверждать, что, изучи мы всѣ извѣстныя намъ свойства, наука въ своемъ развитіи откроетъ новыя свойства, которыя точно также для всякаго даннаго вещества будутъ имѣть опредѣленное значеніе. Отсюда можно бы заключить, что мы не имѣемъ возможности удостовѣрять, тождество свойствъ двухъ данныхъ веществъ и не въ состояніи доказать, что два различныя тѣла состоятъ изъ одного и того же вещества. Въ самомъ дѣлѣ, еслибы даже мы нашли, что въ обоихъ случаяхъ всѣ намъ извѣстныя свойства тождественны, то и тогда мы не могли бы утверждать, что среди другихъ, намъ не извѣстныхъ свойствъ не найдется такихъ, которыя окажутся въ обоихъ случаяхъ различными.

Указанное затрудненіе устраняется на основаніи слѣдующаго общаго закона:

Два вещества, тождественныя между собою въ отношеніи нѣкоторыхъ своихъ свойствъ, будутъ тождественны и относительно всѣхъ прочихъ свойствъ.

Этимъ закономъ, непосредственно признается существованіе опредѣленныхъ видовъ вещества, съ опредѣленными, всегда имъ присущими свойствами. Характеризуемые такимъ образомъ виды вещества, или химическіе индивидуы, въ химіи обыкновенно называются просто веществами.

Согласно сказанному, законъ этотъ не можетъ быть доказанъ вполнѣ строго. Тѣмъ не менѣе онъ считается настолько непреложнымъ, что до сихъ поръ обыкновенно даже не формулировался въ отдѣльности, а просто принимался всѣми,

как нѣчто „само собой“ понятное. Доказательствомъ всеобщности этого закона служить то, что до сихъ поръ онъ оправдывался при всѣхъ изслѣдованіяхъ и провѣркахъ. Число подобныхъ провѣрокъ очень велико, при томъ онѣ встрѣчаются во всевозможныхъ отдѣлахъ химіи, а потому мы имѣемъ полное право исключивъ возможность случайности, признать законъ всеобщимъ. Не слѣдуетъ, однако, забывать, что законъ этотъ, какъ и всѣ прочіе, есть результатъ опыта, и, слѣдовательно, значеніе его можетъ быть ограничено противоположными опытами.

Этотъ методъ изслѣдованія называется индукціей. Онъ состоитъ въ томъ что на основаніи многократнаго совпаденія мы выводимъ заключеніе о всеобщности даннаго соотношенія (допуская, конечно, при этомъ возможность поправки при дальнѣйшихъ опытныхъ изслѣдованіяхъ). Не слѣдуетъ слишкомъ низко цѣнить данныя индуктивнаго метода; доказанныя имъ истины, дѣйствительно, не имѣютъ абсолютнаго характера, но не слѣдуетъ при этомъ упускать изъ виду, что въ наукѣ вообще нельзя достигнуть болѣе высокой степени точности,

Насъ могутъ спросить, совпаденіе какого количества свойствъ требуется для возможности примѣненія приведеннаго закона. На этотъ вопросъ нельзя дать опредѣленнаго отвѣта, такъ какъ здѣсь все зависитъ отъ характера самыхъ свойствъ. Между свойствами попадаются такія, которыя въ различныхъ веществахъ до такой степени близки между собой, что существующее между ними различіе можно опредѣлять только посредствомъ весьма тонкихъ измѣреній. Другія свойства, наоборотъ, резко мѣняются съ переходомъ отъ одного вещества къ другому. Слѣдовательно, отъ характера самого свойства зависитъ возможность примѣненія его для болѣе или менѣе надежной характеристики вещества. Однако, вообще можно сказать, что для характеристики вещества вполне достаточно опредѣленія трехъ или четырехъ различныхъ свойствъ его; во избѣжаніе случайныхъ совпаденій не жѣлаетъ иногда, пожалуй, нѣсколько увеличить это число.

Затронутый здѣсь вопросъ относительно общаго опредѣленія химическаго единства пока не можетъ быть рѣшенъ окончательно, такъ какъ для этого требуется знакомство съ вопросами, которые будутъ изложены лишь впоследствии. Тѣмъ не менѣе приведенныхъ выше указаній вполне достаточно для рѣшенія поставленнаго вопроса въ огромномъ большинствѣ случаевъ, и потому ихъ можно положить въ основаніе дальнѣйшаго изложенія предмета.

Часто приходится наблюдать, что данное вещество превращается въ другое, напримѣръ, желѣзо въ ржавчину, вино въ уксусъ, при чемъ вмѣсто прежняго вещества получается новое, надѣленное новыми свойствами; это — химическіе процессы.

Химическія превращенія подлежатъ опредѣленнымъ законамъ, которые были открыты всего какихъ-нибудь сто лѣтъ назадъ, послѣ многолѣтней подготовительной работы. Наиболѣе общій изъ этихъ законовъ извѣстенъ подъ названіемъ закона постоянства матеріи; его можно выразить въ слѣдующей формѣ.

При всѣхъ химическихъ процессахъ общая масса веществъ, участвующихъ въ реакціи, не измѣняется.

Массою называется особое свойство тѣла, которое проявляется при всякой попыткѣ привести тѣло въ движеніе, или измѣнить присущее ему движеніе. Въ подобныхъ случаяхъ различныя тѣла относятся различно и при одинаковомъ импульсѣ (напр., при одинаковомъ напряженіи одной и той же пружины) приобретаютъ неодинаковыя скорости. Тѣлу, которое приобретаетъ при этомъ меньшую, сравнительно съ другимъ тѣломъ, скорость, приписываютъ большую массу. Механика учитъ, что массы обратно пропорціональны квадратамъ приобретенныхъ скоростей; такимъ образомъ, если тѣло теряетъ всю свою скорость, и все свое движеніе цѣлкомъ передаетъ другому тѣлу, то квадраты скоростей обоихъ тѣлъ будутъ обратно пропорціональны массамъ; обозначая скорость черезъ c_1 и c_2 , а массы черезъ m_1 и m_2 , мы получаемъ $c_1^2 : c_2^2 = m_2 : m_1$, или $m_1 c_1^2 = m_2 c_2^2$. Слѣдовательно, при обмѣнѣ движенія между массами, произведенія $m c^2$ остаются постоянными.

Половинную величину этого произведения, $\frac{1}{2}mc^2$, называютъ живой силой или, иначе, энергіей движенія даннаго тѣла, а только что выраженный законъ постоянства этой величины при взаимодействіи движущихся массъ называется закономъ сохраненія живыхъ силъ или закономъ сохраненія энергіи движенія. Позже мы увидимъ, что онъ представляетъ лишь частный случай болѣе общаго закона; то же самое можно сказать и о приведенномъ выше законѣ сохраненія массы.

Законъ сохраненія массы называется обыкновенно закономъ сохраненія вещества или матеріи. Однако, если бы мы захотѣли точно опредѣлить этотъ законъ въ одной изъ этихъ двухъ формъ его, то пришлось бы встрѣтиться съ немалыми затрудненіями; къ тому же здѣсь, какъ и въ другихъ отдѣлахъ науки, удобнѣе устанавливать закономѣрныя соотношенія только для такихъ величинъ, которыя могутъ быть обнаружены и измѣрены фактически.

Единицейъ массы служитъ граммъ, который составляетъ тысячную часть нормальнаго килограмма, платинового образца, сохраняемаго въ Парижѣ. Масса граммъ очень близко подходитъ къ массѣ кубическаго сантиметра чистой воды при температурѣ 4°, т. е. въ состояніи ея наибольшей плотности.

Единица энергіи опредѣляется изъ уравненія $E = \frac{1}{2}mc^2$, если въ немъ массу и скорость принять равными единицѣ. Тогда $E = \frac{1}{2}$; это означаетъ, что единица энергіи движенія равна двойной энергіи, заключенной въ единицу массы при скорости, равной единицѣ.

Единица скорости опредѣляется единицами длины и времени, такъ какъ скорость равна длинѣ, дѣленной на время: $\left(\frac{L}{T}\right)$.

Единицейъ длины служитъ сантиметръ, состоящая часть платинового образца, сберегаемаго тоже въ Парижѣ. Единица времени, секунда, составляетъ $\frac{1}{86400}$ среднихъ солнечныхъ сутокъ $\left(\frac{1}{86400.24}\right)$.

Определенная такимъ образомъ, единица энергіи движенія имѣетъ болѣе широкое значеніе. Если при какомъ-нибудь процессѣ исчезаетъ энергія движенія, то на ея мѣсто проявляются другія величины, называемыя также энергіей; количество ихъ измѣняется количествомъ исчезнувшей энергіи движенія. Точно также всякій разъ, какъ нараждается энергія движенія, а не замѣстается у другихъ движущихся тѣлъ въ головномъ видѣ, исчезаетъ соответственное количество этихъ илихъ формъ энергіи. Поэтому единица энергіи движенія является общей единицейъ энергіи; ее называютъ эргомъ. Такъ какъ единица эта очень мала сравнительно съ обычными, такъ сказать, ходячими количествами, то обыкновенно употребляютъ болѣе крупную единицу, чаще всего 10⁷ эрговъ и 10¹⁰ эрговъ.

Законъ сохраненія массы впервые былъ высказанъ собственно въ нѣсколько иной формѣ. Первоначально его формулировали такъ: при всѣхъ химическихъ процессахъ общій вѣсъ веществъ, участвующихъ въ процессѣ, остается неизмѣннымъ. Законъ этотъ былъ доказанъ Лавуазье (Lavoisier, 1785).

Но въ каждомъ данномъ мѣстѣ масса и вѣсъ различныхъ тѣлъ строго пропорціональны между собой, а потому на основаніи этого, исходя изъ одного закона, можно заключить о вѣрности другого и на оборотъ. Въ настоящее время предпочитаютъ относить законъ этотъ къ массамъ, такъ какъ масса есть величина постоянная во всѣхъ условіяхъ, тогда какъ вѣсъ мѣняется съ мѣстомъ; экспериментальное же доказательство этого закона всегда относили къ вѣсу, ибо точное опредѣленіе какихъ бы то ни было массъ представляетъ большія трудности, вѣсъ же опредѣляется очень легко съ большою точностью.

Для доказательства этого закона вещества, обладающія взаимнымъ химическимъ сродствомъ, заключаютъ въ стеклянный сосудъ такъ, чтобы первоначально они были раздѣлены другъ отъ друга, но чтобы потомъ ихъ можно было по желанію привести во взаимное соприкосновеніе. Въ подобныхъ случаяхъ вѣсъ до и послѣ химическаго процесса получается всегда одинъ и тотъ же.

Въ гораздо большемъ масштабѣ находимъ мы доказательство этого закона въ солнечной системѣ.

Скорость обращенія планетъ вокругъ солнца зависитъ отъ ихъ массы. Но съ незапятныхъ временъ въ длинѣ года не произошло ни малѣйшаго измѣненія, а потому можно заключить, что, несмотря на многообразные химическіе

процессы, совершающіеся и на солнцѣ, и на землѣ, массы ихъ не потерпѣли никакого измѣненія.

Наиболѣе точные опыты этого рода были поставлены Ландольтомъ (Landolt, 1893). Они показали, что если при химическихъ процессахъ и совершается измѣненіе вѣса, то оно составляетъ менѣе одной миллионной общаго вѣса, взятыхъ веществъ. Въ предѣлахъ этой степени точности законъ сохранения вѣса можно считать вполне доказаннымъ.

Такъ какъ пропорціональность между массой и вѣсомъ можетъ быть доказана еще съ большей точностью, то и для закона сохранения массы слѣдуетъ признать ту же степень точности.

Законъ пропорціональности массы и вѣса былъ установленъ Галилеемъ и Ньютономъ, а въ наиболѣе точной формѣ провѣренъ и подтвержденъ Бесселемъ (Bessel, 1826).

Вѣсъ есть величина силы, съ которой данное тѣло стремится приблизиться къ землѣ. Сила эта существуетъ у всѣхъ объектовъ, обладающихъ массой, и только что указанный законъ выражаетъ, что вѣсъ и масса не только одновременно присущи тѣлу, но что они стоятъ въ неизмѣнномъ отношеніи другъ къ другу. Чтобы вывести въ значеніе закона, нужно знать, какъ измѣняются силы.

Существованіе силы мы предполагаемъ тамъ, гдѣ мы видимъ, что какое-нибудь тѣло, приобретаетъ движеніе. Движущееся тѣло обладаетъ известной скоростью, а такъ какъ ему присуща также и масса, то оно заключаетъ известное количество энергіи движенія, которая выражается и измѣняется произведеніемъ $\frac{1}{2} mv^2$. Итакъ, подъ влияніемъ силы тѣло приобретаетъ энергію движенія.

Опытъ даетъ возможность выразить связь между этими величинами помощью формулы: $\frac{1}{2} mv^2 = fs$; гдѣ f есть сила, а s длина пути, пройденнаго тѣломъ подъ влияніемъ этой силы.

Единица силы опредѣлится изъ формулы, если мы вперевдъ допустимъ, что s въ выраженіи fs есть единица длины пути, равная одному сантиметру. Единица силы, называемая также динномъ, есть, следовательно, такая сила, которая, дѣйствуя на разстояніи одного сантиметра, порождаетъ одинъ эргъ энергіи движенія. Если сила производитъ x эрговъ, то сама равняется x динамъ.

Если одинъ граммъ станетъ двигаться подъ влияніемъ силы тяжести, то при паденіи съ высоты 1 см. онъ приобрететъ скорость, равную 44,3 см/сек. Энергія его будетъ равняться $\frac{1}{2} \cdot 44,3^2 = 980$ эргамъ, такъ что вѣсъ грамма равняется 980 единицамъ силы, или динамъ.

Но, по закону Галилея (1638), всѣ тѣла падаютъ съ одинаковою скоростью. Возьмемъ два тѣла и обозначимъ ихъ цифрами 1 и 2. Тогда мы можемъ написать уравненія: $\frac{1}{2} m_1 v_1^2 = f_1 s_1$ и $\frac{1}{2} m_2 v_2^2 = f_2 s_2$. Если оба тѣла падаютъ съ одинаковой высоты, $s_1 = s_2$, то по закону Галилея $v_1 = v_2$, а потому $m_1 : m_2 = f_1 : f_2$, т. е. при паденіи силы или вѣса пропорціональны массамъ.

Въ уравненіи $\frac{1}{2} mv^2$ лѣвая часть представляетъ энергію движенія. Поэтому и правая часть должна быть величиной того же рода, т. е. также энергіей. Эта форма энергіи проявляется въ томъ случаѣ, если тѣла подъ влияніемъ силъ измѣняютъ свое положеніе; въ обыденной жизни этотъ видъ энергіи принято называть работой. Съ другой стороны, такъ какъ силы при своемъ взаимодействіи между различными тѣлами измѣняютъ ихъ взаимное разстояніе, то производная при этомъ энергіи удачно можетъ быть названа энергіей разстоянія (Distanzenergie). Это обозначеніе отличается даже большей опредѣленностью, такъ какъ работой принято называть и другія формы энергіи, и даже энергію вообще.

Смыслъ уравненія таковъ, что энергія движенія и энергія разстоянія могутъ взаимно переходить другъ въ друга, такъ что если известное количество одной энергіи исчезаетъ, то на мѣсто ея появляется указанное уравненіемъ количество другой энергіи.

Обозначая нарождающіяся количества энергіи знакомъ плюсъ, а исчезающія знакомъ минусъ, можно сказать, что при подобныхъ превращеніяхъ общаа сумма энергіи остается безъ измѣненія. Здѣсь мы имѣемъ примѣръ общаго закона природы, чрезвычайной важности, закона сохранения энергіи.

Законъ сохранения массъ далеко не единственный законъ, который играетъ важную роль при химическихъ процессахъ. Не выходя за его предѣлы, можно

указать еще нѣсколько важныхъ законовъ, къ изложенію которыхъ мы и перейдемъ теперь.

При превращеніи одного вещества въ другое, массы ихъ всегда составляютъ одно и то же неизмѣненное отношеніе.

Такъ, напримеръ, 100 вѣсовыхъ частей цинка всегда даютъ при сжиганіи ровно 124,5 вѣсовыхъ частей бѣлаго порошка, окиси цинка, независимо отъ количества взятаго цинка и отъ самаго способа сжиганія. Мало того, окись цинка съ тѣми же самыми свойствами можно получить способомъ, совершенно отличнымъ отъ обыкновеннаго сжиганія, и все-таки каждый разъ мы будемъ получать изъ даннаго количества цинка пропорціональное ему количество окиси.

Подобное превращеніе одного вещества въ другое съ другой массой, согласно первому закону, можетъ имѣть мѣсто только тогда, если въ немъ принимаетъ участіе второе вещество, масса котораго присоединяется къ массѣ перваго вещества. Поэтому въ ближайшемъ отношеніи съ предыдущимъ закономъ находится слѣдующій законъ.

Если при взаимодействіи нѣсколькихъ веществъ возникаютъ новыя, то массы какъ исходныхъ, такъ и вновь полученныхъ веществъ находятся всегда въ однихъ и тѣхъ же неизмѣнныхъ отношеніяхъ.

Необходимо замѣтить, что измѣненіе свойствъ въ веществахъ совершается при химическихъ процессахъ всегда скачками. При сжиганіи цинка въ окись цинка мы не можемъ уловить промежуточныхъ стадій между этими двумя состояніями; нельзя сказать, что вся масса цинка постепенно мѣняетъ свои свойства, пока на ихъ мѣсто не появятся свойства окиси; отдѣльныя частицы цинка, одна за другой, сразу превращаются въ окись. Если мы прекратимъ процессъ, то увидимъ, что та часть цинка, которая успѣла превратиться въ окись, представляетъ настоящую окись, часть же, не достигшая этого состоянія, осталась въ видѣ неизмѣненнаго цинка. Отсюда непосредственно слѣдуетъ, что для образованія новаго соединенія соответствующихъ исходныхъ веществъ должны реагировать другъ на друга въ совершенно опредѣленныхъ количественныхъ отношеніяхъ.

Превращеніе веществъ, сопровождаемое измѣненіемъ массъ, согласно первому закону, можетъ имѣть мѣсто, очевидно, только тогда, когда—либо нѣсколько веществъ соединяются въ одно, либо одно вещество распадается на нѣсколько новыхъ; могутъ также оба эти процесса протекать одновременно. Вещества, на которыя распадается данное вещество (такъ, однако, что сумма ихъ массъ остается равной массѣ исходнаго вещества), называются составными частями послѣдняго. Подвергая ихъ новому дѣйствию разлагающихъ агентовъ, часто удается разложить ихъ еще дальше и т. д.; однако, въ концѣ концовъ мы приходимъ къ такимъ веществамъ, которыя, вопреки всѣмъ стараніямъ, не поддаются дальнѣйшему разложенію.

Подобныя вещества мы называемъ элементами. Они характеризуются тѣмъ, что при химическихъ превращеніяхъ переходятъ только въ вещества съ большимъ вѣсомъ (или, по меньшей мѣрѣ, въ вещества съ такимъ же вѣсомъ, но съ другими свойствами, что также возможно).

Такимъ образомъ, всѣ вещества суть либо элементы, либо соединенія этихъ послѣднихъ между собою. Наше представленіе о соединеніяхъ обыкновенно связывается съ представленіемъ о томъ, что въ составъ соединеній элементы входятъ, какъ таковыя, и что только благодаря соединенію съ другими элементами они приобретаютъ новыя свойства. Это представленіе нагалькивается на принципиальное затрудненіе: элементы, подобно остальнымъ веществамъ, могутъ быть узнаны только по своимъ свойствамъ, а потому довольно затруднительно сказать, что останется, если отнять отъ нихъ ихъ свойства. Тѣмъ не менѣе, формально мы можемъ удержать это представленіе тѣмъ болѣе, что оно представляетъ не болѣе, какъ наглядное выраженіе другого закона, который можно назвать закономъ сохраненія химическаго вида.

Элементы не могут превращаться другъ въ друга.

Законъ этотъ является плодомъ многолѣтней тщетной работы алхимиковъ, которые старались воспроизвести подобное превращеніе, желая вызвать образованіе элементовъ: золота или серебра. Опыты эти сами по себѣ далеко не были безсмысленны; только признаніе только что приведеннаго закона показало, что затрудненіе, встрѣтившееся при попыткахъ полученія золота и серебра, составляетъ лишь одинъ изъ многихъ случаевъ подобныхъ невозможныхъ превращеній.

Къ этому закону примыкаетъ другой, относящійся собственно къ соединеніямъ; онъ гласитъ, что соединенія данного элемента могутъ быть получены не иначе, какъ изъ самого этого элемента или изъ соединеній, его содержащихъ, но ни въ какомъ случаѣ нельзя ихъ получить изъ такихъ веществъ, которыя сами не могутъ быть превращены въ данный элементъ. Другими словами, каждый элементъ образуетъ особое семейство производныхъ, для полученія которыхъ необходимо имѣть въ наличности по меньшей мѣрѣ одного изъ членовъ этого семейства. Предполагая, что переходъ отъ элемента къ его производному и наоборотъ составляетъ химическую реакцію, вполне осуществимую въ обоихъ этихъ направленіяхъ, можно свести этотъ законъ къ приведенному выше, а потому имѣть нужды формулировать его особо.

Только что высказанное предположеніе, именно, что каждое соединеніе съ одной стороны можно разложить на его элементы, а съ другой, наоборотъ, вновь составить изъ тѣхъ же элементовъ, доказано въ экспериментальномъ отношеніи далеко не во всѣхъ случаяхъ. Первая часть этого предположенія не подлежитъ никакому сомнѣнію; дѣйствительно, въ настоящее время каждое соединеніе можетъ быть разложено на свои элементы. Вторая же часть всегда представляла не мало затрудненій. Правда, въ настоящее время удалось произвести синтезы, считавшіеся раньше невозможными, тѣмъ не менѣе существуетъ много веществъ, преимущественно продуктовъ живого организма, полученіе или синтезъ которыхъ изъ элементовъ или изъ болѣе простыхъ соединеній до сихъ поръ не удается. На основаніи индуктивнаго заключенія, подобнаго приведенному на страницѣ 2-й, хотя, быть можетъ, менѣе точнаго, обыкновенно допускаютъ, что со временемъ удастся воспроизвести синтезы и прочихъ еще не полученныхъ веществъ, такъ какъ и теперь уже удалось получить синтетически многія сложные вещества, при чемъ не было обнаружено никакихъ особенностей, которыя могли бы исключить въ извѣстныхъ случаяхъ возможность синтеза. Трудности, на которыя здѣсь обыкновенно приходится наталкиваться завязать, главнымъ образомъ, отъ неопредѣленности самой задачи, такъ какъ элементарный составъ вещества опредѣляетъ его далеко не окончательно; есть много веществъ, которыя при одинаковомъ элементарномъ составѣ обладаютъ различными свойствами и, слѣдовательно, различны.

Элементы могутъ соединяться между собою въ нѣсколькихъ различныхъ отношеніяхъ. Каждое изъ этихъ отношеній, на основаніи третьяго закона, строго постоянно; кромѣ того, взаимное соотношеніе ихъ регулируется дальнѣйшимъ закономъ, открытымъ впервые Далтономъ (Dalton, 1808).

Если вещество *A* соединяется съ веществомъ *B* въ нѣсколькихъ пропорціяхъ, то массы вещества *B*, соединяющіяся съ даннымъ количествомъ вещества *A*, находятся между собою въ простыхъ рациональныхъ отношеніяхъ.

Такъ, напримѣръ, кислородъ и азотъ, составныя части атмосфернаго воздуха, соединяясь другъ съ другомъ, образуютъ нѣсколько различныхъ веществъ. Въ нихъ на 100 частей азота приходится 57,1, 114,3, 171,4, 223,6, и 235,7 частей кислорода, и числа эти находятся между собою въ отношеніи 1:2:3:4:5.

Законъ этотъ Далтонъ вывелъ на основаніи соответственныхъ аналитическихъ данныхъ. Руководствуясь извѣстными гипотетическими возрѣзніями, которыя будутъ изложены далѣе, онъ пришелъ къ убѣжденію, что долженъ существовать подобный законъ, и подтвердилъ свое предположеніе помощію своихъ и чужихъ анализовъ. Впрочемъ полагался на вѣрность своей гипотезы, онъ, однако, не далъ себѣ труда опредѣлять степень точности этого закона. Задачу эту, а слѣдовательно, и собственно научное обоснованіе самаго закона, взялъ на себя Берцелиусъ (Berzelius, 1811); при этомъ оказалось, что законъ точенъ въ той же степени, какъ и аналитическіе методы.

Всѣ приведенные выше въ отдѣльности законы массовыхъ и вѣсовыхъ отношеній химическихъ соединений являются въ сущности частными случаями одного основнаго закона, который управляетъ всѣми соединеніями различныхъ элементовъ другъ съ другомъ. Онъ состоитъ въ томъ, что каждому элементу можно приписать опредѣленный (относительный) вѣсъ, съ которымъ онъ вступаетъ въ соединенія. Если для обозначенія этого вѣса мы введемъ особое понятіе „пайный вѣсъ“ (*Verbindungsgewicht*), то законъ этотъ можно формулировать такъ:

Элементы соединяются между собою въ отношеніи пайныхъ вѣсовъ или простыхъ кратныхъ ихъ.

Открытие этого закона послѣдовало не разомъ; сначала открыты были отдѣльныя части его, а затѣмъ уже значеніе его распространено на всѣ соединенія. Такъ, Рихтеръ (1792) призналъ существованіе подобнаго закона для соединеній кислотъ съ основаніями. На основаніи того факта, что двѣ нейтральныя соли при обмѣнномъ разложеніи даютъ двѣ новыя нейтральныя соли, Рихтеръ заключилъ, что при разложеніи одной соли освобождается кислоты какъ разъ столько, чтобы вполне насытить второе основаніе, освобождающееся при разложеніи; поэтому, если опредѣлить количества различныхъ кислотъ, образующія нейтральную соль съ даннымъ количествомъ основанія, то окажется, что эти количества кислотъ будутъ насыщать одно и то же количество всякаго другаго основанія. Опытъ подтвердилъ этотъ выводъ (Рихтеръ).

Дальтонъ первый высказалъ (1808) мысль, что здѣсь мы имѣемъ дѣло съ общимъ закономъ природы, который слѣдуетъ только дополнить сообразно закону кратныхъ отношеній. До этого закона Дальтонъ точно также дошелъ на основаніи своей гипотезы и не особенно заботился о тщательномъ доказательствѣ его точности. Научной проверкой этого закона мы опять-таки обязаны Верцеллусу, такъ какъ Дальтонъ, въ довѣрші къ своей гипотезѣ, считалъ эту работу второстепенной важности.

Для примѣра возьмемъ водородъ, который соединяется съ кислородомъ въ отношеніи 1,008:8 и съ серою въ отношеніи 1,008:16. Мы въ правѣ ожидать, что всѣ соединенія серы съ кислородомъ будутъ выражены отношеніемъ: $m8:n16$, гдѣ m и n цѣлыя числа. И дѣйствительно, изъ соединеній серы съ кислородомъ извѣстны только такія, въ которыхъ вѣса обонхъ элементовъ составляютъ отношенія: $2 \times 8:16$ и $3 \times 8:16$; другихъ же соединеній не существуетъ.

Что касается точности стехіометрическихъ основныхъ законовъ, или законовъ вѣсовыхъ и массовыхъ отношеній химическихъ соединений, то выше уже было замѣчено въ отдѣльныхъ случаяхъ, что законы эти оказались вѣрными въ той степени, съ которой вообще была возможна до сихъ поръ ихъ проверка. Всѣмъ нашимъ измѣреніямъ присущи извѣстные ошибки; правда, ихъ можно нѣсколько уменьшить, но совершенно устранить невозможно, поэтому слѣдуетъ навсегда отказаться приписывать абсолютную достовѣрность какому бы то ни было закону. Задача науки скорѣе состоитъ въ томъ, чтобы опредѣлять границы точности закона, т. е. предѣлы, въ которыхъ онъ можетъ имѣть примѣненіе; если же этихъ границъ не найдено, то наука должна показать, съ какой степенью точности законъ проверенъ. Въ этомъ отношеніи можно сказать, что стехіометрическіе законы какъ разъ принадлежатъ къ тѣмъ немногимъ законамъ, границы которыхъ еще не найдены. Другими словами, при опытахъ не было замѣчено другихъ уклоненій отъ этихъ законовъ, кромѣ неизбежныхъ ошибокъ, которыми сопровождается самый опытъ. Ошибки эти могутъ быть доведены до весьма малыхъ размѣровъ, такъ что стехіометрическіе законы проверены съ точностью отъ одной стотысячной, до одной миллионной.

Стехіометрическіе законы, въ томъ видѣ, какъ они изложены выше, въ сущности представляютъ непосредственное выраженіе опытныхъ данныхъ и могутъ считаться вполне точными въ той степени, какая вообще свойственна индуктивнымъ законамъ. Но для болѣе удобнаго разсмотрѣнія этихъ соотношеній

и для облегченія дальнѣйшихъ изъ нихъ выводовъ, развиты были воззрѣнія, исходя изъ которыхъ можно вывести эти самыя соотношенія. Воззрѣнія эти сами по себѣ недоступны опытной провѣркѣ, — повѣркѣ могутъ быть подвергнуты лишь ихъ слѣдствія. Но такъ какъ никогда нельзя доказать, что и другія воззрѣнія не ведутъ къ тѣмъ же слѣдствіямъ, то нельзя доказать и вѣрности подобныхъ воззрѣній. Тѣмъ не менѣе они не лишены извѣстной доли цѣлесообразности, такъ какъ они позволяютъ легко и наглядно выводить упомянутыя слѣдствія и облегчаютъ такимъ образомъ преподаваніе и примѣненіе законовъ.

Подобныя воззрѣнія называютъ гипотезамп. Она состоятъ въ переносѣ извѣстныхъ закопосообразныхъ соотношеній въ менѣе извѣстныя области науки, въ которыхъ наблюдались аналогичныя же закопосообразности. Изъ всѣхъ отраслей науки механика съ теоретической стороны является наиболее разработанной, а потому съ давнихъ поръ матеріалъ для гипотезъ замѣчается, главнымъ образомъ, у механики. Гипотеза, о которой здѣсь идетъ рѣчь тоже не составляетъ исключенія; она точно также пытается выразить химическія закопосообразности, надѣляя матерію извѣстными механическими свойствами.

Гипотеза эта состоитъ въ допущеніи, что матерія наполняетъ пространство не сплошь, а состоитъ изъ мельчайшихъ частицъ, совокупность которыхъ образуетъ то, что мы называемъ веществомъ. Эти мельчайшія частички называются атомами. Атомистическая гипотеза была установлена еще греческими философами и въ исторіи развитія науки играла не малую роль. Однако до начала нынѣшняго столѣтія примѣненіе этой гипотезы носило чисто качественныи и, слѣдовательно, довольно неопредѣленный характеръ. Дальтонъ впервые (1803) попытался примѣнить эту гипотезу также и къ количественнымъ выводамъ и получилъ при этомъ очень благоприятные результаты.

Прежде всего онъ задалъ себѣ слѣдующій вопросъ: вполне ли сходны между собой всѣ атомы даннаго вещества, или же между ними есть какое-нибудь различіе, подобное тому, которое существуетъ между зернами песка. Если допустить последнее, то можно было бы получить двѣ пробы какого-нибудь вещества, напр., воды, съ различными до нѣкоторой степени свойствами, подобно тому, какъ можно отдѣлить мелкій песокъ отъ крупнаго. На первый взглядъ кажется, что опытъ подтверждаетъ это предположеніе, такъ какъ воды рѣкъ, источниковъ и морей, хотя и похожи другъ на друга, но не совсемъ одинаковы. Однако болѣе тщательное изслѣдованіе доказываетъ противное. Если эти разновидности воды и различны между собою, то только потому, что онѣ нечисты т. е. не представляютъ чистой воды. Если соответственными приемами освободить ихъ отъ всѣхъ постороннихъ примѣсей, то мы получимъ до такой степени одинаковые во всѣхъ отношеніяхъ образчики воды, что ни въ одномъ изъ ихъ свойствъ нельзя будетъ открыть ни малѣйшей разницы.

На основаніи этого Дальтонъ заключилъ, что атомы всякаго чистаго вещества вполне одинаковы между собою. Далѣе, онъ допускаетъ, что при образованіи химическаго соединенія атомы составныхъ частей его или элементовъ соединяются между собою въ опредѣленномъ числѣ и въ опредѣленномъ порядкѣ, такъ что каждое сложное вещество содержитъ въ себѣ атомы своихъ элементовъ, расположенные въ извѣстномъ порядкѣ.

Изъ этого допущенія можно непосредственно вывести стехіометрическіе законы. Такъ какъ элементарные атомы каждаго элемента во всѣхъ отношеніяхъ тождественны между собою, то и всѣхъ одноименныхъ атомовъ совершенно одинаковы.

Далѣе, соединяться между собой и образовывать соединенія могутъ только цѣлыя атомы, а потому и вѣсовыя соотношенія входящихъ въ соединенія элементовъ должны выражаться произведеніемъ атомнаго вѣса элемента на число его атомовъ. А это и есть законъ „цѣлыи или пайныхъ вѣсовъ“, который, какъ уже было упомянуто, обнимаетъ всѣ остальные стехіометрическіе законы. Та-

кимъ образомъ, „п а и н ы й в ѣ с ѣ“ получаетъ значеніе относительнаго а т о м н а г о в ѣ с а.

Необыкновенная простота этого воззрѣнія привела къ тому, что атомистическая гипотеза Дальтона не только примѣняется при обученіи начинающаго для введенія его въ опытную часть химіи, но получила права гражданства и въ научныхъ изслѣдованіяхъ. Не мѣшаетъ замѣтить, что до сихъ поръ постоянно удавалось такъ приспособлять атомистическую гипотезу, что въ ея смыслѣ можно было объяснять и другія химическія явленія. Однако, теперь, повидимому, уже исчерпаны предѣлы ея пригодности, и все громче и громче раздаются голоса, свидѣтельствующіе о ея недолговѣчности во многихъ отдѣлахъ науки.

Хотя содержаніе предлагаемой книги изложено по большей части безъ примѣненія къ нему атомистической гипотезы, и пользоваться ею мы будемъ только въ исключительныхъ случаяхъ, однако вся наша химическая номенклатура построена на этой гипотезѣ, и попытка изложить предметъ помимо ея вызвала бы необходимость создать цѣлый рядъ новыхъ обозначеній. Поэтому пользуясь далѣе этими старыми названіями, придется формально удерживать и самую гипотезу. Тѣмъ не менѣе тенденція нашего труда сводится къ тому, чтобы представить факты и вытекающіе изъ нихъ законы въ ихъ чистомъ видѣ, чтобы возможно яснѣе представить ихъ значеніе и не затенять изложенія явленій лишнимъ балластомъ.

ГЛАВА ВТОРАЯ.

Элементы.

Единственный способъ узнать, имѣемъ ли мы передъ собой простое или сложное вещество, соединеніе или элементъ, это—предположить, что данное вещество сложное и попытаться разложить его съ помощью всѣхъ извѣстныхъ намъ средствъ. Если при всѣхъ превращеніяхъ, которымъ будетъ подвергаться вещество, получаются продукты, всѣящія столько же, сколько и само вещество, или даже больше него (предполагается, что вещество превращается все сполна, и что устранена всякая возможность потери), но ни въ какомъ случаѣ не меньше его, то останется только заключить, что данное вещество—элементъ.

Такимъ образомъ, понятіе объ элементѣ въ химическомъ смыслѣ есть понятіе о веществѣ, еще не разложенномъ, но изъ этого еще не слѣдуетъ, что вещество это вообще неразложимо; поэтому понятіе это можетъ до нѣкоторой степени измѣняться, особенно въ зависимости отъ развитія химическихъ методовъ анализа, такъ что нельзя съ увѣренностью утверждать, что вещества, называемыя нами элементами, дѣйствительно тѣла простыя.

Но во всякомъ случаѣ, если и нельзя рѣшить окончательно, дѣйствительно ли наши теперешніе „элементы“ неразложимы или нѣтъ, то зато можно опредѣлять, представляють ли они вещества одного или различныхъ порядковъ. Почти все, безъ исключенія, факты говорятъ въ пользу того, что если элементы дѣйствительно сложныя вещества, то во всякомъ случаѣ они представляютъ изъ себя соединенія одинаковой степени сложности. Поэтому, если бы удалось разложить одинъ изъ нашихъ теперешнихъ элементовъ, напр., мѣдь, на болѣе простыя составныя части, то тогда можно было бы съ увѣренностью ожидать, что и всѣ прочіе элементы можно будетъ разложить такимъ же образомъ. Основанія для подобнаго заключенія будутъ приведены ниже, при подробномъ описаніи свойствъ элементовъ и отношеній между ихъ числовыми величинами.

Число извѣстныхъ до сихъ поръ элементовъ переходитъ за 70; точно число это нельзя указать, такъ какъ изслѣдованіе нѣкоторыхъ веществъ, принимаемыхъ за элементы, еще не закончено, и поэтому элементарный характеръ ихъ еще подлежитъ сомнѣнію.

Несомнѣнно существуютъ слѣдующіе элементы:

Азотъ <i>N</i>	Итербій <i>Yb</i>	Никкель <i>Ni</i>	Сѣра <i>S</i>
Алюминій <i>Al</i>	Иттрій <i>Y</i>	Ніобій <i>Nb</i>	Талій <i>Tl</i>
Аргонъ <i>A</i>	Іодъ <i>I</i>	Олово <i>Sn</i>	Танталъ <i>Ta</i>
Барій <i>Ba</i>	Кадмій <i>Cd</i>	Осмій <i>Os</i>	Теллуръ <i>Te</i>
Берилій <i>Be</i>	Калій <i>K</i>	Палладій <i>Pd</i>	Титанъ <i>Ti</i>
Боръ <i>B</i>	Кальцій <i>Ca</i>	Платина <i>Pt</i>	Торій <i>Th</i>
Бромъ <i>Br</i>	Кислородъ <i>O</i>	Празеодимъ <i>Pr</i>	Углеродъ <i>C</i>
Ванадій <i>Vd</i>	Кобальтъ <i>Co</i>	Родій <i>Rh</i>	Уранъ <i>U</i>
Водородъ <i>H</i>	Кремній <i>Si</i>	Ртуть <i>Hg</i>	Фосфоръ <i>P</i>
Висмутъ <i>Bi</i>	Лантанъ <i>La</i>	Рубидій <i>Rb</i>	Фторъ <i>Fl</i>
Вольфрамъ <i>W</i>	Литій <i>Li</i>	Рутеній <i>Ru</i>	Хлоръ <i>Cl</i>
Галлій <i>Ga</i>	Магній <i>Mg</i>	Самарій <i>Sa</i>	Хромъ <i>Cr</i>
Гелій <i>He</i>	Марганецъ <i>Mn</i>	Свинець <i>Pb</i>	Цезій <i>Cs</i>
Германій <i>Ge</i>	Молибденъ <i>Mo</i>	Серебро <i>Ag</i>	Церій <i>Ce</i>
Желѣзо <i>Fe</i>	Мышьякъ <i>As</i>	Селень <i>Se</i>	Цинкъ <i>Zn</i>
Золото <i>Au</i>	Мѣдь <i>Cu</i>	Скандія <i>Sc</i>	Цирконій <i>Zr</i>
Индій <i>In</i>	Натрій <i>Na</i>	Стронцій <i>Sr</i>	Эрбій <i>Er</i>
Иридій <i>Ir</i>	Неодимъ <i>Nd</i>	Сурьма <i>Sb</i>	

Общія свойства химическихъ элементовъ предполагаются извѣстными изъ описательной химіи, а потому здѣсь мы не будемъ останавливаться на нихъ. Необходимо только замѣтить, что преобладающее большинство элементовъ принадлежитъ къ металламъ; близкое сходство ихъ свойствъ можетъ служить однимъ изъ аргументовъ въ пользу того, что элементы суть вещества одинаковаго порядка.

При названіяхъ элементовъ приведены сокращенные ихъ знаки. Подобное символическое обозначеніе вещества практиковалось въ химіи съ древнѣйшихъ временъ; тогда особенно металлы обозначались знаками планетъ. Первоначально знаки эти имѣли чисто качественное значеніе и просто-на-просто ставились вмѣсто названія даннаго вещества. Съ открытіемъ закона пайныхъ вѣсовъ они получили дальнѣйшее, количественное значеніе, при чемъ ими стали обозначать пайный вѣсъ даннаго элемента. Особенно много надъ выработкой этой символики потрудился Дальтоу послѣ установленія своей атомистической гипотезы; однако, его символика состояла изъ произвольно выбранныхъ знаковъ и поэтому представляла много затрудненій для запоминанія. Практическую форму она получала въ рукахъ Берцеліуса, который, для обозначенія пайнаго вѣса элементовъ, пользовался начальными буквами ихъ латинскихъ названій, прибавляя къ нимъ, въ случаѣ надобности, еще одну изъ слѣдующихъ буквъ. Въ такомъ видѣ знаки легко можно удержать въ памяти.

Для обозначенія химическаго соединенія знаки элементовъ, его составляющихъ, пишутся рядомъ. Если въ соединеніи содержится нѣсколько частей одного элемента, то пишется знакъ элемента и при немъ соотвѣтственный множитель. Въ обыкновеніе вошло ставить этотъ множитель не впереди знака, какъ въ математикѣ, а на мѣстѣ индекса, или показателя. Этимъ мы уничтожаемъ возможность ошибки и выигрываемъ мѣсто, что особенно важно при болѣе сложныхъ формулахъ.

Обозначеніе вида и числа атомовъ не исчерпываетъ содержанія химическихъ формулъ. Такъ какъ предполагается, что относительные пайные вѣса заранее извѣстны, то формулы даютъ намъ въ то же время точныя свѣдѣнія о массовыхъ соотношеніяхъ элементовъ въ соединеніяхъ. Мало того, съ помощью ихъ стараются дать гипотетическое представленіе о болѣе или менѣе тѣсномъ или отдаленномъ расположеніи атомовъ внутри атомной группы или молекулы. Принимая это во вниманіе, пишутъ формулы строенія, въ которыхъ взаимныя отношенія атомовъ выражаются пространственнымъ расположеніемъ отдѣльныхъ знаковъ.

ГЛАВА ТРЕТЬЯ.

П а и н ы е в ъ с а .

Изъ сказаннаго въ концѣ первой главы можно заключить, что для каждаго элемента существуетъ опредѣленная числовая величина, которая, сама по себѣ, или будучи помножена на цѣлое число, опредѣляетъ для каждаго элемента массу и вѣсъ количества, входящаго въ составъ соединенія. Это число, пайная масса или пайный вѣсъ, можетъ быть опредѣлено только относительно: пайный вѣсъ одного изъ элементовъ принимается произвольно равнымъ единицѣ, и затѣмъ къ нему относятъ пайные вѣса прочихъ элементовъ.

Съ точки зрѣнія атомистической гипотезы числа эти представляютъ не что иное, какъ массы или вѣса атомовъ, и поэтому ихъ обыкновенно просто называютъ атомными вѣсами. Этимъ гипотетическимъ названіемъ „атомный вѣсъ“, обыкновенно употребляемымъ въ химической литературѣ, и мы будемъ пользоваться въ тѣхъ случаяхъ, когда примѣненіе его не можетъ повести къ какому-нибудь недоразумѣнію.

Опредѣленіе относительныхъ пайныхъ или атомныхъ вѣсовъ составляло важнѣйшую задачу опытной химіи, которую предстояло ей рѣшить послѣ открытія стехиометрическихъ основныхъ законовъ. Разъ опредѣлены эти константы, становится возможнымъ вычислить съ тою же степенью точности вѣсовые соотношенія во всѣхъ химическихъ соединеніяхъ; для этого стоитъ только опредѣлить путемъ анализа приблизительной точности относительное количество различныхъ атомовъ, входящихъ въ составъ соединенія.

Первоначально разработкѣ этой задачи посвятилъ свои труды почти одинъ только Берцеліусъ и выполнялъ ее въ широкомъ объемѣ съ необычайною для того времени точностью. Установленныя имъ числа приобрѣли большое довѣріе, особенно на континентѣ Въ Англіи въ это время господствовала одна гипотеза, о которой рѣчь будетъ ниже, и на основаніи ея въ употребленіи были нѣсколько иныхъ числа. Но когда числа, данныя Берцеліусомъ, при проверкѣ ихъ Тернеромъ, получили блестящее подтвержденіе, довѣріе къ ихъ точности достигло высшей точки.

Между тѣмъ въ анализахъ органическихъ соединеній, содержащихъ только водородъ и углеродъ, при самыхъ тщательныхъ изслѣдованіяхъ получались числа, которые въ суммѣ давали большій вѣсъ, чѣмъ сколько было взято вещества для анализа. Такъ какъ при анализѣ углеродъ взвѣшивался въ видѣ углекислоты, водородъ въ видѣ воды, то оставалось заключить, что элементарный составъ одного изъ этихъ веществъ изображался неправильно. Изслѣдованія, сдѣланныя въ этомъ направленіи Дибихомъ и Редтенбахеромъ, Дюма и Стасомъ, Эрммангомъ и Маршаномъ, показали, что Берцеліусъ при опредѣленіи атомнаго вѣса углерода допустилъ довольноую крупную ошибку, около 2-хъ процентовъ.

Это совершенно неожиданное открытіе (1844) произвело среди химиковъ настоящую панику. Насколько высоко цѣнили прежде числа Берцеліуса, настолько глубоко было теперь недоувѣріе къ нимъ. Начался оживленный пересмотръ чиселъ, данныхъ Берцеліусомъ. Въ результатѣ оказалось, что указанная ошибка Берцеліуса была наибольшей и въ то же время почти единственной; многочисленныя новыя опредѣленія доказали только вѣрность остальныхъ чиселъ этого добросовѣстнаго изслѣдователя.

Въ дальнѣйшемъ, пересмотръ и новыя изслѣдованія пайныхъ вѣсовъ постоянно продолжались. Къ тому же работамъ этикъ было дано три новыхъ толчка. Первымъ импульсомъ послужила гипотеза Прюэа (Prout) и Мейнеке (Meincke), по которой всѣ пайные вѣса должны быть кратными пайнаго вѣса водорода. Гипотеза эта способствовала появленію цѣлаго ряда весьма точныхъ работъ, между которыми особеннаго вниманія заслуживаютъ превосходныя работы Стаса. Во-вторыхъ, открытое проф. Менделѣевымъ и Л. Мейеромъ соотношеніе между пайными вѣсами и другими свойствами элементовъ вызвало массу работъ, такъ какъ въ некоторыхъ случаяхъ были замѣчены противорѣчія въ

общих соотношеніяхъ, противорѣчія, которыя могли произойти отъ неточныхъ опредѣленій атомныхъ вѣсовъ; вслѣдствіе этого явилась потребность въ новой повѣркѣ этихъ величинъ. Наконецъ, затѣ 15 тому назадъ имѣвшіяся опредѣленія пайныхъ вѣсовъ были перечислены заново въ систематическомъ порядкѣ, и съ разныхъ сторонъ было обращено вниманіе на несовершенство этихъ опредѣленій, что послужило побудительной причиною къ новымъ изслѣдованіямъ. Большую заслугу въ этомъ отношеніи приобрѣлъ себѣ Рихардъ (Th. W. Richards).

Такъ какъ величину пайныхъ вѣсовъ въ настоящее время можно опредѣлить только относительно, то прежде всего необходимо установить единицу, которая послужила бы основаніемъ для всей системы; другими словами: пайный вѣсъ одного изъ элементовъ нужно принять произвольно равнымъ опредѣленной числовой величинѣ. Дальтонъ за такой исходный пунктъ принялъ водородъ, который обладаетъ наименьшимъ пайнымъ вѣсомъ. Вслѣдствіи Берцеліусъ оставилъ эту единицу по причинамъ, чисто практическаго свойства. Именно, водородъ даетъ очень мало соединений, пригодныхъ для точнаго анализа, такъ что отношеніе между пайными вѣсами водорода и другихъ элементовъ можно опредѣлить въ большинствѣ случаевъ лишь окольными путями. Кислородъ, наоборотъ, образуетъ почти со всѣми элементами пригодныя для анализа соединения. Поэтому Берцеліусъ и выбралъ его за исходное вещество, принявъ величину его пайнаго вѣса равной не 1, а—100, чтобы пайные вѣса остальныхъ элементовъ выразились въ болѣе удобной формѣ. Позже снова вернулись къ прежней водородной единицѣ Дальтона, такъ какъ водородъ и въ другихъ отношеніяхъ сдѣлался для химіи нормальнымъ веществомъ. Но отсюда возникло нѣкоторое практическое затрудненіе; всѣ числовыя величины пайныхъ вѣсовъ были опредѣлены по отношенію къ кислороду, — и такихъ было огромное большинство, — и теперь приходилось перечислять ихъ съ помощью отношенія водорода къ кислороду. Отношеніе это, однако, до самаго послѣдняго времени не было опредѣлено съ желательною точностью. Возможная ошибка при его опредѣленіи была гораздо больше ошибки, которая могла заключаться въ опредѣленіи цѣлаго ряда пайныхъ вѣсовъ другихъ элементовъ по отношенію къ кислороду. Такимъ образомъ, при этомъ способѣ вычисленія въ опредѣленіе пайныхъ вѣсовъ вводится совершенно ненужная неточность.

Въ виду этого всего пѣлесообразнѣе, принимая формально единицу Дальтона, на практикѣ возвратиться къ единицѣ Берцеліуса; при этомъ пайный вѣсъ кислорода, который приблизительно въ 16 разъ больше пайнаго вѣса водорода, всего удобнѣе принять произвольно равнымъ 16.

Слѣдуетъ замѣтить, что въ настоящее время, благодаря цѣлому ряду превосходныхъ изслѣдованій, соотношеніе между кислородомъ и водородомъ удалось опредѣлить съ удовлетворительною точностью. Однако, опредѣленіе этого отношенія такъ трудно, что при той же затратѣ труда можно было бы опредѣлить пайные вѣса многихъ другихъ элементовъ съ гораздо большею степенью точности. Такимъ образомъ, это устарѣло лишь на время, фактически же оно продолжаетъ существовать и снова обнаружится, какъ только будетъ достигнута большая точность въ опредѣленіи пайныхъ вѣсовъ другихъ элементовъ.

Вполнѣ естественно, поэтому, что нѣмецкое химическое общество пришло къ соглашенію рекомендовать своимъ сотрудникамъ принимать въ вычисленіяхъ $O=16.000$; есть основаніе предполагать, что къ этому примкнуть и научныя учрежденія другихъ государствъ. Этимъ будетъ положенъ конецъ разногласію, такъ какъ до сихъ поръ различныя авторы относятъ пайные вѣса къ тремъ различнымъ единицамъ, принимая $O=15.95$, 15.87 или 16.000 .

Здѣсь мы имѣемъ дѣло съ приемомъ аналогичнымъ тому, который оказался единственно применимымъ на практикѣ для опредѣленія единицы длины. Первоначально метръ долженъ былъ представить одну десятимиллионную земнаго квадрата; но опредѣлить це-

посредственно эту величину помощью геодезическихъ измѣреній возможно съ гораздо меньшей точностью, чѣмъ снять коню съ даннаго масштаба, и потому мы наталкиваемся на опасность при каждомъ новомъ градусномъ измѣреніи получать метръ, значительно отличающійся отъ прежнихъ. Въ виду этого согласились считать за настоящій метръ мѣру длины, берегаемую въ Парижѣ и полученную при первомъ градусномъ измѣреніи, которое производилось съ цѣлью опредѣленія длины метра. Что касается до соотношенія его съ земнымъ квадратомъ, то его совершенно оставляютъ въ сторонѣ.

Изъ многочисленныхъ работъ, предпринятыхъ съ цѣлью опредѣленія пайныхъ вѣсовъ различныхъ элементовъ, упомянемъ здѣсь только немногія. Однако, сперва пояснимъ на примѣрахъ важнѣйшіе изъ примѣняемыхъ при этомъ методовъ.

Если для кислорода принять $O=16$, то пайный вѣсъ водорода будетъ приблизительно равенъ 1. Первое болѣе или менѣе точное опредѣленіе этого числа было сдѣлано въ 1819 г. Верцелиусомъ и Дюлонгомъ, и съ тѣхъ поръ ихъ методомъ пользовались почти всѣ другіе изслѣдователи. Методъ этотъ состоитъ въ томъ, что по возможности чистый и сухой газообразный водородъ пропускается черезъ накаленную окись мѣди. При этомъ водородъ отнимаетъ у окиси мѣди кислородъ и, соединяясь съ нимъ, образуетъ воду; послѣдняя собирается въ приспособленные для этой цѣли приборы. Послѣдніе слѣды водяного пара должны быть улавливаемы помощью воду-отымающихъ веществъ, сѣрной кислоты или фосфорнаго ангидрида. Изъ трехъ опытовъ названными изслѣдователями было получено 30,519 г. воды. Окись мѣди завѣшивалась до и послѣ опытовъ и потеряла въ вѣсъ 27,129 г. Число это представляетъ вѣсъ кислорода, содержащагося въ водѣ; на долю водорода приходится $30,519 - 27,129 = 3,390$ г. Замѣтимъ, что въ водѣ приходится на одинъ пайный вѣсъ кислорода 2 пайныхъ вѣса водорода; если пай кислорода=16, то, обозначивъ пайный вѣсъ водорода черезъ $[H]$, получаемъ пропорцію:

$$16 : 2 [H] = 27,129 : 3,390.$$

$$\text{или } [H] = \frac{16 \times 3,390}{2 \times 27,129} = 0,9997.$$

Подобные же опыты съ тѣми же результатами производились позже Дюма, а также Маршаномъ и Эрманномъ. Всѣ эти изслѣдователи на основаніи своихъ измѣреній вывели заключеніе, что отношеніе $H : O$ равно 1 : 16,00.

Но когда Стась заявилъ (1860), что, на основаніи своихъ еще неопубликованныхъ измѣреній, онъ долженъ признать эту величину слишкомъ большой, Л. Мейеръ перечислилъ заново данныя прежнихъ изслѣдованій, при чемъ оказалось, что величина кислороднаго пая $O=15,96$, если пай водорода принять за единицу. Число это получило дальнѣйшее подтвержденіе, когда Реньо опредѣлилъ, правда не совсѣмъ вѣрно, плотность обихъ газовъ. Мы увидимъ ниже, что, зная плотности газовъ, легко вычислить ихъ пайные вѣса.

На основаніи этого пайный вѣсъ кислорода стали принимать равнымъ 15,96, между тѣмъ какъ, съ другой стороны, указывалось на неточность этого числа и предлагалось выражать пайные вѣса, принявъ пай кислорода произвольно равнымъ 16,00. Чтобы прекратить разногласіе и окончательно установить эту важную константу, съ 1887 г. были предприняты многочисленныя новыя опредѣленія, въ которыхъ примѣнялись весьма разнообразныя способы изслѣдованія. Кукъ и Рихардсъ измѣнили методъ Верцелиуса въ томъ смыслѣ, что завѣшивали водородъ и воду. Подобнымъ же образомъ поступалъ Кейзеръ (1888 и 1889); онъ завѣшивалъ водородъ въ видѣ водородистаго палладія. Релей (Rayleigh, 1899) завѣшивалъ оба газа въ свободномъ состояніи и опредѣлялъ ихъ вѣсовое отношеніе, заставляя ихъ соединяться между собой отдѣльными порціями въ эвдиометръ; при вычисленіи результатовъ онъ пользовался также опредѣленнымъ Скоттомъ объемнымъ отношеніемъ, въ которомъ газы эти соединяются между собой. Нойесъ (Noyes, 1888) впускалъ водородъ въ шаръ, изъ кото-

раго былъ выкачанъ воздухъ и въ которомъ находилась окись мѣди, и опредѣлять природу въ вѣсѣ, равный вѣсу водорода; затѣмъ онъ удалялъ образовавшуюся воду и, вавѣшивая снова шаръ, опредѣлялъ ея вѣсѣ. Дитмаръ и Хендерсонъ (1890) повторили опыты Верцеліуса, принявъ въ соображеніе найденныя за это время источники ошибокъ; точно также поступалъ Ледюкъ (Leduc, 1892). Морлей (Morley) вавѣшивалъ оба газа въ отдѣльности (водородъ въ палладіи) и затѣмъ образовавшуюся воду (1885). Точно также онъ опредѣлялъ въ одной изъ своихъ превосходныхъ работъ плотность и объемное отношеніе этихъ газовъ. Томсенъ опредѣлялъ отношеніе, въ которомъ соединяются между собою амміакъ и хлористый водородъ, и вычислялъ пайный вѣсѣ водорода, пользуясь пайными вѣсами хлора и азота, данными Стасомъ въ отношеніи къ кислороду (1894). Въ цѣломъ рядѣ другихъ опытовъ онъ опредѣлялъ съ одной стороны, вѣсѣ водорода, полученнаго при дѣйствіи алюминія на ѣдкое кали, а съ другой стороны, сжигалъ этотъ водородъ и вавѣшивалъ полученную воду (1895). Если принимать $O=16$, то для водорода были найдены слѣдующіе вѣса: Кукъ и Рихардсъ нашли 1,0069, Кейзеръ 1,0031, позже 1,0076, Релей 1,0072, Нойесъ 1,0065, Дитмаръ и Хендерсонъ 1,0087, Ледюкъ 1,0059, Томсенъ 1,000 и 1,0082. Наиболѣе надежнымъ изъ всѣхъ опредѣленій слѣдуетъ считать опредѣленіе Морлея, по которому $H=1,00762$. Впредь мы и будемъ пользоваться этимъ числомъ; въ большинствѣ случаевъ его можно округлить въ $H=1,01$.

Хорошій примѣръ нѣсколько болѣе сложнаго метода опредѣленія пайныхъ вѣсовъ представляетъ данный также Верцеліусомъ способъ опредѣленія пайныхъ вѣсовъ хлора, калия и серебра, въ той его формѣ, въ которой онъ былъ примѣненъ впоследствии многими другими изслѣдователями и, между прочимъ, Мариньякомъ и Стасомъ.

Прежде всего хлорновато-кислый калий, $KClO_3$, разлагаютъ накаливаніемъ согласно формулѣ $KClO_3 = KCl + 3O$. При одномъ изъ такихъ опытовъ Стасъ, на примѣръ, взялъ 127,2125 г. хлорновато-кислаго калия (бертолетовой соли) и въ остаткѣ получилъ 77,4023 г. хлористаго калия, слѣдовательно, при реакціи выдѣлилось 49,8102 г. кислорода. Такъ какъ въ хлорновато-кисломъ калии заключается три атома кислорода, то, обозначая черезъ $[KCl]$ пайный вѣсѣ хлористаго калия, можно составить пропорцію:

$$\begin{aligned} 3 \times 16 : [KCl] &= 49,8102 : 77,4023 \\ [KCl] &= 74,59. \end{aligned}$$

Отсюда находимъ для пайнаго вѣса хлористаго калия число 74,59; слѣдовательно, въ суммѣ пайные вѣса хлора и калия даютъ 74,59.

Для опредѣленія пайныхъ вѣсовъ этихъ элементовъ въ отдѣльности прежде всего съ помощью уже извѣстнаго пайнаго вѣса хлористаго калия находятъ пайный вѣсѣ хлористаго серебра. Для этого отвѣшенное количество хлористаго калия осаждается избыткомъ раствора серебра, и осадокъ хлористаго серебра промывается и вавѣшивается. Этимъ способомъ Мариньякъ получилъ (1846) изъ 14,427 г. хлористаго калия 27,733 г. хлористаго серебра, пайный вѣсѣ котораго согласно пропорціи:

$$\begin{aligned} 74,590 : [AgCl] &= 14,427 : 27,732 \\ [AgCl] &= 143,37, \end{aligned}$$

равняется 143,37.

Наконецъ, для опредѣленія хлора и серебра въ хлористомъ серебрѣ, отвѣшенное количество серебра превращается въ хлористое серебро, которое также вавѣшивается; можно также серебро нагрѣвать въ струѣ хлора, сжигая его въ хлористое серебро, или же растворить въ азотной кислотѣ и, превративъ его такимъ образомъ въ азотно-кислое серебро, осадить затѣмъ соляной кислотой, хлористымъ аммоніемъ или какимъ-нибудь другимъ подходящимъ хлористымъ соединеніемъ. Во всѣхъ этихъ случаяхъ, независимо отъ примѣннаго метода, получается всегда одно и то же соотношеніе между серебромъ и хло-

ристымъ серебромъ. Изъ многочисленныхъ опредѣленій этого рода привожу опытъ Стаса, при которомъ 101,519 г. серебра, стора вь струѣ хлора, дали 134,861 г. хлористаго серебра. Такъ какъ пайный вѣсъ послѣдняго былъ найденъ равнымъ 143,37, то пайный вѣсъ серебра $[Ag]$ получимъ изъ пропорціи:

$$\begin{aligned} 143,37 : [Ag] &= 134,861 : 101,519 \\ [Ag] &= 107,93. \end{aligned}$$

Итакъ, пайный вѣсъ серебра $[Ag] = 107,93$. А такъ какъ пайный вѣсъ $[AgCl] = 143,37$, то пайный вѣсъ хлора долженъ равняться $143,37 - 107,93 = 35,44$. Если теперь эту величину, $[Cl] = 35,44$, мы вычтемъ изъ опредѣленнаго въ первомъ опытѣ числа $[KCl] = 74,59$, то получимъ пайный вѣсъ калия $[K] = 39,15$.

Наиболѣе точныя и удачныя изслѣдованія этого рода были проаведены Стасомъ (1860—65); они обнимають элементы: серебро, хлоръ, бромъ, іодъ, калий, натрій, литій, сѣру, азотъ и свинецъ. При опредѣленіи первыхъ четырехъ веществъ Стасъ измѣнилъ методъ Верцеліуса въ томъ отношеніи, что вмѣсто хлорноватокислаго калия бралъ для разложенія хлорноватокислое серебро, $AgClO_3$. Такимъ образомъ, онъ непосредственно получалъ пайный вѣсъ хлористаго серебра; затѣмъ, опредѣляя отношеніе между хлоромъ и серебромъ, онъ получилъ пайные вѣса обоихъ элементовъ. Тѣ же опыты были повторены съ бромноватокислымъ и іодноватокислымъ серебромъ; опредѣливъ соотношеніе элементовъ въ бромистомъ и іодистомъ серебрѣ, Стасъ получилъ числа для брома и іода, а также два новыхъ, совершенно независимыхъ числа для серебра. Слѣдуетъ замѣтить, что всѣ эти пайные вѣса серебра, полученные вполне независимо другъ отъ друга изъ анализа совершенно различныхъ веществъ, превосходно согласуются между собою. Это служить однимъ изъ наиболѣе важныхъ подтвержденій закона пайныхъ вѣсовъ.

При опредѣленіи сѣры Стасъ, съ одной стороны, возстановлялъ сѣрно-кислое серебро, Ag_2SO_4 , водородомъ въ металлическое серебро, а съ другой,—превращалъ серебро, нагрѣвая его съ сѣрой, въ сѣрнистое серебро, Ag_2S . Вычисленіе результатовъ производилось слѣдующимъ образомъ.

150,000 г. серебра, нагрѣтые въ парахъ сѣры, дали 175,2765 г. сѣрнистаго серебра; слѣдовательно, 100 частей серебра соединяются съ 14,851 частями сѣры. Съ другой стороны, изъ 81,023 г. сѣрнокислаго серебра было получено 56,071 г. серебра. Такъ какъ въ сѣрнокисломъ серебрѣ отношеніе между серебромъ и сѣрою совершенно такое, какъ и въ сѣрнистомъ серебрѣ, то изъ этого можно заключить, что въ 81,023 г. сѣрнокислаго серебра, кромѣ 57,071 г. серебра, должно содержаться еще 8,3275 г. сѣры. Остатокъ въ 16,6247 г. составляетъ кислородъ. Такимъ образомъ, вѣсъ четырехъ частей кислорода относится къ вѣсу одного пая сѣры, заключающагося въ сѣрно-кисломъ серебрѣ, какъ 16,6247 : 8,3275; отсюда мы получаемъ пропорцію:

$$\begin{aligned} 4 \times 16 : [S] &= 16,6247 : 8,3275 \\ [S] &= 32,06, \end{aligned}$$

изъ которой пайный вѣсъ сѣры $[S] = 32,06$.

Для опредѣленія трехъ щелочныхъ элементовъ Стасъ воспользовался методомъ титрованія серебромъ. Методъ этотъ, выработанный первоначально Гэ-Люссакомъ для совершенно иной цѣли, былъ примѣненъ для опредѣленія пайныхъ вѣсовъ впервые Пелуэомъ (1845). Если къ раствору какого-нибудь хлорида постепенно прибавлять растворъ серебряной соли известной концентраціи, то легко можно уловить тотъ моментъ, когда весь хлоръ превратится въ хлористое серебро. Моментъ этотъ характеризуется тѣмъ, что прибавленіе слѣдующей капли раствора серебряной соли не производитъ помутненія въ стоящей жидкости. Положимъ, что было отвѣшено, напримѣръ, 10,5249 г. хлористаго натра и на нихъ истрачено такое количество раствора азотновислаго серебра, что въ немъ заключалось 19,4160 г. чистаго серебра. Пайный вѣсъ се-

ребра $[Ag] = 167,94$; поэтому, если пайный вѣсъ хлористаго натра обозначимъ черезъ $[NaCl]$, получимъ пропорцію:

$$\begin{aligned} [NaCl] : 107,94 &= 10,5249 : 19,480. \\ [NaCl] &= 58,50. \end{aligned}$$

Такимъ образомъ, мы находимъ сперва пайный вѣсъ взятаго хлорида; вычитая отсюда пайный вѣсъ хлора, 36,44, получимъ пайный вѣсъ натрія, $Na = 23,06$. Такимъ же способомъ найдемъ пайный вѣсъ $Li = 7,03$.

Для азота Стасъ воспользовался методомъ, принятымъ впервые Пенни (Penry, 1839). Отвѣщенное количество хлористаго калия многократнымъ выпариваніемъ съ азотной кислотой переводилось въ азотнокислый калий. При одномъ такомъ опредѣленіи изъ 48,9274 г. хлористаго калия было получено 66,3675 г. азотнокислаго калия. Пайный вѣсъ хлористаго калия $= 74,59$, и если пайный вѣсъ азотнокислаго калия обозначимъ черезъ $[KNO_3]$, то получимъ для него пропорцію:

$$\begin{aligned} [KNO_3] : 74,59 &= 66,3675 : 48,9274. \\ [KNO_3] &= 101,175. \end{aligned}$$

Составъ азотнокислаго калия выражается формулой KNO_3 ; поэтому изъ полученнаго числа нужно вычесть $K = 39,15$ и $3O = 48,00$, откуда $N = 14,03$. Эти же опыты съ такимъ же успѣхомъ Стасъ повторилъ съ хлористымъ натріемъ и хлористымъ калиемъ.

Другой болѣе простой пріемъ состоитъ въ томъ, что серебро переводится въ азотнокислую соль. Въ одномъ изъ подобныхъ опытовъ 77,2684 г. серебра дали 121,6749 г. азотнокислаго серебра, отсюда получаемъ пропорцію:

$$\begin{aligned} [AgNO_3] : 107,93 &= 121,6749 : 77,2684 \\ [AgNO_3] &= 169,95, \end{aligned}$$

изъ которой пайный вѣсъ азотнокислаго серебра, $AgNO_3 = 169,95$; вычтя изъ этого числа $Ag = 107,93$ и $3O = 48,00$, найдемъ для азота $N = 14,02$.

Только что описанные пріемы могутъ служить образцами различныхъ общихъ методовъ опредѣленія пайныхъ вѣсовъ. Ниже мы укажемъ вкратцѣ для каждаго элемента способы опредѣленія пайныхъ вѣсовъ, принявшіеся въ отдельныхъ случаяхъ, и приведемъ наиболее точныя изъ полученныхъ чиселъ.

1. Азотъ. Для опредѣленія пайнаго вѣса этого элемента принялось весьма много методовъ. Берцеліусъ сперва опредѣлялъ отношеніе между хлористымъ аммоніемъ и хлористымъ серебромъ (1811). Позже онъ принималъ законъ, по которому удѣльные вѣса газообразныхъ элементовъ находятся между собою въ отношеніи ихъ пайныхъ вѣсовъ (см. ниже); онъ взвѣшивалъ вмѣстѣ съ Дюмонгомъ (1820) оксидородъ и азотъ въ газообразномъ состояніи и получалъ число, которое считалъ вѣрнымъ. Тёрнеръ (Toegner, 1833) опредѣлялъ отношеніе между азотнокислымъ серебромъ и хлористымъ серебромъ, между азотнокислымъ и сѣрниокислымъ баріемъ, а также между азотнокислымъ и сѣрниокислымъ свинцомъ. Пенни (1833), получавшій въ высшей степени точныя опредѣленія съ самыми простыми средствами, переводилъ хлорноватокислый калий выпариваніемъ съ азотной кислотой въ азотнокислый калий; точно также онъ поступалъ съ хлористымъ калиемъ, переводя его въ азотнокислый и наоборотъ. Далѣе, онъ вывелъ пайный вѣсъ азота изъ отношенія между серебромъ и азотнокислымъ серебромъ, а также между азотнокислымъ серебромъ и хлористымъ серебромъ. Результаты его почти вполне совпадаютъ съ позднѣйшими данными Стаса, наиболее точными, изъ всѣхъ когда-либо полученныхъ.

Несмотря на все превосходство данныхъ Пенни, они не привлекли на себя вниманія химиковъ; въ употребленіи продолжали оставаться числа Берцеліуса, гораздо менѣе точныя, пола Дюма и Буссенго (Dumas, Boussingault), взвѣсивъ въ газообразномъ состояніи оксидородъ и азотъ, не доказавши ошибочности числа Берцеліуса. Тогда, по почину Берцеліуса, Сваябергъ (1842) сдѣлалъ новое опредѣленіе, основаннаго въ своемъ изслѣдованіи на переводѣ свинца въ азотнокислый свинецъ; однако и это опредѣленіе оказалось не точнѣе предыдущихъ. Хорошія числа получила Пелузь при титрованіи серебра пашатырскимъ (1843), Мариньянъ (1842), переводя серебро въ азотнокислое серебро, и Репло, взвѣшивавшій элементы въ газообразномъ состояніи (1845). Теллершнмъ своими точными знаніями

мы обязаны работамъ Стаса, о которыхъ уже упоминалось выше; онъ далъ въ среднемъ $N = 14,041$.

2. Алюминій. Берцелиусъ (1812), накаливая свръогонный алюминій, получалъ $Al = 27,32$. Числою этимъ, полученнымъ на основаніи единственнаго опыта и при томъ при самомъ началѣ работъ этого рода, химикъ довольствовался болѣе тридцати лѣтъ, пока Тиссъе (Tissier, 1858), а за нимъ и многие другіе не опредѣляли этой важной константы заново. Число, которое считается теперь вѣрнымъ, было опредѣлено Малле (Mallet, 1880); онъ получалъ: при накалываніи кристаллическаго окисида ($2 NH_4 AlS_2 O_8 \cdot 12 H_2 O : Al_2 O_3$) — $Al = 27,12$, при титрованіи бромистаго алюминія растворомъ серебряной соли — $Al = 27,11$, считаясь въ водорода, вытѣсненнаго отвѣшеннымъ количествомъ алюминія изъ ѣднаго калія, ($2 Al : 3 H_2 O$) — $Al = 27,05$ и, наконецъ, измѣреніемъ водорода, выдѣлявшагося при той же реакціи, — $Al = 27,04$. Наиболѣе близкимъ къ истинѣ слѣдуетъ считать $Al = 27,08$.

3. Аргонъ. Этотъ замѣчательный элементъ, заключающійся въ воздухѣ, не даетъ никакихъ соединеній; поэтому его вѣроятный пайный вѣсъ приходится опредѣлять на основаніи плотности газа. Рамсей и Релей (Ramsay, Rayleigh, 1895), впервые открывшіе этотъ газъ, принимали $Ar = 39,88$; позднѣйшія, болѣе точныя опредѣленія, произведенныя съ тщателью очищеннымъ матеріаломъ, окончательно установили $Ar = 39,91$.

4. Барій. Пайный вѣсъ барія впервые былъ опредѣленъ Берцелиусомъ (1811); онъ переводилъ углеселый барій въ свръогонный ($BaSO_4 : CO_2$); позднѣе онъ и многие другіе, (Тёрнеръ, 1829, Пелузь, 1845, Мариньякъ, 1848 и 1858, Дюма, 1859) осаждали хлористый барій серебромъ. На ряду съ этими опытами едва ли стоить упоминать другіе, мѣлкіе точные методы, тѣмъ болѣе, что всѣ эти старыя работы отодвигаются теперь на задній планъ, благодаря новымъ изслѣдованіямъ Рихардса (1893), который опредѣляетъ съ большою точностью отношеніе хлористаго и бромистаго барія къ серебру. Изъ этихъ работъ слѣдуетъ: $Ba = 137,43$.

5. Бериллій. Анализировалъ былъ почти одинъ только свръогонный бериллій. На ряду съ старыми неточными изслѣдованіями Берцелиуса (1815 — 1826), Авдѣева (1824), Уирепа (Weeren, 1854), Дебръ (Debrau, 1885), Клатцо (Klatzo, 1869) пѣются прекрасныя изслѣдованія Нильсона и Петерсена (1880); онъ подвергалъ свръогонный бериллій, $BaSO_4 \cdot 4 H_2 O$, анализу въ его простѣйшей формѣ, именно, превращая сульфатъ сильнѣмъ накалываніемъ непосредственно въ окисъ бериллія. Опредѣленія эти были повторены (1891) Брюссомъ и Моратомъ (Krüss, Morath), которые нашли $Be = 9,03$.

6. Боръ. Для опредѣленія пайнаго вѣса этого элемента Берцелиусъ (1824) опредѣлялъ содержаніе воды въ кристаллической бурѣ, откуда получилъ $B = 11,01$. Числою этимъ приходилось довольствоваться до 1892, такъ какъ произведенныя Девиллемъ (1859) за это время анализы бромистаго бора дали мало согласные между собой результаты. Въ послѣднее время были сдѣланы цѣлый рядъ новыхъ опредѣленій. Абрагамъ (Abraham 1892) анализировалъ бромистый боръ, Рамсей и Астовъ (1893) опредѣляли содержаніе воды въ бурѣ и переводили ее въ свръогонный натръ, Рихбахъ (1893) титровалъ бурю алкалиметрическимъ методомъ, пользуясь метилоранжемъ, какъ индикаторомъ. Среднимъ изъ всѣхъ этихъ опредѣленій можно считать $B = 11,0$.

7. Бромъ. Старія опредѣленія пайнаго вѣса брома, сдѣланныя Валаромъ (Valard 1826) и Либихомъ (Liebig, 1826), даютъ самымъ низкимъ числомъ, такъ какъ названные авторы пользовались матеріаломъ, содержащимъ хлоръ. Берцелиусъ получилъ болѣе точную величину; онъ переводилъ бромистое серебро, нагревая его въ струѣ хлора, въ хлористое серебро. Мариньякъ произвелъ съ бромомъ цѣлый рядъ опытовъ: $KBrO_3 : KBr$; $KBr : AgBr$, $Ag : Br = AgBr$, которые совершенно аналогичны описаннымъ выше (стр. 14) опытамъ съ хлоромъ. Всѣ эти опыты приводятъ къ: $Br = 79,96$.

Стасъ возстановлялъ бромистаго серебро въ бромистое и опредѣлялъ отношеніе въ бромистомъ серебръ $Ag : Br$. Несмотря на то, что его опыты отличаются отъ анализовъ Мариньяка болшими масштабомъ и применением значительно болѣе разнообразныхъ средствъ, тѣмъ не мѣнѣе оба ряда изслѣдованій дали одинаковыя результаты. За вѣрное принимается число Стаса, $Br = 79,963$.

8. Ванадій. Съ этимъ металломъ произошла та же ошибка, что и съ ураномъ; ошибка эта впервые была открыта Роско въ 1868 г. Оказалось, что вещество, принимавшееся первоначально за металлъ, было окисью ванадія, $V_2 O_5$. Если принять это во вниманіе и перечислить дѣянія, получившія Берцелиусомъ (1821) при анализѣ ванадіевой кислоты и хлористаго ванадія, то получится довольно точныя числа. Теверешинъ своимъ точнымъ знаніемъ пайнаго вѣса этого элемента мы обязаны тщательному изслѣдованію Роско (1868), который возстановлялъ ванадіевую кислоту въ струѣ водорода въ окисъ, а также титровалъ хлористый ванадій серебромъ. Среднее изъ обоихъ опредѣленій $V = 51,2$.

9. Висмутъ. За пайный вѣсъ этого элемента постоянно принималось невѣрное число. Старинные опыты Лагерхельма (Lagerhjelm 1816) дали слишкомъ большое число; позднее Шнейдеръ (1851) окисленіемъ металла нашелъ вѣрную величину—209; тѣмъ не менее благодаря авторитету Дюма (1859) въ употребленіе вошло невѣрное число, полученное имъ при титрованіи серебромъ. Только въ последнее время это невѣрное число было оставлено, когда Дѣве (1863) окисленіемъ металла и Мариньякъ (1883), переводя окись въ сѣрнистую соль и возстановляя окись въ металлъ въ струѣ водорода, согласно съ опытами Шнейдера, нашелъ меньшее число. Въ концѣ концовъ и это число возбуждало сомнѣніе на основаніи работъ Классена (1890), который превращалъ металлъ въ окись, парывая азотнокислую соль; по Классену $Bi = 209$. Шнейдеръ повторилъ свои опредѣленія и снова получилъ 209. Хотя меньшее число внушаетъ больше довѣрія, тѣмъ не менее мы будемъ пользоваться, пока что, среднимъ изъ этихъ опредѣленій; $Bi = 208,5$.

10. Вольфрамъ. Пайный вѣсъ вольфрама опредѣляется главнымъ образомъ возстановленіемъ трехоксида въ металлъ, такъ же окисленіемъ металла въ ангидридъ. Подобные опыты производились Верделюсомъ (1825), Шнейдеромъ (1850), Боркомъ и Дюма (1859). Изъ тѣхъ же результатовъ пришелъ Роско (1873), анализируя шестихлористый вольфрамъ. Другія опредѣленія, какъ, наприм., анализы метавольфрамокислого барита, произведенный Шейблеромъ (Schreibler 1861), и анализы вольфрамокислого желѣза Зеттнова (Zettnow, 1867), не заслуживаютъ особаго вниманія. Новѣйшія изслѣдованія Ваддела (Waddell, 1886), Пеннингтона (Pennington) и Смита (Smith, 1894), опованные на возстановленія вольфрамоваго ангидрида, привели къ противорѣчивымъ даннымъ, такъ что весьма желательны были бы новыя изслѣдованія; пока же мы будемъ пользоваться средней величиной $W = 184$.

11. Гадолиній. Элементъ этотъ былъ впервые охарактеризованъ Мариньякомъ, который для пайнаго вѣса его далъ число 156,8. Лекюкъ де-Буабодранъ нашелъ 156,3, а Клеве 154,8. Все эти числа, повидному, еще очень неточны.

12. Галлій. Лекюкъ де-Буабодранъ, получившій впервые галлій, опредѣлилъ (1878) пайный его вѣсъ, прокаливая алмазногаллійные квасцы, $NH_4GaS_2O_8 + 12H_2O$, при чемъ въ остаткѣ получалась окись галлія, Ga_2O_3 . Далѣе, онъ превращалъ металлъ въ окись. Въ результатѣ получилось $Ga = 69,9$.

13. Гелій. По свойствамъ своимъ этотъ газообразный элементъ близко подходитъ къ аргону. Рамсей, открывъ этотъ газъ, неоднократно опредѣлялъ его плотность; послѣднія опредѣленія, произведенныя съ точностью до дробныхъ долей процента, даютъ: $He = 3,96$.

14. Германій. Винклеръ (Cl. Winkler), открывшій германій, анализировалъ хлористый германій $GeCl_4$, разлагая его углекислымъ натріемъ и титруя хлоръ растворомъ серебряной соли. На основаніи его данныхъ получаемъ: $Ge = 72,3$.

15. Дидимъ, Празеодимъ и Неодимъ. Относительно этихъ элементовъ можно сдѣлать тѣ же замѣчанія, которые позже будутъ сдѣланы о церіи. Прѣжнія данныя Мариньяка (1849 и 1853), Германа (Hermann, 1861), Чиче (Zschiesche 1869) и Эрка (Erck 1870) колеблется въ широкыхъ предѣлахъ. Числа эти были получены главнымъ образомъ осажденіемъ сѣрной кислоты изъ сѣрнистого дидима съ помощью хлористаго барія; ошибка же ихъ состояла въ томъ, что сѣрнистый дидимъ благодаря адсорціи удерживаетъ въ этихъ условіяхъ значительное количество окиси дидима. Изслѣдованія Клеве (Cleve), Нильсона (Nilson), Петерсена (Pettersen) и Браунера (Brauner), которые переводили сѣрноистый дидимъ сильнымъ прокаливаніемъ въ окись, привели, несмотря на одинаковый методъ, къ мало согласнымъ результатамъ. Въ 1865 году Ауэръ фонъ Вельсбахъ (Auer v. Weltsbach) сообщалъ, что элементъ, называемый дидимомъ, состоитъ изъ двухъ другихъ элементовъ, названныхъ имъ празеодимомъ и неодимомъ. Пайные вѣса ихъ на основаніи предварительныхъ данныхъ, которые впоследствии не были дополнены, слѣдующія: $Pr = 143,6$ и $Nd = 140,8$.

Данныя Вельсбаха долгое время оставались безъ провѣрки; только въ последнее время снова пришлось за пресмотрѣть его числа, благодаря развитію рѣдкихъ земель въ промышленности для газональных лампъ. Полученные при этомъ результаты, хотя и подтвердили существованіе обихъ составныхъ частей дидима, но дали для нихъ совершенно обратные пайные вѣса. На основаніи того, что изслѣдованія Шеле (Schuele), Браунера (Brauner) и Джонса (Jones) привели, независимо другъ отъ друга, къ одинаковымъ результатамъ, можно заключить, что болѣе или менѣе точныя числа въ настоящее время слѣдуетъ считать $Pr = 140,4$ и $Nd = 143,6$.

16. Желѣзо. Для пайнаго вѣса желѣза Верделюсъ первоначально принялъ невѣрное число (1811); на ошибку эту обратилъ вниманіе Штромейеръ (Stromeyer 1826) и Ваккенродеръ (Wackenroder 1844), послѣ чего Верделюсъ предложилъ Свалбергу (Svanberg)

из Нордливу (Nordin 1846) произвели новое исследование, къ которому онъ присоединилъ нѣсколько собственныхъ опредѣленій. Исследования эти, равно какъ работы Эрмманна и Маршана (Erdmann, Marschall, 1844), Момена (Maumelé, 1850) и Риво (Rivot, 1850), привели къ весьма согласнымъ между собою результатамъ; названные авторы обрабатывали чистое металлическое желѣзо азотной кислотой, затѣмъ растворъ выпаривали и прокаливаемъ превращали въ окись желѣза; съ другой стороны, они переводили чистую окись, нагревая ее въ струѣ водорода, въ металлъ. Все эти опредѣленія дали вполне согласные результаты: $Fe = 56,00$.

17. Золото. При опредѣленіи пайнаго вѣса этого металла принимались весьма разнообразныя методы. Прежде всего Берцелиусъ осаждалъ (1813) растворъ золота ртутью и опредѣлялъ такимъ образомъ отношеніе пайныхъ вѣсовъ обоихъ элементовъ. Позднѣе Явалъ (Javal 1821) получалъ изъ анализовъ окиси золота совершенно другія числа. Послѣ этого Берцелиусъ (1845) опредѣлялъ въ нейтральномъ растворѣ хлористаго золота отношеніе между хлоромъ и золотомъ; съ другой стороны, онъ разлагалъ двойную соль хлористаго калия и хлористаго золота, $KAuCl_4$, прокаливая ее въ струѣ водорода, и опредѣлялъ; такимъ образомъ, отношеніе между золотомъ и хлористымъ калиемъ. Леволь (Levol, 1850) шелъ совершенно другимъ путемъ: онъ возстановлялъ растворъ хлористаго золота съ помощью свѣрпситаго ангидрида, $2AuCl_3 + 3SO_2 + 6H_2O = 2Au + 3H_2SO_4 + 6HCl$, и опредѣлялъ отношеніе между золотомъ и свѣрпокислымъ бариемъ, осаждаемымъ изъ раствора дѣйствіемъ хлористаго барія. Въ новѣйшее время Крюссъ (Krüss 1887), Торпе (Thorpe) и Лоръ (Laurie 1887) предприняли новое исследование, применивъ послѣдній методъ Берцелиуса, разложеніе двойной соли золота, и получили въ среднемъ $Au = 197,2$. Исследования Малле (Mallet, 1889), произведенныя восемью различными методами, подтвердили вѣрность этого числа.

18. Индій. Пайный вѣсъ этого элемента опредѣляли Рейхъ (Reich) и Рихтеръ (Richter, 1864), Винклеръ (Winkler, 1867) и Вунзенъ (Wunzen, 1870). При этомъ главнымъ образомъ применялся методъ окисленія металла въ окись. Для пайнаго вѣса найдено $In = 113,7$.

19. Иридій. Въ теченіе пѣтихъ 50 лѣтъ (1828—1878) наука довольствовалась единственнымъ анализомъ двойной соли хлористаго калия и хлористаго иридія, сдѣланнымъ Берцелиусомъ. Въ 1878 г. Зейбертъ (Seubert) произвела весьма тщательную работу по тому же методу; результатомъ этой работы было: $Ir = 193,2$. Жюли (Joly, 1890) нашелъ то же число.

20. Иттербій. Мариньякъ (Marignac) открылъ въ 1872 г. въ веществѣ, считавшемся до тѣхъ поръ окисью erbіа, совершенно безцвѣтную землю, но давшему спектр поглощенія; землю эту Мариньякъ назвалъ окисью иттербія. Вскрѣвъ послѣ этого Деланонтель (Delafontaine) непосредственно нашелъ это же вещество въ алмазитахъ пѣт Амгерста. Нильсонъ (Nilson) съ своей стороны тоже подтверждалъ существованіе новаго элемента. Пайный вѣсъ этого металла $Yb = 173,2$.

21. Иттрий. Этотъ элементъ точно также лишь мало-по-малу удалось отличить и отдѣлить отъ смѣсиковъ, его сопровождающихъ, но до сихъ поръ еще нельзя съ точностью утверждать, что вещество, называемое иттриемъ, дѣйствительно однородно. Деланонтель (Delafontaine) первый работалъ съ бѣды или менѣе чистымъ матеріаломъ (1865); онъ переводилъ окись въ свѣрпокислую соль. Этимъ же методомъ пользовался Валь (Wahr) и Вунзенъ (Wunzen, 1866), Клеве, (Cleve, 1873) и Джонсъ (Jones, 1895). Среднее изъ лучшихъ опредѣленій $Y = 88,7$.

22. Іодъ. Точными свѣдѣніями объ этомъ элементѣ мы обязаны Гъ-Люссалу (Gay-Lussac, 1814), который опредѣлялъ отношеніе, въ которомъ іодъ и цинкъ соединяются между собой. Берцелиусъ (Berzelius, 1828) разлагалъ отщепленное количество іодистаго серебра, нагревая его въ струѣ хлора; при этомъ іодистое серебро дѣйкомъ переходило въ хлористое. Эти же опыты позже были повторены Дюма (Dumas, 1859), при чемъ получены были совершенно тѣ же результаты. Миллонъ (Millon) применилъ методъ, аналогичный тому, которымъ пользовался Берцелиусъ при опредѣленіи хлора, именно: наваливалъ іодоватокислый калий, онъ переводилъ его въ іодистый калий. Мариньякъ (Marignac, 1843) опредѣлялъ отношеніе между іодистымъ калиемъ и серебромъ, а также между серебромъ и іодистымъ серебромъ.

Наконецъ, Ставъ (Stas) анализировалъ іодоватокислое серебро; онъ разлагалъ его нагреваниемъ и собиралъ выделяющійся кислородъ при помощи навальной вѣды. Съ другой стороны, онъ опредѣлялъ отношеніе между іодомъ, серебромъ и іодистымъ серебромъ. На основаніи его исследований, которыя вполне согласны съ исследованиями Мариньяка, получается $J = 126,86$.

23. Кадмій. До 1857 г. за пайный вѣсъ кадмія принимали число, полученное

на основании всего лишь одного опыта Штроемера (Stromeier, 1818), который открыл этот элемент; впоследствии число это оказалось, однако, довольно точным. Из позднейших исследователей Гауеръ (Hauey, 1857) переводилъ сѣрнистый кадмій, прокаливая его въ струѣ сѣроводорода, въ сѣристый; Дюма (1859) титровалъ хлористый кадмій серебромъ; Ленсенъ (Lanssen, 1860) анализировалъ шавелево-кислый кадмій; Хэнгиттонъ (Huntington, 1881) проплавилъ въсовой и объемный анализъ бромистого кадміа, переводя его въ бромистое серебро. Более поздняя работа Пертриджа (Pertridge, 1890) не дала ничего новаго; Морзе (Morse) и Джонсъ (Jones, 1892) определяли отношение между металломъ и кислотою въ азотнокисломъ кадмій, по результаты ихъ тоже сомнительны, такъ какъ трудно достигнуть при накаливании полного разложенія азотнокислаго кадміа. Кроме того они анализировали шавелевокислый кадмій. Лоримъ (Lorimer) и Смитъ (Smith) восстанавливали окисъ электролитическимъ путемъ; Гердинъ (Härdin, 1896) также применялъ электролитическій методъ. Въ результатъ было найдено: $Cd = 112,1$.

24. Кадмій. За исключеніемъ старинныхъ опредѣленій Верцеліуса (1811), который превращалъ металлическій кадмій (отвѣщенный въ видъ азальма) въ хлористый, пайный вѣсъ кадміа опредѣляли обыкновенно въ связи съ пайнымъ вѣсомъ хлора при анализѣ хлорводороднаго кадміа; исследователи, принимавшіе участіе въ этой работѣ, будутъ названы ниже. Въ настоящее время употребляется число Стаса: $K = 39,14$.

25. Кальцій. Несмотря на то, что кальцій встречается на земной поверхности въ наибольшемъ сравнительно съ другими металлами количествѣ, пайный вѣсъ его неизвѣстенъ съ той точностью, которая соответствовала бы важности этой константы. Въ самомъ началѣ своихъ работъ Верцеліусъ (1811) сдѣлалъ одинъ единственный анализъ хлористаго кальція; числомъ, полученнымъ изъ этого опредѣленія химика довольствовались въ теченіе 30 лѣтъ, несмотря на то, что въ довершеніе всего оно заключало въ себѣ еще простую ошибку. Только въ 1842 году Дюма, накаливая до бѣла калаудскій шпатель ($CaCO_3:CaO$), сдѣлалъ нѣсколько новыхъ опредѣленій; вслѣдъ за нимъ Эрмманъ и Маршанъ предприняли цѣлый рядъ исследованийъ (1842 — 1850), пользуясь при этомъ различными методами; въ результатъ имъ удалось поставить единственный безошибочный опытъ для опредѣленія потери въ вѣсъ углекислаго кальція при накаливании. Она вышла: $Ca = 40,0$.

Число это, однако, не внушаетъ къ себѣ особаго довѣрія. Положеніе дѣла несколько не измѣнилось послѣ цѣлаго ряда исследованийъ Дюма (1859), который титровалъ хлористый кальцій серебромъ; какъ извѣстно, полученіе хлористаго кальція, свободнаго отъ окиса, сопряжено съ большими затрудненіями, и Дюма не доказалъ, что ему удалось ихъ преодолѣть. Во всякомъ случаѣ, пока придется довольствоваться числомъ: $Ca = 40,0$.

26. Кобальтъ. Съ этимъ элементомъ была произведена цѣлая серия работъ, которая, главнымъ образомъ, имѣла цѣлью выяснитъ, дѣлаетъ ли кобальтъ и никкель одинаковые или разные атомные вѣса; тѣмъ не менѣе ни для какого другого элемента не получаютъ столь несходные между собою результаты, несмотря на то, что исследования производились одинаково надежными исследователями. Въ этихъ работахъ принимали участіе: Ротгофъ (Rothoff, 1818), Шнейдеръ (Schneider, 1857), Маршьякъ (Marignac, 1857), Гиббсъ (Gibbs, 1858), Дюма (Dumas, 1858), Руссель (Russek, 1886 и 1869), Соммаруга (Sommaruga, 1866), Винклеръ (Winkler, 1867), Весельскій (Weselski, 1868), Ли (Lee, 1871), Циммерманъ (Zimmermann, 1886), Ремлеръ (Reimler, 1891), Вилклеръ (Winkler, 1893, 1894), Гемпель (Hempel), Тиле (Thiele, 1895), Рихардъ (Richard) и Валстеръ (Waxster, 1898). При этомъ применялись различные методы, а результаты колебались между 58,8 и 60,6. Дѣло еще болѣе осложнилось, когда Крюсъ (1889) сталъ утверждать, что на ряду съ кобальтомъ и никкелемъ существуетъ еще третій металлъ; однако, предположеніе это оказалось ошибочнымъ. Вѣрнымъ слѣдуетъ считать число Рихардса и Валстера, полученное изъ анализа бромистаго кобальта — $Co = 59,0$.

27. Кремній. Пайный вѣсъ этого элемента сталъ извѣстенъ раньше самого элемента. Верцеліусъ (1810), а еще съ большимъ успѣхомъ Штроемеръ (1811), получали желѣзо, богатое кремніемъ, и отвѣщенные количества его подвергали окисленію. Продуктъ окисленія анализировался; вѣдѣмъ опредѣлялось количество желѣза въ исходномъ материалѣ и количество окиса въ продуктѣ окисленія; такимъ путемъ находили отношеніе кремнія къ его ангидриду. Тотъ же Верцеліусъ исследовалъ различные силикаты, естественные и искусственные, а также кремнекислородородный барій, однако, исследования эти не дали удовлетворительныхъ результатовъ. — Только примѣненіе метода титрованія серебромъ оказалось болѣе успѣшнымъ. Послѣ первыхъ опытовъ Пелуза (Pelouze, 1875), этотъ методомъ съ одинаковымъ успѣхомъ пользовались Дюма (1845) и Шилъ (Schiel, 1861).

Въ последнее время Торпе (Thorge) и Юнгъ (Young, 1887) разлагали водой отщепления количества четырехбромистого кремнія и взвѣщивали полученную кремнистую кислоту. Въ результатѣ получено: $Si = 28,4$.

26. Криптопъ. Газъ этотъ, принадлежащій къ типу аргона, былъ найденъ Рамсеємъ (1898) тоже въ атмосферномъ воздухѣ. Относительно его пайнаго вѣса пока нельзя сказать ничего опредѣленнаго.

29. Ксенонъ. Этотъ элементъ тоже принадлежитъ къ химически безразличнымъ газамъ типа аргона; онъ былъ найденъ въ 1898 году Рамсеємъ и Траверсомъ (Travers). Пайный вѣсъ его неизвѣстенъ.

30. Лантанъ. Пайный вѣсъ этого элемента такъ же сомнителенъ, какъ и другихъ рѣдкихъ земель. Поэтому мы не будемъ называть многочисленныхъ исследователей, которые занимались этимъ опредѣленіемъ, тѣмъ болѣе, что все они пользовались однимъ и тѣмъ же методомъ. Наиболее вѣрнымъ слѣдуетъ считать число Клеве (1883): $La = 138,5$.

31. Литій. Для пайнаго вѣса этого элемента различные авторы давали различныя числа. Арведсонъ (Arfvedson, 1818), открывъ литій, опредѣлялъ пайный вѣсъ $Li = 10,3$, Велльбъ за нимъ Вокеленъ нашель (1818 Vanquelin) $Li = 9,2$, Гмелинъ (Gmelin, 1818) — $10,8$, Краповашскій (Kralowaszkij) — $10,6$; Германъ (Hermann, 1829), имитируя тогу, нашель $6,1$, Верцелиусъ (1830) — $6,8$, Гагенъ (Gagen, 1839) — $6,5$, Малль (Mallet, 1857) — $6,95$. Тростъ (Troost), сперва получилъ также невѣрное число, но затѣмъ вывелъ приблизительно точную величину. Затѣмъ вѣрное число было получено Дилемъ (Dichl, 1862); онъ разлагалъ сухой кислотой отщепляя количества углекислаго литія и опредѣлялъ количество углекислоты по потерѣ въ вѣсъ прибора. Стасъ, наконецъ, опредѣлялъ посредствомъ титрованія отношеніе между хлористымъ литіемъ и серебромъ и установилъ этимъ путемъ для литія число, которое пользуются въ настоящее время: $Li = 7,03$.

32. Магній. Большая часть прежнихъ опредѣленій была основана на анализѣ или синтезѣ свѣтлосислаго магнія; типовы опыты: Верцелиуса (1812), Гз-Люссака (1819), Шерера (Scheger, 1846), Свайберга и Норденфельда (Nordenfeldt, 1848), Жакелена (Jacquelin, 1850), Бара (Bahg, 1851). Опредѣленіе послѣднего особенно интересно тѣмъ, что оно было сдѣлано надъ окисью магнія, добытой изъ оливина, который самъ былъ полученъ изъ сибирскаго метеорита. Пайный вѣсъ, какъ и все другія свойства этой небесной окиси магнія вѣдѣны не отличаются отъ свойствъ земной окиси магнія.

Подробное изслѣдованіе Маршана и Шерера (1850) касательно содержанія углекислоты въ естественномъ углекисломъ магніи (франкештайнскій магнезитъ) потеряло свое значеніе послѣ того, какъ Шереръ дѣлать эту работу открылъ въ матеріалѣ, съ которымъ они работали, примѣсь известки. Опыты Дюма (1859) для опредѣленія отношенія между хлористымъ магніемъ и серебромъ доказали лишь нецѣлѣсообразность этого метода, такъ какъ, несмотря на нагреваніе въ струѣ хлористаго водорода, не было возможности получить свободнаго отъ кислорода хлористаго магнія. Только въ последнее время съ помощью стараго метода, синтеза и анализа свѣтлосислаго магнія, Мариньякъ (1883) сдѣлалъ опредѣленія, точность которыхъ вполне соответствуетъ важному значенію искомай константы. Изъ этихъ опредѣленій получалось число, которое оказалось на $1\frac{1}{2}\%$ больше употребившагося до тѣхъ поръ, а иногда еще и теперь круглаго числа $24,0$. Опредѣленія Бёртона (Burton) и Ворсе (Vorse, 1890), въ виду указаннаго въ ихъ источникахъ ошибокъ, сомнительны; напротивъ того, Рихардсъ и Паркеръ (Parker, 1896) дали вѣрные числа, основавъ свои изслѣдованія на опредѣленіи отношенія между хлористымъ магніемъ и серебромъ. Результатъ ихъ вполне согласуется съ данными Мариньяка, и число $23,36$ можно считать вѣрнымъ съ точностью до второго десятичнаго знака.

33. Марганецъ. Прежнія числа для пайнаго вѣса марганца были весьма точны; сравнительно болѣе вѣрныя числа мы встрѣчаемъ впервые у Гауэра (Hauer 1857), который, накалявая свѣтлосислый марганецъ въ струѣ свѣтоводорода, переводилъ его въ свѣтлосислый марганецъ. Методъ этотъ гораздо удобнѣе титрованія серебромъ (Дюма), при которомъ опять таки оказывалось невозможнымъ получить чистый хлористый марганецъ. Рядъ опытовъ, произведенныхъ Шнейдеромъ, который считалъ шведскоислый марганецъ, не далъ удовлетворительныхъ результатовъ. Дюаръ (Deuar) и Скоттъ (1883) анализировали марганцовокислое серебро, $AgMnO_4$, а Мариньякъ и Упрень (Weegen, 1890) переводили закисъ марганца въ свѣтлосислый марганецъ; послѣдній повторилъ также опыты Гауэра (Hauer). Все эти опредѣленія дали числа, вполне согласныя между собою; изъ нихъ: $Mn = 55,0$

34. Молибденъ. Прежнія опредѣленія Верцелиуса (1818) были основаны на превращеніи азотнокислаго свинца въ молибденокислый свинецъ, и дали числа болѣе точныя, чѣмъ опыты Свайберга и Струве (1848), которые, обжигая свѣтлосислый молибденъ, MoS_2 , переводили его въ молибденовый ангидридъ, MoO_3 ; при этомъ наблюдается потеря въ вѣсъ

всего лишь процентов въ 10, такъ что случайныя ошибки опыта оказываютъ огромное влияние на результатъ. Хорошія числа, $Mo = 96$, получилъ Дюма; онъ переводилъ молибденовый ангидридъ, сильно нагревая его въ струѣ водорода, въ металлъ. Анализы хлористаго молибдена Лихти (Lieschi) и Кемпе (Kämpfe 1873) дали ту же величину. Въ повѣйшее время фонъ-дербъ-Пфурдтенъ (v. d. Pfordten 1884), анализируя молибденовокислый аммоній, пришелъ къ тому же результату. Смитъ и Маасъ (Maas 1893) нагревали въ струѣ хлористаго водорода молибденовокислый натрій, при чемъ въ остаткѣ получали хлористый натрій. Зейбертъ (Seubert) и Поллардъ (Pollard) растворяли молибденовый ангидридъ въ водкѣ натрѣ и опредѣляли эквивалентъ аналитическими титрованіемъ; далье, они восстанавливали въ струѣ водорода молибденовый ангидридъ въ металлъ. Средняя величина для $Mo = 96,0$.

35. Мышьякъ. Для опредѣленія этого элемента было сдѣлано не много исследований. Интересный методъ примѣнилъ Верцеліусъ (1818); онъ нагревалъ мышьяковистый ангидридъ, As_2O_3 , съ избыткомъ свръи. Потери въ вѣсѣ, происходящія вследствие улетучиванія свръистаго ангидрида, SO_2 , опредѣляются уравненіемъ: $2As_2O_3 + 9S = 2As_2S_3 + 3SO_2$, изъ котораго получаются всѣ нужныя отношенія. Принятое пылъ число принадлежитъ Пелузу (Pelouze, 1845) и Дюма (Dumas, 1859), которые титровали серебромъ хлористый мышьякъ въ водномъ растворѣ: $As = 75,0$.

36. Мѣдь. Для опредѣленія пайнаго вѣса этого элемента въ большинствѣ случаевъ примѣнялся методъ восстановления отвѣшеннаго количества окиси мѣди нагреваніемъ онъ въ струѣ водорода. Какъ ни простъ этотъ методъ самъ по себѣ, однако въ немъ имѣется источникъ ошибки. Онъ заключается въ томъ, что восстановленная губчатая мѣдь поглощаетъ значительное количество водорода и потому увеличивается въ вѣсѣ. Этотъ методъ пользовался Верцеліусъ (1820), Эрмманъ и Маршанъ (1844), Миллонъ и Коммайе (Commaille, 1864) и Гампе (Hampe 1874); послѣдній опредѣлялъ также посредствомъ электролитическаго осажденія содержаніе мѣди въ безводной стрюнокислой мѣди. Наконцевъ, Бобиньи (Baubigny, 1889) превращалъ стрюнокислую мѣдь прокалываніемъ въ окись.

Совершенно новымъ способомъ опредѣлялъ пекую константу Шоу (Shou 1887). Онъ пропускалъ тотъ же самый гальваническій токъ черезъ два аппарата, изъ которыхъ одинъ осаждалъ мѣдь, а другой серебро, и такимъ образомъ опредѣлялъ, пользуясь закономъ Фарадея, эквивалентный или пайный вѣсъ мѣди. Число, полученное имъ, вполне согласуется съ данными, найденными химическимъ путемъ.

Очень пространныя и тщательныя опредѣленія были сдѣланы Рихардсомъ (1886—1891), который примѣнялъ въ своей работѣ различныя методы. Онъ переводилъ на холоду азотнокислое серебро дѣйствіемъ металлической мѣди въ металлическое серебро, анализировалъ сухую стрюнокислую мѣдь, опредѣлялъ отношенія между мѣдью и серебромъ, а также бромистымъ серебромъ и бромистою мѣдью. Числа его могутъ считаться наиболѣе точными, $Cu = 63,60$.

37. Натрій. (1811). Пайный вѣсъ этого элемента Берцеліусъ (1811) опредѣлялъ такимъ же образомъ, какъ и пайный вѣсъ калия; именно, онъ переводилъ металлъ, отвѣщенный въ видѣ амальгамы, въ хлористый натрій. Почти точное число было найдено Пенки (1839) при восстановленіи хлорноватовислаго натрія въ хлористый натрій. Пелузу (Pelouze, 1845), Дюма (1859) и Стасъ опредѣляли отношеніе между хлористымъ натріемъ и серебромъ. Въ настоящее время мы пользуемся числомъ Стаса, какъ наиболѣе точнымъ, $Na = 23,06$.

38. Неонъ. Газъ этотъ, открытый Рамсеемъ (1898), обладаетъ свойствами, сходными съ аргономъ. Судя по плотности неона, пайный вѣсъ его приблизительно = 20.

39. Никкель. Всѣ изслѣдователи, занимавшіеся пайнымъ вѣсомъ кобальта, опредѣляли также и пайный вѣсъ никкеля, при чемъ получали мало согласныя между собою числа: отъ 58,0 до 59,4. Благодаря отартично легко летучаго углеродистаго никкеля сдѣлалось возможнымъ легко получать свободные отъ кобальта препараты никкеля, такъ какъ кобальтъ не даетъ подобныхъ соединеній съ углеродомъ; съ этихъ поръ пайный вѣсъ никкеля удается опредѣлять съ большою точностью. Лучшія числа получены Рихардсомъ и Кусманномъ (Cushman, 1898) при опредѣленіи отношенія между бромистымъ никкелемъ и серебромъ, $Ni = 58,7$.

40. Ніобій. Изслѣдованіе природы этого элемента сопряжено съ большими затрудненіями, которыя не могъ преодолѣть Розе (Rose), много лѣтъ занимавшійся этимъ элементомъ. Бломстрандъ (Blomstrand) первый нашелъ вѣрныя отношенія; ему же мы обязаны наиболѣе точными опредѣленіями. Анализы нитрохлористаго ніобія дали: $Nb = 94,2$.

41. Олово. Для опредѣленія пайнаго вѣса олова почти исключительно пользовались методомъ окисленія металла въ двуокисъ. Изслѣдованіями этимъ занимались: Берцеліусъ (1812), Мульдербъ (Mulder) и Вландеренъ (Vlandereen, 1849), Вландеренъ (Vlandereen, 1858),

Дюма (1858) и Ванъ-деръ-Платъ (van der Plaats 1885). Съ результатами этихъ авторовъ вполне согласуются два анализа четырехъ-хлористаго олова, сдѣланные Дюма. Въ эти опредѣленія даютъ величину $Sn = 118$; между тѣмъ Бонгартъ (Bongartz) и Классенъ (Classen 1888), пользуясь различными методами, нашли величину, въ единичную большую. Такъ какъ старые результаты безусловно опровергаются названной работой, то лучше взять среднюю величину: $Sn = 118,5$. Весьма желательно было бы новое опредѣленіе.

42. Осмій. До самаго послѣдняго времени пайный вѣсъ этого элемента опредѣлялся по одному единственному анализу двойной соли хлористаго калия и осмія, сдѣланному Берцеліусомъ (1828), согласно которому $Os = 200$. Только въ 1888 г. Зейбертъ сдѣлалъ новое точное опредѣленіе, анализируя двойныя соли хлористаго калия, осмія и аммонія; въ результатѣ онъ получилъ гораздо меньшее число, которое слѣдуетъ считать точнымъ: $Os = 191$.

43. Палладій. До 1889 г. наши суждѣнія о пайномъ вѣсѣ этого элемента опирались почти исключительно на старыя опредѣленія Берцеліуса. Въ 1869 г. Кейзеръ сообщилъ первые результаты своихъ работъ, которые онъ продолжалъ до 1894 г. Между тѣмъ и другіе исследователи занимались рѣшеніемъ этого же вопроса: Вейль (Bailey), Ламбъ (Lamb 1892), Келлеръ и Смитъ (1892), Жоли (Joly) и Лейди (Leidie, 1893). Средняя величина пайнаго вѣса этого элемента пока еще неточна, поэтому мы будемъ довольствоваться крупнымъ числомъ: $Pd = 106$.

44. Платина. Неудача, съ которою Берцеліусу, вопреки большой точности его остальныхъ опредѣленій, пришлось встрѣтиться при опредѣленіи пайныхъ вѣсовъ металловъ платиновой группы, преслѣдовала его и при опредѣленіи самой платины. Его прежніе числа (1813 и 1826), полученные имъ при осажденіи раствора платины серебромъ и при анализахъ двухлористой платины, гораздо болѣе приближаются къ истинѣ, чѣмъ предпочтенныя имъ числа, полученные изъ анализа хлороплативата калия (1828), согласно которымъ $Pt = 197,2$. Въ 1881 году Зейбертъ указалъ значительную ошибку въ этомъ опредѣленіи и, анализируя хлороплативатъ калия и аммонія, опредѣлилъ для платины величину 194,8. Число это вскорѣ было подтверждено Галберштадтомъ (Halberstadt, 1884). Опродѣленіе этихъ отношеній имѣетъ большое значеніе, такъ какъ при анализахъ азотистыхъ органическихъ веществъ часто приходится опредѣлять азотъ въ видѣ хлороплативата аммонія и вычислить его количество по вѣсу платины, остающейся послѣ прокаливанія. До 1881 года анализы, произведенныя по этому методу, заключали ошибку и показывали меньшее содержаніе азота, чѣмъ его было въ дѣйствительности.

45. Родій. Число, полученное Берцеліусомъ (1828) при анализѣ двойной соли хлористаго натрія и родія, повидному, вѣрнѣе числа, найденныхъ имъ при опредѣленіи другихъ платиновыхъ металловъ.

Позднѣйшія опредѣленія Юргенсона (1883), работы котораго носятъ лишь предварительный характеръ, измѣнили это число всего только на одну единицу; согласно послѣднему, $Rh = 103$. Такую же величину нашли Зейбертъ и Коббе (Kobbe, 1890).

46. Ртуть. Пайный вѣсъ этого элемента всегда былъ извѣстенъ болѣе или менѣе точно, такъ какъ еще старые аналиты окисл ртуты Зеештрѣма дали весьма точныя числа. Позже при опредѣленіяхъ применялись различныя методы. Тёрнеръ анализировалъ, кромѣ окисл ртуты, еще хлорную ртуть и нитрохаль, прокаливая ихъ съ извѣстью; Эррманъ и Маршанъ восстанавливали (1844) окисл ртуты углемъ, а сѣрнистую ртуть металлическою мѣдью; Миллонъ (1846) и Сванбергъ (1848) опять-таки разлагали хлористую ртуть, прокаливая ее съ извѣстью. Гардингъ (1896) применялъ электролитическій методъ. Среднее вѣсѣхъ опредѣленій сводится къ $Hg = 200,3$.

47. Рубидій. Первымъ плодомъ новозобрѣтеннаго спектральнаго анализа было открытіе Вунзеномъ новыхъ щелочныхъ металловъ: рубидія и цезія. Насколько трудно было получать цезій въ чистомъ видѣ, настолько легко отдѣлить рубидій отъ постороннихъ примѣсей; число, полученное для него изъ анализовъ хлористой соли (1862), было подтверждено позднѣйшими опредѣленіями Пиклара (1862) и Годесэруа (1875). Среднее для рубидія: $Rb = 85,4$.

48. Рутеній. Металлъ этотъ открытъ былъ Клаусомъ (Claus); его работамъ мы обязаны всѣми суждѣніями объ этомъ элементѣ. Клаусъ опредѣлилъ пайный вѣсъ его, анализируя двойную соль хлористаго калия и рутенія, K_2RuCl_6 . — $Ru = 103,8$.

Новыя изслѣдованія Жоли (1889) даютъ гораздо меньшую величину: $Ru = 101,7$.

49. Самарій. Металлъ этотъ извѣстенъ, какъ элементъ, еще меньше, чѣмъ другіе рѣдкіе металлы. Клеве (Cleve, 1884) переводилъ окисл въ сѣрноводородный самарій и нашелъ для самарія величину: $Sm = 150$.

50. Свинецъ. Въ исторіи дайныхъ вѣсовъ свинецъ занимаетъ выдающееся мѣсто, такъ какъ это былъ первый элементъ, надъ которымъ Берцеліусъ (1814) проявилъ свое

искусство. Методъ его состоялъ въ обработываніи металлическаго свинца азотной кислотою и прокаливаніи полученнаго азотносвинцоваго свинца; въ остаткѣ получалась окись свинца. Позже (1818) онъ анализировалъ хлористый свинецъ; затемъ (1830) дѣйствиельно водородомъ возстановилъ окись свинца. Тёрнеръ (1833) переводилъ свинецъ и окись свинца въ сѣрнистоокислую соль; Маршьякъ (1858) и Дюма (1859) титровали хлористый свинецъ растворомъ серебра опредѣленной концентраціи. Употребленнымъ числомъ мы обязаны Стасу, который произвелъ два параллельныхъ ряда опытовъ, переводя металлическій свинецъ въ азотноокислый и сѣрнистоокислый. Среднее изъ его опытовъ: $Pb = 206,91$.

51. Селенъ. Опредѣленіе пайнаго вѣса селена сопряжено съ большими трудностями. Верделюсъ (1818) призывалъ въ дѣломъ случаѣ совершенно необыкновенный способъ: именно, онъ переводилъ стѣшеннаго количества селена въ четыреххлористый селенъ, $SeCl_4$; число, которое онъ получалъ этимъ путемъ, онъ придавалъ гораздо большее значеніе, чѣмъ величину, полученную изъ анализа селенистаго серебра и селенистоокислаго баріа. Работа Салла (Sass 1847) содержитъ, собственно говоря, перечень опытовъ, которые не привели ни къ какимъ результатамъ. Эрджманъ и Маршалъ (1852) дали только краткое указаніе анализовать селенистой ртути; наконецъ, Дюма повторилъ опыты Верделюса съ четыреххлористымъ селеномъ.

Число, употребляемое въ настоящее время, было получено Эрманномъ и Петтерсономъ (1876); съ одной стороны, они превращали селенъ въ селенистый аллюриды, а съ другой стороны, переводили селенистоокислае серебро въ хлористое. Въ среднемъ $Se = 79,1$.

52. Серебро. Пайный вѣсъ серебра всегда опредѣлялся одновременно съ хлоромъ и калиемъ (стр. 14). Принятое въ настоящее время число слѣдуетъ считать самымъ точнымъ изъ пайныхъ вѣсовъ всѣхъ элементовъ вообще; оно опредѣлено Стасомъ пятью независимыми другъ отъ друга методами. Вотъ ихъ результаты:

- | | |
|---|---------|
| a) анализъ хлорноватокислаго калия и опредѣленіе отношенія $KCl : Ag$ | 107,940 |
| b) анализъ хлорноватокислаго серебра и синтезъ хлористаго серебра | 107,941 |
| c) анализъ бромноватокислаго серебра и синтезъ бромистаго серебра | 107,923 |
| d) анализъ іодноватокислаго серебра и синтезъ іодистаго серебра | 107,837 |
| e) анализъ сѣрнистоокислаго серебра и синтезъ сѣрнистаго серебра | 107,927 |

Средняя величина: $Ag = 107,938$, при чемъ возможна ошибка мене 0,004. Такая точность достигается въ точныхъ наукахъ съ большимъ трудомъ.

53. Скандій. Этотъ элементъ принадлежитъ къ „редкимъ землямъ“, однако химическая индивидуальность его подлежитъ меньшему сомнѣнію, чѣмъ другихъ его спутниковъ, отъ которыхъ онъ отличается своимъ значительно меньшимъ пайнымъ вѣсомъ. Нильсонъ (1880), открывшій этотъ элементъ одновременно съ Клеве, даетъ для пайнаго вѣса число: $Sc = 44,1$; число это было опредѣлено переводеніемъ окиси въ сѣрнистоокислую соль.

54. Стронцій. Первыми свидѣніями объ этомъ элементѣ мы обязаны Штромейеру (1816), который анализировалъ углесодный и хлористый стронцій. Пелузь (1845), Маршьякъ (1858) и Дюма (1859) титровали хлористый стронцій серебромъ. Рихардсъ опредѣлялъ отношеніе между бромистымъ стронціемъ, серебромъ и бромистымъ серебромъ и получалъ число, которое считается вѣрнымъ: $Sr = 87,61$.

55. Сурьма. До 1856 г. пайный вѣсъ этого элемента не былъ извѣстенъ вполне точно. Шпейдеръ, возстановляя водородомъ естественный сурьмяный блескъ изъ Арисберга ($Sb_2S_3 : 2Sb$), получалъ (1856) $Sb = 120,6$. Одновременно съ нимъ Декстеръ, окисляя сурьму дѣйствиельно азотной кислотой въ четырехокись ($2Sb : Sb_2O_4$), получалъ большія числа; они были какъ будто подтверждены Дюма, который титровалъ хлористую сурьму растворомъ серебра, но обширное изслѣдованіе Кука (Cooke, 1880) показало, что число Шпейдера было вѣрно. Ошибка опредѣленій Дюма заключается въ томъ, что столь легко разложимыя соединенія, какъ хлористая сурьма, едва ли могутъ быть получены въ чистомъ видѣ. Малѣйшіе слѣды водяныхъ паровъ образуютъ хлорокись, а хлористый водородъ улетучивается, такъ что окончательно очиститъ перегонной хлористой сурьму никакъ не удастся. Вслѣдствіе этого препаратъ содержитъ хлора меньше, чѣмъ слѣдуетъ, а потому получается слишкомъ большой пайный вѣсъ. Опыты Кука состояли въ синтезѣ сѣрнистой сурьмы ($2Sb : Sb_2S_3$), въ опредѣленіяхъ брома въ бромистой сурьмѣ ($SbBr_3 : AgBr$), титрованіи бромистой сурьмы растворомъ серебра ($SbBr_3 : 3Ag$) и опредѣленіи іода въ іодистой сурьмѣ ($SbI_3 : 3Ag$). Въ среднемъ $Sb = 120,2$.

Вслѣдствіе число это неоднократно подтверждалось. Совершенно новый методъ приимали Дюфеверъ (1881) и Попперъ (1887). Согласно электролитическому закону Фарадея (см. ниже), одинъ и тотъ же токъ, проходя черезъ различныя электроды, осаж-

дасть эквивалентныя количества различныхъ веществъ. Следовательно, если одинъ и тотъ же токъ пропускать последовательно черезъ растворы серебра и сурьмы, то выдѣлившіеся количества этихъ металловъ должны находиться въ отношеніи ихъ эквивалентовъ, т. е. въ отношеніи $Sb : 3Ag$. Этимъ путемъ было найдено $Sb = 120,7$. Опыты Вюгартца (1883), который переводилъ стру сѣрпистой сурьмы въ сѣрпикислый барій, ($2Sb : 3BaSO_4$), дали для сурьмы $Sb = 120,1$. Больше точнымъ среднимъ числомъ надо считать $Sb = 120,3$.

56. Сѣра. Методъ, по которому Верцелиусъ (1811) определялъ въ первый разъ пайный вѣсъ свры, состоялъ въ томъ, что одинаковаго количества свнца следящихся, съ одной стороны, съ кислородомъ, а съ другой—съ сѣрой; во всякомъ случаѣ полученное число не было вполнѣ точно. Позже (1888) тотъ же Верцелиусъ переводилъ свинецъ въ сѣрпикислый свинецъ: эти опыты были повторены Тернеромъ (1833), Эрдманъ и Маршалль анализировавъ (1844) сѣрпистую ртуть, опредѣливъ предварительно пайный вѣсъ ртути изъ анализа ея окиси. Верцелиусъ, не доверившій этому дѣльнямъ, переводилъ (1845) хлористое серебро, нагревая его въ сѣрпорододѣ, въ сѣрпикислое серебро. Струве (1851) разлагалъ сѣрпикислое серебро, нагревая его въ струѣ водорода, при чемъ въ остаткѣ получалось чистое серебро; Дюма, наконецъ, нагревая серебро въ парахъ сѣры, переводилъ его въ сѣрпистое серебро.

Результаты большинства опытовъ дали величину, близкую къ $S = 32,0$. Однако, на основаніи болѣе точныхъ опытовъ Стаса, выходитъ, что истинная величина нѣсколько выше: $S = 32,06$.

57. Таллій. Премаія опредѣленія Лами (1862), основанныя на анализѣ хлористаго и сѣрпикислаго таллія, дали не вполнѣ вѣрную величину пайнаго вѣса металла. Немного лучшіе результаты были получены Вертеромъ (1864), который анализировалъ іодистый таллій, и Гебберлингъ, который повторилъ опытъ Ламу. Со всеми возможными предосторожностями, но, къ сожалѣнію, только по одному методу (переведеніемъ металла въ азотнокислую соль), работалъ Круксъ (1873). На основаніи его работы $Tl = 204,1$. Другое новое изслѣдованіе, сдѣланное Лерьеромъ (Lerierge, 1894) тремя различными методами, подтвердило величину, опредѣленную Круксомъ, такъ что ее можно принять за точную. $Tl = 204,1$.

58. Танталъ. Пайный вѣсъ этого рѣдкаго элемента въ настоящее время еще не вполнѣ точно извѣстенъ. Премаія изслѣдованія Розе, Верцелиуса и Германа дали совершенно неудовлетворительные результаты. Лучшія числа были получены Мариньякомъ изъ анализа двойной сѣрпистой соли калия и тантала (1865): $Ta = 183$.

59. Теллуръ. Верцелиусъ (1813 и 1833) окислялъ теллуръ въ теллуристый ангидридъ. Числа, полученные имъ, были до нѣкоторой степени подтверждены Гауэромъ (1857), который анализировалъ бромистое-теллурпестый калий; Вильсъ (Wills, 1879) сдѣлалъ опредѣленія по обоимъ этимъ методамъ и получалъ тѣ же результаты. Несмотря на это совпаденіе, полученную величину, 128, считали пестрой. Если сравнить ряды:

$P = 31,0$	$As = 75,0$	$Sb = 120,3$
$S = 32,1$	$Se = 79,1$	$Te = 128$
$Cl = 35,45$	$Br = 79,96$	$J = 126,86$

то замѣтимъ три группы элементовъ: $P, As, Sb; S, Se, Te$ и Cl, Br, J , изъ которыхъ въ каждой содержится по три сходныхъ элемента. При этомъ сѣра стоитъ между фторомъ и хлоромъ, селенъ— между мышьякомъ и бромомъ; теллуръ же съ чиломъ 128 не находитъ себѣ мѣста въ третьей группѣ. На основаніи этого Браунеръ (1883) старался найти источникъ ошибки въ премаіхъ измѣреніяхъ и опредѣленіяхъ. Онъ окислялъ теллуръ въ ангидридъ, а также получалъ сѣрпикислую соль, $Te_2O_3 \cdot SO_3$, и нашелъ, что пайный вѣсъ $Te = 125$, въ полномъ соответствіи съ указанной аналогіей. Но послѣдующія изслѣдованія не подтвердили этихъ данныхъ. Гухъ (Goosch) и Гауландъ (Hauland, 1894) окисляли щелочной растворъ теллурпестого ангидрида марганцовокислымъ калиемъ и получили 127,0; Штауденмейеръ восстанавливалъ кристаллическую теллурувую кислоту въ двуокись и получалъ числа между 127,2 и 127,6. Чикагине (Chikagische, 1896) разлагалъ бромистый теллуръ, нагревая его съ серебромъ, и нашелъ 127,6. Такимъ образомъ, пайный вѣсъ теллура нужно считать больше, чѣмъ у іода. Въ среднемъ $Te = 127,8$.

60. Титанъ. Первые опредѣленія были сдѣланы Розе (1823 и 1829), который обжигалъ сѣрпистый титанъ въ ангидридъ и анализировалъ хлористый титанъ. Послѣдній методъ позже былъ примененъ Пьеромъ (1847), Демолла (Demoly, 1849) и Торие (Thore, 1883 и 1885); на основаніи точныхъ опытовъ послѣдняго, которые касались также и бромистаго титана, получена для титана величина $Ti = 48,1$.

61. Торій. Верцелиусъ, открывшій торій, опредѣлилъ его пайный вѣсъ, изъ анализа сѣрпикислой соли. Опыты эти впоследствии были повторены Хиденусомъ (1863), Де-

лафонтономъ (1863), Германомъ (1864) и Клеве, при чемъ вѣдѣніе изслѣдователи обыкновенно переводили сильнымъ прокалываніемъ соль въ окисъ торія. Клеве, кроме того, анализировалъ плавлепонищенный торій. Съ гораздо болѣе чистымъ матеріаломъ работала Нильсонъ сперва одинъ, а затѣмъ вмѣстѣ съ Крюссомъ (1887), анализируя сѣрнистый торій: оба ряда изслѣдованій дали одно и то же число, которое нѣсколько ниже найденнаго прежними изслѣдователями: $T\% = 232,4$.

62. Тулий. Пайный вѣсъ этого пока еще сомнительнаго элемента опредѣленъ Клеве (1880) на основаніи анализа сѣрнистой соли— $T\% = 171$.

63. Углеродъ. При опредѣленіи пайнаго вѣса углерода Берцелиусъ первоначально исходилъ изъ того факта, что объемъ кислорода не увеличивается при переходѣ его въ углекислоту; поэтому пайный вѣсъ кислорода долженъ относиться къ пайному вѣсу углекислоты, какъ удѣльные вѣса этихъ газовъ. Однако, это не вполне вѣрно: объемъ углекислоты нѣсколько меньше объема кислорода, и отсюда возникла неточность, которая позже была исправлена Либихомъ и Регенбахеромъ, Дюма и Стасомъ, Эрманою и Маршаномъ. Найденное этими изслѣдователями число $C = 12,00$, неоднократно подтверждалось. Такъ, Стасъ сжигалъ окисъ углерода; Роско сжигалъ алмазы (капские); такимъ же образомъ были найдены числа Фриделя и Ванъ-деръ-Плаатса (1885), которые сжигали уголь изъ сахара и бумаги и графитъ. Съ большою вѣрностью можно принять $C = 12,00$.

64. Уранъ. До 1840 года пайный вѣсъ урана былъ совершенно неправильно опредѣленъ Араведономъ (1825) и Берцелиусомъ (1825); ошибка состояла въ томъ, что при восстановленіи высшихъ окисловъ водородомъ они принимали за металлическій уранъ полукаційскій при этомъ черный продуктъ, который состоялъ изъ закиси урана UO_2 ; Пелиго (Peligot) показалъ, что вещество это содержитъ кислородъ. Анализировавъ искусственный уранъ, онъ опредѣлилъ довольно точно его пайный вѣсъ. Последующіи изслѣдованія Эбельмана и Вертейма не заслуживаютъ особаго вниманія. Большою тщательностью отличаются работы Циммермана (1882—1886). Методы, примененные при этомъ, сами по себѣ были неудовлетворительны, но благодаря тщательности работы были получены хорошія числа. Цѣлый рядъ опытовъ состоялъ въ восстановленіи окиси урана, U_2O_3 , въ закисъ урана UO_2 парами водора; другія опредѣленія заключались въ превращеніи двойной уксуснокислой соли натрія и урана $UO_2 Na(C_2H_3O_2)_2$ въ кислый урановый натрій— $Na_2U_2O_7$, при помощи обжиганія. Въ среднемъ $U = 239,5$. Слѣдуетъ упомянуть, что уранъ изъ всѣхъ элементовъ имеетъ самый большой пайный вѣсъ.

65. Фосфоръ. Для опредѣленія пайнаго вѣса этого элемента Берцелиусъ применялъ много методовъ, не получивъ при этомъ удовлетворительныхъ результатовъ. Еще болѣе разнообразны методы, а также и числа, полученные Жакееномъ (Jacquelin, 1852). Наиболѣе точныя числа были получены Шрётеромъ (1852), которому мы обязаны открытіемъ краснаго фосфора; онъ сжигалъ отвѣснныя количества краснаго фосфора въ кислородѣ, въ приспособленныхъ для этой цѣли приборахъ, и превращалъ его такимъ образомъ въ пяточный фосфора. Опыты эти были повторены въ послѣднее время Ванъ-деръ-Плаатсомъ (1885) и далъ тѣ же результаты.

Пелузь (1845) и Дюма (1859) титровали треххлористый фосфоръ серебромъ. Въ данномъ случаѣ опять-таки приходится встрѣчаться съ большими затрудненіями при полученіи чистаго, свободнаго отъ хлористаго трихлористаго фосфора, поэтому получаемыя числа всегда выходили слишкомъ большими.

Результаты опытовъ Шрётера приводятъ къ $P = 31,03$.

66. Фторъ. Пайный вѣсъ фтора былъ опредѣленъ задолго до полученія самаго элемента въ чистомъ видѣ. Элементъ этотъ былъ извѣстенъ только, какъ составная часть различныхъ соединений, и о существованіи его заключали на основаніи того факта, что соединенія его отличаются отъ соединеній всѣхъ прочихъ извѣстныхъ элементовъ. Для опредѣленія пайнаго вѣса почти исключительно применяли методъ превращенія етористаго кальция въ сѣрнистый кальцій выпариваніемъ съ сѣрною кислотой: $CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HF$. Подобныя изслѣдованія производилъ Берцелиусъ (1818 и 1824), Луиэ (Louvet, 1849), Дюма (1859), де-Люка (de-Luca, 1862), при чемъ получены не вполне согласныя результаты, такъ какъ очень трудно вполне разложить етористый кальцій сѣрною кислотой. По этой причинѣ нѣкоторые изслѣдователи брали другія соединенія: етористый натрій и етористый свинецъ. Въ среднемъ изъ лучшихъ опытовъ получено: $F = 19,00$. Въ послѣднее время число это было подтверждено совершенно другимъ способомъ. Христенсенъ (1886) разлагалъ кристаллическое соединеніе $(NH_4)MnF_6$ йодистымъ водородомъ $(NH_4)_2MnF_6 + HI = 2NH_4F + MnF_2 + HI + I$, и опредѣлялъ выдѣлившійся іодъ объемно-аналитическимъ путемъ при помощи сѣриоваткостойскаго натрія. Результатъ получился прежній: $F = 19,00$.

67. Хлоръ. Выше уже былъ указанъ (стр. 14) методъ, которымъ пользовался Бер-

деліеу при первоначальномъ, а также при окончательномъ опредѣленіи пайнаго вѣса этого элемента. Число изслѣдователей, потрудившихся надъ этой задачей, начинал съ Берцеліуса и до Стаса, очень велико; точные результаты, кромѣ Пенни, были получены Мариньякомъ (1832—46). Испробованы были и другіе методы, но безъ особаго успѣха. Такъ, Мариньякъ, нагревая окисъ мѣди въ струѣ соляной кислоты, получилъ (1842) невѣрный числа ($CuO + 2HCl = CuCl_2 + H_2O$); также мало довѣрія заслуживаютъ результаты Лорана (Laurent, 1842), полученные изъ анализа одного сложнаго органическаго соединенія. Въ настоящее время точнымъ считается число Стаса, которое немногимъ отличается отъ прежнихъ опредѣленій Мариньяка, Пенни и Берцеліуса. По Стасу $Cl = 35,453$.

68. Хромъ. Элементъ этотъ принадлежитъ къ разряду тѣхъ элементовъ, пайный вѣсъ которыхъ еще не установленъ точно ни одной работой. Берцеліусъ (1818) сдѣлалъ нѣсколько анализовъ хромокислаго свинца и барія, но полученные имъ результаты гораздо дальше отъ истины, чѣмъ какия бы то ни было другія опредѣленія этого аккуратнаго изслѣдователя. Больше или меньше вѣрно величина эта была опредѣлена (1846) Бердиномъ, который переводилъ хромокислосе серебро въ хлористое и въ окисъ хрома. Позднѣйшія работы Моберга (1848), Лефорта (1850), Вильдештейна (1853) и Кесслера (1861), въ которыхъ применялись различныя, болѣею частью мало пригодныя методы, стоятъ выше работъ Берлина. Звертъ (Ziewert, 1861) указалъ, на источникъ ошибки въ работѣ Берлина; дѣло въ томъ, что хлористое серебро растворяется въ кислой жидкости, содержащей окисъ хрома, т. е. въ той жидкости, изъ которой осаждаютъ серебро. Устранивши эту ошибку, онъ вмѣсто числа Берлина 52,5, получилъ меньшее: 52,1. Наконецъ, средняя величина была найдена Бобинья (1884), который сильнымъ нагреваніемъ переводилъ сѣрнокислый хромъ въ окисъ хрома. Раузонъ (Raouzon, 1889) разлагалъ нагреваніемъ двухромокислый аммоній. Майвеле (1891) превращалъ хромокислосе серебро и двойную хромовую соль аммония и серебра въ хлористосе серебро, затѣмъ хромокислый аммоній онъ осаждалъ азотнокислой ртутью и превращалъ нагреваніемъ въ окисъ хлора. Эти новыя опредѣленія даютъ величины меньше прежнихъ. Въ среднемъ $Cr = 52,1$.

69. Цезій. Пайный вѣсъ этого элемента почти исключительно былъ опредѣленъ съ помощью переведенія хлористаго цезія въ хлористосе серебро вѣсовымъ аналитическимъ путемъ. Наиболѣе точные опыты принадлежатъ Годсефруа (1876); они даютъ: $Cs = 132,9$.

70. Церій. Опредѣленіе пайнаго вѣса этого элемента сопряжено съ большими трудностями. Причина этого заключается не въ аналитическихъ методахъ, а въ необыкновенной трудности получить соединенія церія въ чистомъ, свободномъ отъ спутниковъ видѣ. Поэтому, несмотря на тщательныя работы многочисленныхъ изслѣдователей, получались довольно несходныя величины.

Самыя раннія опредѣленія Гизингера (1816) были сдѣланы еще въ то время, когда спутники церія, лантанъ и диимъ, не были еще открыты. Берингеръ первый работалъ надъ болѣе или менѣе чистыми соединеніями церія; онъ анализировалъ хлорцетъ и сѣрнокислыя соли. Слѣдующія изслѣдованія Германна, Раммелсберга, Мариньяка, Иегеля, Вольфа и Бюрнга показали, что въ зависимости отъ происхожденія и отъ метода отдѣленія употребляемыхъ препаратовъ церія получаются весьма различныя пайныя вѣса, отъ 130 до 140. Только въ последнее время Робинсонъ (1884) и Браунеръ (1885), изслѣдовавшіе тщательно обработанный матеріалъ, нашли совершенно независимо другъ отъ друга одинаковыя числа. Методъ состоялъ въ томъ, что сѣрнокислая соль прокаливаніемъ до бѣла переводилась въ окисъ; въ результатѣ было получено $Ce = 140,2$. Однако, это совпаденіе было, кажется, только случайнымъ, такъ какъ Шютценбергеръ (1895) показалъ, что соли церія помощью частичной кристаллизаціи можно раздѣлять на части различнаго состава и различныя пайныя вѣсовъ. Это было подтверждено Браунеромъ, который опредѣлялъ пайныя вѣса различныхъ фракцій. Фактъ этотъ, однако, нуждается въ подтвержденіи, и пока едва ли можно придавать особенное значеніе круглому числу: $Ce = 140$.

71. Цинкъ. Самыя раннія изслѣдованія Берцеліуса (1818) уже были очень близки къ истинѣ. Методъ его состоялъ въ переведеніи металла въ окисъ. Въ 1842 году его число возбуждало недовѣріе, вызванное совершенно неудовлетворительными изслѣдованіями Жакедена; вслѣдъ за этимъ Фавръ, стараясь доказать вѣрность болѣеаго числа, анализировалъ щавелевоцинковый цинкъ, а также растворялъ цинкъ въ слабой сѣррой кислотѣ и образовавшійся водородъ сжигалъ въ воду. Берцеліусъ побуждалъ Эрдыяна (1843) предпринять новыя опыты окисденія, которые болѣе или менѣе подтвердили его прежнія числа. Еще болѣе подходитъ къ величинѣ Берцеліуса числа Мариньяка, недавно найденныя имъ изъ анализа двойной соли хлористаго цинка и калия. Эти же числа получили Бобинья (1883), изъ анализа сѣрнокислаго цинка, валь-деръ-Палатъ (1885), который растворялъ цинкъ въ сѣррой кислотѣ и измѣрялъ выделяющійся водородъ, а также Рамей и Рейнольдъ

(1887), работавшіе по тому же методу. Морзе и Бёртонъ (1888) тоже опредѣляли отношеніе $Zn : ZnO$, но при этомъ былъ упущенъ изъ виду тотъ фактъ, что сильно накаленные окиси, полученные изъ азотнокислыхъ солей, содержатъ кислородъ и азотъ. Гладстонъ и Шибберъ (1889) опредѣляли пайный вѣсъ элейдролитическимъ путемъ. Наконепецъ Рихардсъ и Рожерсъ (1893) и опредѣлили отношеніе между бромистымъ цинкомъ и серебромъ. Работа эта одна изъ наиболее точныхъ, она даетъ: $Zn = 65,40$.

72. Цирконій. Пайный вѣсъ его опредѣляли не много разъ: сперва Верцеліусъ, анализировавъ сѣрноокислую соль, и затѣмъ Мариньякъ (1860) анализировавъ двойную сторичную соль галія и цирконія. Вейбуль (1881) и Вейлей (1869) повторили изслѣдованія Верцеліуса. Вейлей даетъ: $Zr = 90,6$, что мало отличается отъ величины Мариньяка.

73. Эрбій. Относительно этого рѣдкого элемента можно сдѣлать тѣ же замѣчанія, которыя касались церія и дидама. При ближайшемъ знакомствѣ съ этимъ веществомъ, изъ его массы удалось выдѣлать другіе элементы съ весьма сходными свойствами, поэтому въ настоящее время нельзя съ увѣренностью сказать, что вещество, называемое эрбіемъ, дѣйствительно однородно. По послѣднимъ изслѣдованіямъ Клеве (1880) $Zr = 166$.

Въ приведенной здѣсь таблицѣ помѣщены пайные вѣса всѣхъ названныхъ элементовъ, при чемъ пайный вѣсъ кислорода принятъ равнымъ 16.

1. Азотъ $N = 14,041$	39. Неодимъ $Nd = 143,6$
2. Алюминій $Al = 27,1$	40. Неонъ $Ne = 20$
3. Аргонъ $A = 39,91$	41. Никкель $Ni = 58,7$
4. Барій $Ba = 137,43$	42. Ниобій $Nb = 94,2$
5. Бериллій $Be = 9,08$	43. Олово $Sn = 118,5$
6. Боръ $B = 11,00$	44. Осмій $Os = 192$
7. Бромъ $Br = 79,963$	45. Палладій $Pd = 106$
8. Ванадій $Vd = 51,3$	46. Платина $Pt = 194,8$
9. Висмутъ $Bi = 208,5$	47. Празеодимъ $Pr = 140,4$
10. Водородъ $H = 1,007$	48. Родій $Rh = 103$
11. Вольфрамъ $W = 184,0$	49. Ртуть $Hg = 200,3$
12. Гадолиній $Gd = 156$	50. Рубидій $Rb = 85,4$
13. Галлій $Ga = 69,9$	51. Рутеній $Ru = 101,7$
14. Гелій $He = 3,96$	52. Самарій $Sa = 150$
15. Германій $Ge = 72,3$	53. Свинецъ $Pb = 206,91$
16. Желѣзо $Fe = 56,0$	54. Селень $Se = 79,1$
17. Золото $Au = 197,2$	55. Серебро $Ag = 107,988$
18. Индій $In = 113,7$	56. Скандій $Sc = 44,1$
19. Иридій $Ir = 193,2$	57. Стронцій $Sr = 87,61$
20. Итербій $Yb = 173,2$	58. Сурьма $Sb = 120,3$
21. Иттрій $Y = 88,7$	59. Сѣра $S = 32,06$
22. Іодъ $I = 126,86$	60. Таллій $Tl = 204,1$
23. Кадмій $Cd = 112,1$	61. Танталъ $Ta = 183$
24. Калий $K = 39,14$	62. Теллуръ $Te = 127,3$
25. Кальцій $Ca = 40,0$	63. Титанъ $Ti = 48,1$
26. Кислородъ $O = 16,00$	64. Торій $Th = 232,4$
27. Кобальтъ $Co = 59$	65. Тулій $Tu = 171$
28. Кремній $Si = 28,4$	66. Углеродъ $C = 12,00$
29. Криptonъ $Kr > 45$	67. Уранъ $U = 239,4$
30. Ксенонъ $K > 65$	68. Фосфоръ $Ph = 31,03$
31. Лантанъ $La = 138,5$	69. Фторъ $Fl = 19,00$
32. Литій $Li = 7,03$	70. Хлоръ $Cl = 35,453$
33. Магній $Mg = 24,36$	71. Хромъ $Cr = 52,1$
34. Марганецъ $Mn = 55,0$	72. Цезій $Cs = 132,9$
35. Молибденъ $Mo = 96,0$	73. Церій $Ce = 140$
36. Мышьякъ $As = 75,0$	74. Цинкъ $Zn = 65,4$
37. Мѣдь $Cu = 63,6$	75. Цирконій $Zr = 90,6$
38. Натрій $Na = 23,06$	76. Эрбій $Er = 166$

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ.

Отношенія между числовыми величинами пайныхъ вѣсовъ.

Благодаря опредѣленію пайныхъ вѣсовъ элементовъ, накопился огромный числовой матеріалъ, изъ котораго химія пыталась вывести общія заключенія въ двухъ различныхъ направленіяхъ. Начало первому направленію было положено Проутомъ (Proust 1815), а затѣмъ Мейнеке (1817) и основывалось на идеѣ о гипотетическомъ существованіи общаго основнаго вещества или первичной матеріи. За это вещество первоначально приняли водородъ, и отсюда заключили, что пайные вѣса всѣхъ прочихъ элементовъ, разъ они состоятъ изъ водорода, должны быть кратными пайнаго вѣса водорода.

Гипотеза эта нашла широкое распространеніе въ Англіи особенно благодаря Томсону, надателю извѣстнаго въ то время учебника; онъ даже старался подкрѣпить ее опытами, правда далеко неудовлетворительнаго свойства. На континентѣ гипотеза эта не имѣла успѣха, такъ какъ Берцеліусъ, основываясь на своихъ опредѣленіяхъ, указывалъ на ея невѣрность. По почину британскаго общества естествоиспытателей, Тернеръ изслѣдовалъ этотъ вопросъ и подтвердилъ справедливость чиселъ Берцеліуса.

Но въ 1841 году въ пайномъ вѣсѣ углерода была найдена ошибка, и изъ точныхъ опытовъ Дюма и Стаса, оказалось, что пайный вѣсъ углерода относится къ пайному вѣсу водорода, какъ разъ какъ 1: 12; когда затѣмъ Дюма нашелъ, что пайный вѣсъ кислорода въ 16, а азота въ 14 разъ больше водорода, то онъ тотчасъ высказалъ убѣжденіе, что здѣсь мы имѣемъ дѣло съ общимъ закономъ. Въ силу этого, Дюма занялся изслѣдованіемъ этого вопроса и пришелъ къ заключенію, что если и не всѣ пайные вѣса являются кратными дѣлаго пайнаго вѣса водорода, то все же основной единицей всѣхъ ихъ служить половина его величина. Но и эту единицу впоследствии онъ принужденъ былъ уменьшить вдвое, такъ что въ своемъ окончательномъ видѣ идея Дюма сводится къ тому, что пайные вѣса всѣхъ элементовъ являются кратными четвертой части пайнаго вѣса водорода.

Вслѣдствіе этого ограниченія дѣло потеряло большую часть своего интереса, такъ какъ точность опредѣленія пайныхъ вѣсовъ многихъ элементовъ не достигаетъ данной Дюма единицы; такимъ образомъ исключается возможность опытной провѣрки самой гипотезы.

Тотъ же самый вопросъ одновременно былъ поднятъ Стасомъ. По количеству изслѣдованныхъ элементовъ изслѣдователь этотъ уступаетъ Дюма, но зато онъ значительно превосходитъ своего учителя и сотрудника по точности своихъ опредѣленій. Результатомъ его изслѣдованій въ этомъ направленіи было то, что онъ совершенно отвергъ гипотезу Проута; по его мнѣнію, она представляетъ не болѣе, какъ приближеніе къ истинѣ, фактически же почти всѣ пайные вѣса, опредѣленные имъ, уклоняются отъ величинъ, требуемыхъ гипотезой, при чемъ уклоненія эти значительно превышаютъ возможные ошибки опыта.

Несмотря на то, что вопросъ этотъ, казалось, былъ окончательно рѣшенъ этими превосходными работами Стаса, всетаки онъ не разъ подымался снова. Причиной этому служить дѣйствительно существующая близость получаемыхъ числовыхъ величинъ къ кратнымъ пайнаго вѣса водорода, что ясно бросается въ глаза при первомъ взглядѣ на таблицу (стр. 28). Поэтому всегда встрѣчались химики, которые признавали вѣрными только дѣлыми числа. Для объясненія фактически наблюдаемыхъ уклоненій не было высказано до сихъ поръ ни одного сколько-нибудь правдоподобнаго предположенія, главнымъ обра-

зомъ потому, что мы не знаемъ ни одного процесса, при которомъ масса данного вещества претерпѣвала бы измѣненіе. Въ настоящее время ничего другого не остается, какъ принять числа въ томъ видѣ, въ какомъ они получаются изъ опыта, вопросъ же о градиентѣ случайной близости этихъ чиселъ къ кратнымъ водорода приходится оставить пока открытымъ.

На ряду съ этой и до сихъ поръ еще бесплодной гипотезой, въ самомъ началѣ разработки стехиометрическихъ соотношеній высказывались другія воззрѣнія, въ которыхъ этотъ предметъ разсматривался съ другой стороны. Воззрѣнія эти, въ противоположность первымъ, привели къ открытію весьма важнаго закона, къ изложенію котораго мы и перейдемъ теперь.

Еще въ самомъ началѣ научной разработки стехиометрическихъ отношеній Рихтеръ (1798), открывшій массовыя отношенія между кислотами и различными основаніями, ихъ нейтрализующими, пришелъ къ мысли, что константы эти, независимо отъ ихъ общихъ взаимныхъ отношеній, подчинены еще особымъ законамъ. Если числа эти расположить по ихъ величинѣ, то они, по его мнѣнію, слѣдуютъ опредѣленному закону, который онъ въ разное время формулировалъ различнымъ образомъ. Всеобщему признанію этого основного закона пайныхъ чиселъ, открытаго Рихтеромъ, повредило то обстоятельство, что онъ, увлекаясь чересмѣрно своими идеями, почти упустилъ изъ виду самую сущность дѣла. Но все же потомство отдало ему должное, такъ какъ открытая Рихтеромъ закономерность подтвердилась, хотя и не въ той формѣ, въ которой была имъ высказана.

Прежде всего постоянныя числа пайныхъ вѣсовъ, открытыя Рихтеромъ для кислотъ и основаній, а позднѣе и металловъ, получили указанное выше обобщеніе, которое повело за собой открытіе закона пайныхъ вѣсовъ. Вскорѣ послѣ установленія этого закона Деберейнеръ (Dobereiner 1817) указалъ на открытую имъ закономерность въ числовыхъ величинахъ пайныхъ вѣсовъ; онъ показалъ, что пайный вѣсъ стронція (87,6) есть средняя арифметическая изъ пайныхъ вѣсовъ кальція (40,0) и барія (137,4). Если принимать во вниманіе наши точныя числа, приведенныя мною въ скобкахъ, то это не вполнѣ точно, такъ какъ среднее арифметическое 88,7, а не 87,6; тѣмъ не менѣе такое совпаденіе заслуживаетъ нѣкотораго вниманія, тѣмъ болѣе, что подобныя соотношенія неоднократно повторяются. Такихъ *триадъ* было найдено нѣсколько, и позднѣе Ленссенъ (Lepsius, 1875) пытался всѣ элементы разбить такимъ образомъ на триады.

Ближе къ первоначальной идеѣ Рихтера подходит воззрѣніе Петтенкофера (1850); онъ указалъ, что пайные вѣса сходственныхъ элементовъ являются членами арифметической прогрессіи. Идея эта была затѣмъ развита Кремерсомъ, Гладстономъ и особенно Дюма въ различныхъ направленіяхъ.

Наконецъ, наиболѣе плодотворной оказалась идея, впервые высказанная, хотя и не въ совершенной формѣ, Ньюлендсомъ (Newlands, 1864), которому однако такъ и не удалось добиться общаго признанія ея. Ньюлендсъ располагалъ въ ряды не только сходственные по своимъ свойствамъ элементы: вообще всѣ элементы онъ расположилъ по величинѣ ихъ пайныхъ вѣсовъ. При этомъ оказалось, что въ этихъ рядахъ на равныхъ приблизительно расстояніяхъ помѣщаются сходные между собою элементы, такъ что если начать, напримѣръ, съ какого-нибудь элемента, то оказывалось, что восьмой болѣе сходенъ съ первымъ элементомъ, чѣмъ со всѣми другими. Зависимость эту Ньюлендсъ назвалъ закономъ октавъ, однако не могъ развить свою идею во всей ея полнотѣ.

Задача эта была выполнена одновременно двумя изслѣдователями (1869), Л. Мейеромъ и Д. И. Менделѣевымъ. Полученные ими результаты можно выразить въ слѣдующей формѣ: свойства элементовъ суть періодическія функціи ихъ пайныхъ вѣсовъ. Слѣдовательно, если расположить всѣ элементы по величинѣ ихъ пайныхъ вѣсовъ въ одинъ рядъ, то свойства этихъ элементовъ будутъ измѣняться отъ одного члена къ другому, и притомъ та-

кимъ образомъ, что черезъ опредѣленное количество членовъ снова будутъ повторяться прежнія свойства или близкія къ нимъ.

Первоначально развитіе этой мысли натолкнулось на большія трудности. Дѣло въ томъ, что въ то время еще не были выработаны правильные принципы для выбора истинной величины пайныхъ вѣсовъ. Если, напримѣръ, найдено, что углеродъ вступаетъ въ соединеніе съ кислородомъ въ отношеніи 12: 16 и 12: 32, то въ сущности имѣть никакого основанія принимать въ первомъ соединеніи на одинъ пай углерода — одинъ пай кислорода, а во второмъ на одинъ пай углерода — два пая кислорода. Съ такимъ же правомъ можно пайный вѣсъ углерода принять равнымъ 6 и написать указанные соединенія въ видѣ C_2O и CO , или предположить, что $O=24$, и писать формулы CO_2 и CO_4 . Основанія, выработанныя съ теченіемъ времени для правильнаго выбора пайныхъ вѣсовъ, довольно разнообразны и будутъ перечислены ниже въ отдѣльности. Здѣсь мы только упоминаемъ, что въ эпоху, когда Мейеръ и Менделѣевъ развивали свои воззрѣнія, эти основныя принципы хотя и были найдены, но примѣнялись не вполне удачно. Мало того, приходилось прибѣгать къ тому же періодическому закону, чтобы между возможными величинами сдѣлать надлежащій выборъ.

На ряду съ этимъ нужно было преодолѣть и другое затрудненіе, которое заключалось въ фактически неправильномъ опредѣленіи некоторыхъ числовыхъ величинъ. Здѣсь дѣло касалось главнымъ образомъ перемѣщенія двухъ сосѣднихъ элементовъ. Выше были уже указаны случаи, когда это обстоятельство повело къ болѣе точному опредѣленію истинной величины. Наиболѣе энергично и вмѣстѣ съ тѣмъ болѣе удачно дѣйствовать въ этомъ направленіи Д. И. Менделѣевъ.

Въ приведенной ниже таблицѣ элементы расположены по величинѣ пайныхъ вѣсовъ; она составлена по плану Мейера и дополнена соответственно новымъ открытіямъ. Вся таблица распадается на ряды, изъ которыхъ каждый содержитъ по восьми членовъ, при чемъ члены перваго, третьяго, пятаго, седьмого, девятаго и одинадцатаго ряда находятся между собою въ болѣе близкомъ отношеніи, чѣмъ къ членамъ четныхъ рядовъ; то же можно сказать и о членахъ четныхъ рядовъ. Такимъ образомъ, въ вертикальныхъ столбцахъ одинъ подъ другимъ располагаются сходные элементы, на родство которыхъ уже и раньше неоднократно обращалось вниманіе (хотя и не всегда). Это родство нашло себѣ выраженіе въ томъ, что сходные элементы относятъ теперь къ одной „естественной“ семьѣ. Итакъ, члены парныхъ рядовъ, съ одной стороны, и непарныхъ, съ другой, составляютъ наиболѣе родственные между собой элементы; между парными и непарными членами родство это нѣсколько болѣе отдаленно.

Что касается общихъ химическихъ свойствъ, особенно способности давать основанія или кислоты, то сходство элементовъ проявляется здѣсь особенно ясно. При взглядѣ на таблицу, въ первомъ вертикальномъ столбцѣ мы будемъ имѣть химически индифферентныя газы типа аргона; затѣмъ слѣдуютъ рѣзко основныя щелочные металлы, въ слѣдующемъ столбцѣ помещаются тоже сильно щелочные земельные металлы. Затѣмъ слѣдуютъ металлы, окиси которыхъ имѣютъ слабо основныя свойства; потомъ идутъ элементы группы углерода, окислы которой частью носятъ кислотный характеръ; при этомъ кислотныя свойства уменьшаются по мѣрѣ увеличенія пайнаго вѣса. Члены слѣдующаго столбца обладаютъ уже ясно кислотнымъ характеромъ, а члены воюбого ряда съ особенной силой проявляютъ кислотныя свойства.

Поразительная правильность замѣчается въ атомности элементовъ, которая указана въ таблицѣ римскими цифрами. Сперва атомность возрастаетъ отъ 1 до 4; въ слѣдующихъ затѣмъ столбцахъ проявляется двоякаго рода атомность: по отношенію къ хлору, кислороду и т. п. она возрастаетъ съ каждымъ новымъ столбцомъ на единицу, по отношенію къ водороду — она также правильно убываетъ.

Дальнѣйшія закономерности, касательно физическихъ свойствъ элементовъ и ихъ соединеній въ связи съ ихъ положеніемъ въ системѣ будутъ подробнѣе разобраны въ одной изъ слѣдующихъ главъ.

O	I	II	III	IV	V	VI	VII	
<i>He</i> 4	<i>Li</i> 7	<i>Be</i> 9,1	<i>B</i> 11	<i>C</i> 12	<i>N</i> 14	<i>O</i> 16	<i>F</i> 19	—
<i>Ne</i> 20	<i>Na</i> 23	<i>Mg</i> 24,4	<i>Al</i> 27,1	<i>Si</i> 28,4	<i>P</i> 31,0	<i>S</i> 32,1	<i>Cl</i> 35,5	—
<i>Ar</i> 40	<i>K</i> 39,1	<i>Ca</i> 40	<i>Sc</i> 44,1	<i>Ti</i> 48,1	<i>V</i> 51,2	<i>Cr</i> 52,1	<i>Mn</i> 55,0	<i>Fe</i> 56, <i>Ni</i> 58,7 <i>Co</i> 59
<i>Kr</i> > 45	<i>Cu</i> 63,6	<i>Zn</i> 65,4	<i>Ga</i> 70	<i>Ge</i> 72	<i>As</i> 75	<i>Se</i> 79,1	<i>Br</i> 80,0	—
<i>X</i> > 65	<i>Rb</i> 85,4	<i>Sr</i> 87,6	<i>Y</i> 89	<i>Zr</i> 90,6	<i>Nb</i> 94	<i>Mo</i> 96,0	—	<i>Ru</i> 102, <i>Rh</i> 103, <i>Pd</i> 106
—	<i>Ag</i> 107,9	<i>Cd</i> 112	<i>In</i> 114	<i>Sn</i> 118,5	<i>Sb</i> 120	<i>Te</i> 127	<i>I</i> 126,9	—
—	<i>Cs</i> 133	<i>Ba</i> 137,4	<i>La</i> 138 <i>etc.</i>	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	<i>Yb</i> 173	—	<i>Ta</i> 183	<i>W</i> 184	—	<i>Os</i> 191, <i>Ir</i> 193, <i>Pt</i> 195
—	<i>Au</i> 197,2	<i>Hg</i> 200,3	<i>Tl</i> 204,1	<i>Pb</i> 206,9	<i>Bi</i> 208	—	—	—
—	—	—	—	<i>Th</i> 232	—	<i>U</i> 240	—	—

Въ таблицѣ имѣется много незаполненныхъ мѣстъ. Они принадлежатъ еще неоткрытымъ элементамъ. Д. И. Менделѣевъ воспользовался періодическимъ закономъ для того, чтобы предсказать свойства неизвѣстныхъ элементовъ на основаніи свойствъ сосѣднихъ съ ними членовъ таблицы. Такъ, онъ далъ довольно подробное описаніе скандія, галія и германія, которые въ то время, когда онъ писалъ свое сочиненіе, еще не были извѣстны. Большая часть его предсказаній съ открытіемъ этихъ элементовъ оправдалась къ вышему торжеству и Д. И. Менделѣева и науки.

До нѣкоторой степени въ таблицѣ, на правомъ концѣ ея помѣщаются элементы группы желѣза и платины. Элементы эти обнаруживаютъ между собою большое сходство и распадаются на три группы съ близкими между собою пайными вѣсами. Элементы платиновой группы даютъ, кромѣ того, и соединенія совершенно одинаковаго состава. Точно также на лѣвомъ концѣ таблицы располагаются элементы типа аргона, имѣющіе мало общаго съ прочими элементами и образующіе совершенно обособленную группу, которая имѣетъ мало сходства съ остальными, что обыкновенно наблюдается въ элементахъ сосѣднихъ группъ.

Нѣсколько словъ о положеніи теллура. Какъ было уже упомянуто, его пайный вѣсъ оказался больше, чѣмъ это можно было ожидать на основаніи положенія этого элемента въ періодической системѣ; повторныя опредѣленія его пайнаго вѣса (стр. 25) лишь подтвердили справедливость прежнихъ результатовъ. О взаимной перестановкѣ теллура и іода не можетъ быть и рѣчи: этого не допускаетъ естественное средство элементовъ. Остается признать здѣсь «галтическое» противорѣчіе между размѣщеніемъ элементовъ по величинѣ ихъ пайныхъ вѣсовъ и ихъ же расположеніемъ въ группы по естественному ихъ средству.

Этому факту можно дать до нѣкоторой степени слѣдующее объясненіе. Замѣтить, что разности между пайными вѣсами соответственныхъ членовъ таблицы далеко непостоянны, а сравнительно нѣправильно колеблются въ довольно широкихъ предѣлахъ. Если бы мы имѣли здѣсь дело со строго опредѣленной закономерностью, то не только числовые величины пайныхъ вѣсовъ располагались бы въ рядъ, но и разницы между сосѣдними величинами подчинялись бы извѣстной правильности. Можно предположить, что отношенія, выраженные въ періодической системѣ, являются результатомъ многихъ независимыхъ факторовъ, вліяніе которыхъ измѣняетъ результатъ.

Факторы эти, то уменьшающіе, то увеличивающіе величину разности, могутъ также въ нѣкоторыхъ случаяхъ дѣйствовать такъ, что разность принимаетъ обратный знакъ, и порядокъ двухъ сосѣднихъ элементовъ нарушается. Подобный случай, быть можетъ, имѣетъ мѣсто при іодѣ и теллурѣ. Необходимость помѣстить аргонъ между хлоромъ и калиемъ точно также указываетъ на подобнаго рода измѣненіе знака разности.

Къ знаку лѣнтана въ III ряду прибавлено: и т. д., чтобы указать, что сюда слѣдуетъ включать и другія рѣдкія земли: церій, неодимъ и празеодимъ. Тамъ какъ въ таблицѣ имѣется только одно единственное мѣсто, то здѣсь снова наблюдается нарушение системы. Указанные элементы еще болѣе сходны другъ съ другомъ, чѣмъ элементы желѣзной группы; можно подумать, что причины, которыя въ другихъ случаяхъ вызвали образованіе только одного элемента, здѣсь способствовали образованію цѣлаго ряда однородныхъ элементовъ, подобно образованію планетъ группы астероидовъ.

Такимъ образомъ, „періодическая система“ элементовъ далеко еще не совершенна. Въ таблицѣ нѣрѣдко стоятъ удаленно другъ отъ друга элементы, которые непредубѣжденный исследователь счелъ бы за весьма близкіе между собой (напр., мѣдь и ртуть); наоборотъ другіе, повидному, совершенно несходные между собою, какъ, напр., натрій и мѣдь, серебро, золото, стоятъ въ ближайшемъ сосѣдствѣ другъ съ другомъ. Можно надѣяться, что дальнѣйшая разработка предмета устранитъ всѣ эти недоазученія. Такимъ образомъ, „періодическую систему“ слѣдуетъ считать не окончаніемъ, а скорѣе началомъ плодотворнаго ряда идей.

Въ заключеніе этой части сдѣлаемъ еще одно общее замѣчаніе. Изъ того факта, что при химическомъ процессѣ масса реагирующихъ веществъ не измѣняется, можно заключить, что масса химическаго соединенія равна суммѣ массъ его составныхъ частей. Подобныя свойства, которыя не зависятъ отъ химическаго состоянія веществъ и числовая величина которыхъ въ соединеніяхъ выражается суммой числовыхъ величинъ составныхъ частей, мы будемъ называть

впредь аддитивными. Изъ существованія подобныхъ свойствъ заключаютъ, что химическія соединенія содержатъ въ себѣ въ неприкосновенномъ видѣ элементы, изъ которыхъ они образуются, и что при реакціяхъ измѣняется только ихъ расположеніе; поэтому аддитивныя свойства составляютъ основаніе атомистической гипотезы, существуютъ же они, конечно, независимо отъ всякой гипотезы.

КНИГА ВТОРАЯ.

Стехиометрія газообразныхъ веществъ.

ГЛАВА ПЕРВАЯ.

Общія свойства газовъ.

Газообразное состояніе вещества характеризуется способностью равномерно заполнять любой данный объемъ и отсутствіемъ какой-либо опредѣленной формы. Въ этомъ состояніи вещества занимаютъ наибольшій объемъ и подчиняются болѣе простымъ законамъ, чѣмъ въ какомъ бы то ни было другомъ состояніи.

Данная масса газа занимаетъ опредѣленный объемъ v только при опредѣленной температурѣ t и строго опредѣленномъ давленіи p . Такимъ образомъ, мы можемъ вообще положить, что v есть функція p и t , или $v=f(p, t)$, гдѣ $f(p, t)$ означаетъ нѣкоторую функцію отъ p и t . Форму этой функціи мы теперь и постараемся опредѣлить.

Вліяніе давленія выражается въ томъ, что при увеличеніи его объемъ уменьшается и притомъ обратно пропорціонально давленію. Законъ этотъ открытъ Р. Войлемъ (1662) и называется въ настоящее время большею частью его именемъ. Прежде его называли обыкновенно закономъ Маріотта, хотя послѣдній высказалъ его лишь въ 1679 г. Алгебраически законъ этотъ можетъ быть выраженъ такъ:

$$\begin{array}{l} \text{или} \\ v : v' = p : p' \\ vp = v'p' \end{array}$$

гдѣ v объемъ данной массы газа при давленіи p , а v' при давленіи p' , при чемъ температура въ обоихъ случаяхъ одинакова. Такимъ образомъ, при данной температурѣ, произведеніе изъ давленія на объемъ, занимаемый данною массою газа, есть величина постоянная.

Законъ этотъ справедливъ для всѣхъ газовъ, независимо отъ ихъ химической природы: отсюда мы можемъ заключить, что основныя причины его лежатъ внѣ химической природы газовъ.

Вліяніе температуры на объемъ газа точно также не зависитъ отъ химическихъ свойствъ его. Законъ этого вліянія открытъ одновременно Гэ-Люссакомъ и Дальтономъ (1802) и называется обыкновенно закономъ Гэ-Люссака. Согласно этому закону, при равныхъ измѣненіяхъ температуры всѣ газы расширяются въ одинаковой степени.

Если объемъ, занимаемый газомъ при данномъ давленіи и при температурѣ таянія льда, примемъ равнымъ единицѣ, то при нагрѣваніи до точки кипѣнія воды объемъ газа возрастетъ до 1,367. Этотъ температурный промежутокъ раздѣляютъ на 100 равныхъ частей такъ, что каждая изъ нихъ соотвѣтствуетъ

равному приращенію объема (0,00367 долей первоначальнаго объема при 0°), и полученныя такимъ образомъ дѣленія называютъ центезимальными градусами. Точка таянія льда принимается за нуль; градусы кверху отъ него отмѣчаются положительнымъ знакомъ, а книзу—отрицательнымъ. Приращеніе объема при нагрѣваніи на 1 градусъ, по закону Гэ-Люссака, для всѣхъ газовъ одинаково; оно равно 0,00367 или $\frac{1}{273}$ объема, занимаемаго газомъ при 0°. Величина эта называется коэффициентомъ расширенія.

Алгебраически вліяніе температуры на занимаемый газомъ объемъ можетъ быть выражено слѣдующей формулой:

$$v = v_0(1 + \alpha t),$$

гдѣ v объемъ при температурѣ t° , v_0 объемъ при 0°, а α — коэффициентъ расширенія.

Если нагрѣвать газъ, не давая ему расширяться, то давленіе увеличивается. Его можно вычислить, пользуясь закономъ Бойля. Положимъ, что сперва газъ, вслѣдствіе нагрѣванія, расширился отъ объема v_0 до v , а затѣмъ при температурѣ t° снова сжатъ до первоначальнаго объема v_0 ; въ такомъ случаѣ, по закону Бойля, давленія p_0 при 0° и давленіе p при t° должны быть обратно пропорціональны соответственнымъ объемамъ:

$$p_0 : p = v_0 : v \text{ или } pv_0 = p_0v.$$

Сравнивая это уравненіе съ предыдущимъ, получаемъ:

$$p = p_0(1 + \alpha t).$$

Такимъ образомъ, давленіе газа при постоянномъ объемѣ возрастаетъ съ повышеніемъ температуры въ такой же степени, въ какой возрастаетъ объемъ, если нагрѣвать газъ при постоянномъ давленіи. Приращеніе давленія при нагрѣваніи на 1°, или коэффициентъ упругости въ газахъ равенъ коэффициенту расширенія.

Если, наконецъ, одновременно измѣнять и давленіе и объемъ газа, то произведеніе этихъ величинъ при постоянной температурѣ остается неизмѣннымъ; съ перемѣной температуры произведеніе это увеличивается или уменьшается, и измѣненіе это будетъ таково, какъ если бы одинъ изъ множителей оставался постояннымъ, а другой измѣнялся. Этотъ общій случай можетъ быть выраженъ алгебраически слѣдующимъ уравненіемъ:

$$pv = p_0v_0(1 + \alpha t).$$

Всѣ эти соотношенія могутъ быть наглядно представлены помощью метода, которымъ мы неоднократно будемъ пользоваться впоследствии, поэтому мы приведемъ здѣсь его подробное описаніе. Сущность этого приѣма состоитъ въ томъ, что всякая величина, имѣющая числовое значеніе, можетъ быть представлена съ помощью прямой линіи соответствующей длины. Если изображаемыя величины находятся во взаимной зависимости другъ отъ друга, т. е. если одна изъ нихъ является функціей другой, то зависимость эту можно выразить по этому методу слѣдующимъ образомъ.

Нанесемъ одну изъ этихъ величинъ на горизонтальную прямую, начиная отъ какой-нибудь опредѣленной точки O (фиг. 1); мы получимъ, такимъ образомъ, точку, положимъ, 20 . Въ этой точкѣ возстановляемъ перпендикуляръ $20d$, длину котораго дѣлаемъ равной второй изъ двухъ данныхъ величинъ. Въ нашемъ случаѣ $O20$ пусть будетъ, напр., объемъ данной массы газа, а $20d$ соответствующее давленіе. Такимъ образомъ, точка d представляетъ строго опредѣленное состояніе газа; точно также всякая другая точка этой плоскости будетъ соответствовать другому опредѣленному состоянію газа, для котораго давленіе и объемъ опредѣлятся только что указаннымъ способомъ. Такъ, напр., состо-

явіе газа въ точкѣ с характеризуется тѣмъ, что давленіе его выражается длиною 10с, а объемъ 010.

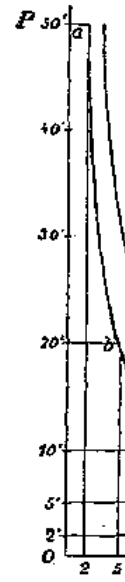
Положимъ, что дана масса газа, которая при 0° и при давленіи 20 ст. ртутнаго столба занимаетъ объемъ 5 снт.; въ такомъ случаѣ константа закона Бойля будетъ равна 100, такъ что $pv = 100$. Для ряда другихъ произвольно взятыхъ объемовъ давленіе будетъ имѣть слѣдующія значенія:

Объемъ:	2	5	10	20	50 снт.
Давленіе:	50	20	10	5	2 "

Если эти пять паръ величинъ нанести указаннымъ образомъ на чертежъ, то получимъ точки *abcde*.

Эти же самыя точки, очевидно, получимъ и въ томъ случаѣ, если нанесемъ давленія на вертикальной оси *OP* вверху, а объемы будемъ откладывать по горизонтальной оси направо.

Если мы представимъ себѣ, что на чертежъ нанесено еще произвольно большее количество другихъ такихъ же парныхъ величинъ, то полученныя точки разбѣсятся между точками *abcde*, образуя сплошную кривую, проходящую черезъ эти точки. Въ частности, кривая, получающаяся изъ закона Бойля, называется прямоугольною гиперболою. Какъ и формула $pv = const.$ она является выраженіемъ закона Бойля, при чемъ преимуществу графическаго метода предъ алгебраическимъ заключаются въ его наглядности.



Кривая *abcde* изображаетъ измѣненія газа при постоянной температурѣ, и потому ее называютъ изотермой газа. Такимъ образомъ, изотермы газа, или линіи постоянныхъ температуръ, суть прямоугольныя гиперболы.

Подобную систему линій называютъ координатной системой. Линіи *OP* и *OV*, пересѣкающіяся въ началѣ *O*, называются осями, а нанесенныя на нихъ отрѣзки—координатами. При этомъ горизонтальный отрѣзокъ называется абсциссой, вертикальный—ординатой. Каждая точка имѣетъ свою ординату и абсциссу, которыя представляютъ ея разстоя-

Фиг. 1.

ніе отъ осей. Положеніе точки, очевидно, вполне определяется величиной ея координатъ.

Если на ряду съ положительными величинами нужно выразить и отрицательныя, то продолжаютъ оси за точку *O* влѣво и внизъ; при этомъ положительныя числа откладываютъ направо и вверху, а отрицательныя налѣво и внизъ. Легко убѣдиться, что этимъ путемъ можно производить съ отрицательными величинами всякія вычисленія.

Произведенія pv представляютъ на нашемъ чертежѣ площади прямоугольниковъ, ограниченныхъ объемами осями и координатами; вершины этихъ прямоугольниковъ лежатъ на кривой. Такимъ образомъ, наша кривая $pv = const$ характеризуется тѣмъ, что всѣ эти прямоугольнички (*O2a50'*; *O5b20'*; *O10c10'*; *O20d5'*; *O50e2'*) имѣютъ одинаковую площадь.

Изотерму для какой-нибудь другой температуры, напр. для 200°, легко получить, если, сообразно закону Рэ-Люссака, увеличить всѣ объемы, соответствующіе даннымъ давленіямъ, въ отношеніи 1 : (1 + αt), слѣдовательно, въ нашемъ примѣрѣ въ отношеніи 1 : 1,734. Отсюда получаемъ таблицу аналогичную предыдущей:

Давленіе	2	5	10	20	50 ст.
Объемъ	86,70	34,68	17,34	8,607	3,468 ст. *

Кривая, изображающая состоянія газа въ этомъ случаѣ, нанесена также на чертежъ. Это точно также прямоугольная гипербола, удовлетворяющая уравненію: $pv = 173,4$; поэтому прямоугольники, ограниченные осями и координатами, здѣсь опять таки имѣютъ одинаковую площадь.

Мы видимъ, что площадь любого прямоугольника первой кривой относится къ площади какого-нибудь прямоугольника второй кривой, какъ $1:(1+at)$; отсюда непосредственно вытекаетъ уравненіе: $pv = pv_0(1+at)$, а это и есть уравненіе газового состоянія въ его общей формѣ.

Это уравненіе позволяетъ вычислить объемъ газа при нормальномъ давленіи и нормальной температурѣ, если данъ объемъ этого газа, определенный при какой-нибудь температурѣ t и какомъ-нибудь давленіи p . Нормальные величины давленія и температуры установлены разъ навсегда съ общаго согласія, при чемъ нормальной температурой принято считать точку таянія льда, а нормальнымъ давленіемъ—давленіе ртутнаго столба въ 76 ст. вышины, что соотвѣтствуетъ 1033 *g* на квадратный сантиметръ ¹⁾. Для приведенія объема газа къ нормальнымъ условіямъ уравненіе обыкновенно пишутъ въ видѣ:

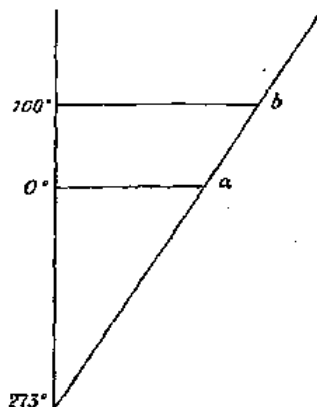
$$v_0 = \frac{pv}{p_0(1+at)}$$

Общее газовое уравненіе $pv = p_0v_0(1+at)$ можно представить въ болѣе простомъ видѣ, если принять во вниманіе слѣдующія соображенія. Представимъ объемы, занимаемые газомъ при постоянномъ давленіи и различныхъ температурахъ, съ помощью линий соотвѣтственной длины, Oa , $100b$, и нанесемъ ихъ величины на перпендикуляры, возстановленные въ различныхъ точкахъ вертикальной прямой. Эта прямая будетъ изображать термометрическую шкалу. Такимъ образомъ мы получимъ прямую ab , которая будетъ указывать величину объема для любой данной температуры. Если эту линію продолжимъ до пересѣченія съ температурной шкалой, то точка пересѣченія этихъ прямыхъ представитъ температуру, при которой объемъ газа равенъ нулю; при этомъ предполагается, что законъ расширенія газовъ вѣренъ и для этихъ низкихъ температуръ. Само собой разумѣется, что мы можемъ начинать счетъ температуры отъ этой новой точки, что весьма удобно, такъ какъ тогда объемъ газа будетъ непосредственно пропорціоналенъ температурѣ. Такимъ образомъ, газовое уравненіе приметъ болѣе простой видъ.

Кромѣ того, этотъ способъ отсчитыванія температуры имѣетъ еще то преимущество, что показанія его совпадаютъ съ показаніями теоретической температурной шкалы, выведенной чисто теоретическимъ путемъ на основаніи соображеній объ общихъ свойствахъ теплоты. Эта теоретическая шкала вовсе не зависитъ отъ термометрическаго вещества, чего нельзя сказать ни о какой другой шкалѣ, даже о термометрѣ, построенномъ на основаніи закона расширенія газовъ. Какъ мы уже сказали, эта теоретическая шкала фактически почти вполне совпадаетъ съ описанной выше.

Чтобы найти точку пересѣченія нашихъ линій, припомнимъ, что объемъ при нагреваніи на каждый градусъ измѣняется на 0,00367, или $\frac{1}{273}$ часть того объема, который занимаетъ газъ при точкѣ таянія льда. Поэтому объемъ газа долженъ исчезнуть, когда температура упадетъ на 273 градуса ниже нуля;

¹⁾ Ртуть въ 13,595 разъ тяжелѣе воды; столбъ ртути въ 1 ст. въ сѣченіи и въ 76 ст. вышины содержитъ 76 ст. ртути и вѣситъ $76 \times 13,595 = 1033$ *g*.



Фиг. 2.

повторяемъ, что при этомъ предполагается, что газъ все время неуклонно слѣдуетъ газовымъ законамъ. Такимъ образомъ, новый счетъ температуры будетъ начинаться съ точки, соответствующей -273°C . Чтобы перейти отъ Цельсія къ этой новой скалѣ, нужно градусы Цельсія увеличить на 273.

Опредѣленная этимъ способомъ температура называется абсолютной; ее обозначаютъ обыкновенно черезъ T , тогда какъ показанія центesimalнаго термометра, гдѣ счетъ ведется отъ точки таянія льда, означается черезъ t . Если желаютъ обозначить, по какому термометру ведется счетъ, то къ центesimalнымъ градусамъ прибавляютъ C , а къ показаніямъ абсолютнаго термометра A .

Къ тому же выводу можно прийти алгебраическимъ путемъ, вставивъ въ газовое уравненіе $pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t)$ величину $\alpha = \frac{1}{273}$, тогда

$$pv = p_0 v_0 (1 + t/273) = p_0 v_0 (273 + t)/273 = \frac{p_0 v_0}{273} T,$$

гдѣ $T = 273 + t$. Если, кромѣ того, постоянную величину $p_0 v_0 / 273$ обозначимъ черезъ r , то газовое уравненіе принимаетъ слѣдующую весьма простую и общую форму:

$$pv = rT.$$

Согласно опредѣленію, константа $r = p_0 v_0 / 273$, слѣдовательно, она пропорціональна количеству взятаго газа. На основаніяхъ, которыя будутъ указаны ниже, оказывается особенно удобнымъ принимать въ расчетъ такія количества различныхъ газовъ, чтобы константа r была одинаковою для всѣхъ газовъ величину. Эту новую абсолютную константу будемъ обозначать черезъ R .

Произведеніе pv , входящее въ газовое уравненіе, представляетъ энергію, или работу. Чтобы въ данныхъ условіяхъ, напр. при атмосферномъ давленіи, развить извѣстную массу газа, необходимо преодолѣть дѣйствіе давленія $-p$; производимая при этомъ работа пропорціональна, съ одной стороны, давленію p , а съ другой стороны занятому газомъ объему v . Чтобы отличить этотъ видъ энергіи отъ другихъ формъ ея, мы станемъ называть ее объемной энергіей. Объемная энергія принадлежитъ къ механическимъ формамъ; это почти единственный видъ механической энергіи, съ которой мы будемъ имѣть дѣло въ этой книгѣ.

Газовое уравненіе $pv = rT$ позволяетъ намъ познакомиться съ одной очень важной особенностью объемной энергіи газовъ. Оно показываетъ, что при данной температурѣ T давленіе, подъ которымъ развивается газъ, не оказываетъ никакого вліянія на потребляемое при этомъ количество объемной энергіи. Въ самомъ дѣлѣ, по мѣрѣ уменьшенія давленія, объемъ соответственно увеличивается, и произведеніе обоихъ множителей, которымъ собственно и измѣряется объемная энергія, остается постояннымъ. Такимъ образомъ, газовый законъ можно выразить въ нѣсколько иной формѣ, которая облегчитъ намъ пониманіе нѣкоторыхъ особенностей газовъ: объемная энергія, потребляемая при развитіи данной массы газа, не зависитъ отъ давленія и пропорціональна абсолютной температурѣ.

Такъ какъ лѣвая часть уравненія $pv = rT$ представляетъ величину энергіи, то отсюда заключаемъ, что и правая часть этого уравненія, rT , также должна выражать вѣ которую энергію. Дѣйствительно, эта величина представляетъ особый видъ энергіи, теплоту. Впоследствии мы вернемся къ этому замѣчанію.

Итакъ, pv есть энергія, а потому она должна измѣряться въ эргахъ (стр. 5). Отсюда можно заключать, что и для давленія должна существовать особая абсолютная единица: единица давленія есть такое давленіе, которое, дѣйствуя на одинъ кубич. сантиметръ объема, производитъ работу, равную одному эргу.

Чтобы перейти отъ этой единицы къ обычному способу измѣренія давленія, вспомнимъ, что атмосферное давленіе соответствуетъ давленію ртутнаго столба въ 76 ст. высоты. Работа, которую нужно совершить для преодоленія этого давленія при увеличеніи объема на одинъ куб. сантим., равна работѣ поднятій ртутнаго столба съ поперечникомъ

въ 1 ст.² и вышнюю въ 76 ст. на высоту 1 ст. Такъ какъ вѣст. одного грамма равенъ 980 (точнѣе 980,53) абсолютнымъ единицамъ и такъ какъ 1 ст. ртути вѣситъ 13,5953 г., то одна атмосфера = $76 \times 980,53 \times 13,5953 = 1013130$, т. е. нѣсколько болѣе милліона абсолютныхъ единицъ давленія.

При этомъ не слѣдуетъ забывать, что сила тяжести мѣняется съ переменной мѣста. Нормальной величиной считается величина тяжести на уровнѣ моря подъ 45° широты; она соответствуетъ тогда 980,53 абсолютнымъ единицамъ. Если желательно атмосферное давленіе выразить въ вѣсовыхъ единицахъ на единицу поверхности, т. е. на квадратный сантиметръ, то и это легко сдѣлать; стоитъ только помнить, что атмосферное давленіе равно давленію ртутнаго столба въ 1 ст.² сѣченія и въ 76 ст. высоты, что соответствуетъ 1033 г. вѣса. Въ виду близости этого числа къ 1000 г, или къ 1 килограмму, въ технич. давленіе одной атмосферы принимается равнымъ давленію 1 килограмма на квадратный сантиметръ. Но для научныхъ цѣлей гораздо удобнѣе указанныя выше абсолютныя единицы. Если приходится округлять число, то гораздо удобнѣе за единицу давленія принять не 76, а 75 ст. ртутнаго столба, такъ какъ эта величина весьма близка соответствуетъ одному милліону абсолютныхъ единицъ давленія при среднихъ условіяхъ.

Газовый законъ $pv = rT$ является закономъ совсѣмъ другого характера сравнительно съ разсмотрѣнными нами раньше стехіометрическими законами. Послѣдніе не допускаютъ никакихъ исключеній; наоборотъ, про газы мы должны сказать, что ни одинъ изъ нихъ не слѣдуетъ вполнѣ строго закону, выражаемому приведенной формулой. Причина этого лежитъ въ свойствахъ тѣхъ величинъ, которыя входятъ въ оба закона. Мы не знаемъ ни одного процесса, при которомъ хоть сколько-нибудь измѣняется масса вещества; наоборотъ, давленіе и температура далеко не единственныя условія, отъ которыхъ зависятъ измѣненія объема газовъ. Химическая природа газа, повидимому, также оказываетъ нѣкоторое вліяніе на объемъ газа. Вліяніе это въ обычныхъ условіяхъ незначительно, но оно проявляется тѣмъ сильнѣе, чѣмъ менѣе объемъ, занимаемый газомъ.

Такимъ образомъ, формула $pv = rT$ представляетъ предѣльный законъ и изображаетъ лишь общія черты измѣненія газа; мелкія же особенности не находятъ себѣ выраженія въ этой формулѣ. Особенности эти проявляются тѣмъ слабѣе, чѣмъ менѣе давленіе и чѣмъ выше температура газа. Тѣмъ не менѣе реальный газъ никогда не слѣдуетъ вполнѣ точно приведенному закону. Воображаемый газъ, который вполнѣ слѣдуетъ этой формулѣ (а также и нѣкоторымъ другимъ аналогичнымъ законамъ), называется идеальнымъ газомъ. Обыкновенно говорятъ, что реальный газъ тѣмъ болѣе приближается къ идеальному, чѣмъ выше температура и чѣмъ менѣе давленіе.

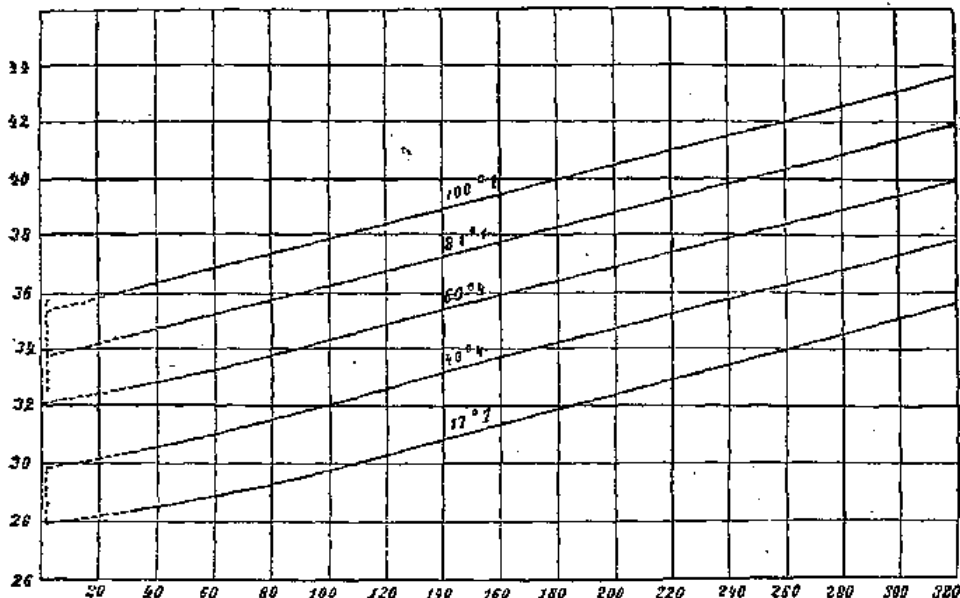
Первыя изслѣдованія въ этой области принадлежатъ Дебре (1825). Впрочемъ, нѣсколько наблюденій было сдѣлано еще раньше самъ Марумомъ и Эрштедомъ. Дебре нашелъ, что вблизи точки перехода въ жидкость газы вообще сжимаются слабѣе, чѣмъ слѣдуетъ по закону Бойля.

Араго и Дюлозъ сжимали въ 1829 году воздухъ до 27 атмосферъ, но не нашли никакихъ отклоненій отъ закона Бойля. Другихъ газовъ они не изслѣдовали. Пулье (Pouillet) сравнивалъ углекислоту, закисъ азота, металъ и этилацѣтъ съ воздухомъ и нашелъ, что все они обнаруживаютъ отклоненія одинаковаго характера. Оказалось, что все эти газы сжимаются слабѣе, чѣмъ слѣдуетъ по закону Бойля; послѣдніе два газа тогда не были еще извѣстны въ жидкомъ состояніи. Обширныя изслѣдованія произвелъ Реньо, который нашелъ, что вообще ни одинъ газъ не слѣдуетъ вполнѣ точно закону Бойля. Кроме уже извѣстныхъ отклоненій, свойственныхъ большинству газовъ, оказалось, что водородъ обнаруживаетъ отклоненія противоположнаго характера; по выраженію Реньо, это „gaz plus que parfait“.

Какъ ни странно казался этотъ фактъ вначалѣ, однако, вскорѣ оказалось, что при достаточно сильномъ давленіи онъ наблюдается рѣшительно во всехъ газахъ, конечно, если только при этомъ давленіи газъ не сгущается въ жидкость. Наттереръ подтвердилъ это обстоятельство при своихъ тщательныхъ попыткахъ сгущенія постоянныхъ газовъ: кислорода, водорода и воздуха. Такимъ образомъ, замѣченное Реньо у водорода отклоненіе отъ закона Бойля свойственно не одному этому газу, но рѣшительно всемъ газамъ, только при различныхъ условіяхъ.

Как ни интересны были опыты Наттерера и как ни заманчиво было дальнейшее исследование этого вопроса, однако, прошло почти 20 лѣтъ прежде, чѣмъ было приступлено къ подробной разработкѣ этой области знанія. Лишь въ 1870 г. Кальете и одновременно съ нимъ Амага приступили къ подобнаго рода исследованиямъ. Особенно подробно разработалъ этотъ вопросъ послѣдній.

Прилагаемые здѣсь чертежи (стр. 40—42) наглядно изображаютъ измѣненія газа при сильномъ давленіи. Въ нихъ на вертикальной оси нанесены произведенія pv , а на горизонтальной давленіе p . Если бы, газы вполне строго слѣдовали закону Бойля, то произведение pv было бы постоянно, и потому измѣненіе состоянія газа выражалось бы прямой линіей, параллельной горизонтальной оси. Мы видимъ, что ни одинъ газъ не слѣдуетъ этому простѣйшему



Фиг. 3. Водородъ.

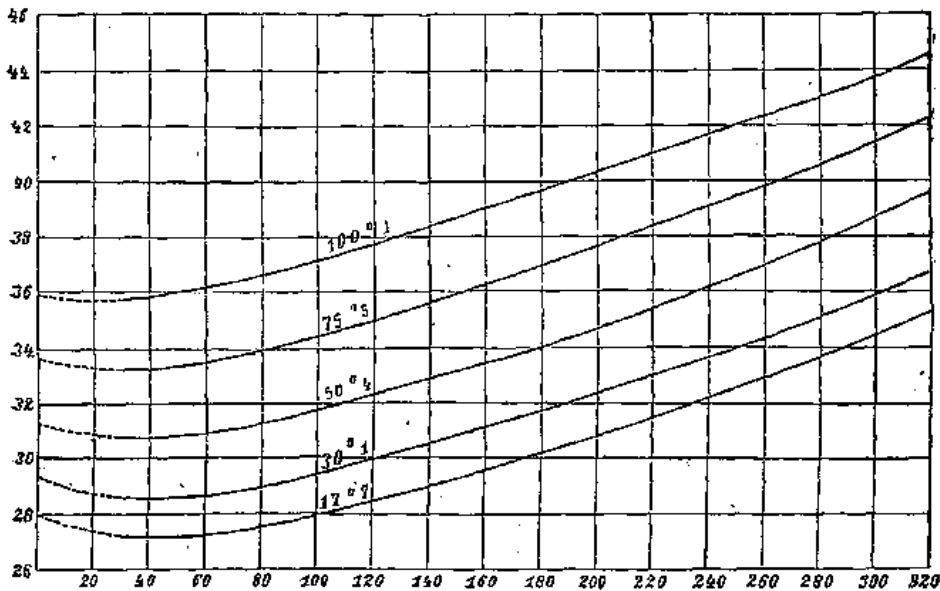
условію. Въ большинствѣ газовъ при слабомъ давленіи произведение pv меньше, чѣмъ слѣдуетъ. Они, слѣдовательно, сжимаются сильнѣе, чѣмъ нужно; при сильныхъ давленіяхъ, наоборотъ, произведение pv у всѣхъ безъ исключенія газовъ больше нормальнаго; слѣдовательно, въ этомъ случаѣ всѣ газы обнаруживаютъ такіа же отклоненія, какъ и водородъ.

Дальнѣйшая важная особенность, встречающаяся во всѣхъ газахъ, исследованныхъ при высокомъ давленіи, состоитъ въ томъ, что выше известнаго давленія произведение pv снова выражается прямой линіей. Такимъ образомъ свойство, которое обнаруживаетъ водородъ при сравнительно низкомъ давленіи, при достаточно сильномъ давленіи, проявляется рѣшительно у всѣхъ газовъ. Это обстоятельство приводитъ насъ къ слѣдующимъ соображеніямъ.

Прямолинейный ходъ линіи pv при измѣненіи давленія p (см. фиг. 3—5) означаетъ, что произведение pv измѣняется пропорціонально давленію, и потому можетъ быть выражено формулой вида: $pv = a + bp$. Сдѣлавъ небольшое преобразование, получаемъ: $p(v-b) = a$. Если сравнить это уравненіе съ обыкновеннымъ газовымъ уравненіемъ, которое для постоянной температуры имѣетъ видъ $pv = a$, то легко видѣть, что сильно сжатые газы отличаются отъ газовъ при слабомъ давленіи лишь тѣмъ, что въ нихъ давленіе обратно пропорціонально не всему объему, а нѣсколько меньшей величинѣ, именно, объему за вычетомъ нѣкоторой постоянной b , независящей отъ давленія. Другими словами, газы

измѣняются при давленіи такъ, какъ если-бы объемъ ихъ состоялъ изъ несжимаемой части b и другой части $(v-b)$, измѣненія которой строго слѣдуютъ газовымъ законамъ до самыхъ высокихъ давленій.

Существованіе несжимаемой части объема, во избѣжаніе противорѣчій, мы должны допустить въ газахъ и при слабомъ давленіи; но въ послѣднемъ случаѣ „несжимаемый объемъ“ составляетъ столь малую долю общаго объема, что не оказываетъ никакого вліянія на результаты нашихъ измѣреній. Такъ, для водорода при 0° и атмосферномъ давленіи несжимаемая часть равна 0,0006. Слѣдовательно, при давленіи въ 16 атмосферъ она составитъ лишь $\frac{1}{100}$ общаго объема газа. Для другихъ газовъ несжимаемая часть объема нѣсколько больше, однако она всегда представляетъ числовую величину того же порядка.



Фиг. 4. Азотъ.

Изъ того факта, что газы при среднихъ давленіяхъ измѣняются нѣсколько иначе, чѣмъ при высокихъ, можно заключить, что кромѣ разобранныхъ нами условий долженъ существовать еще какой-то факторъ, оказывающій вліяніе на измѣненіе объема газа. Довольно плодотворнымъ оказалось допущеніе, что этотъ факторъ есть плотность газа, которая, оказывая въ известныхъ случаяхъ особенно сильное вліяніе, вызываетъ превращеніе газа въ жидкость. Позднѣе мы болѣе подробно разберемъ этотъ вопросъ.

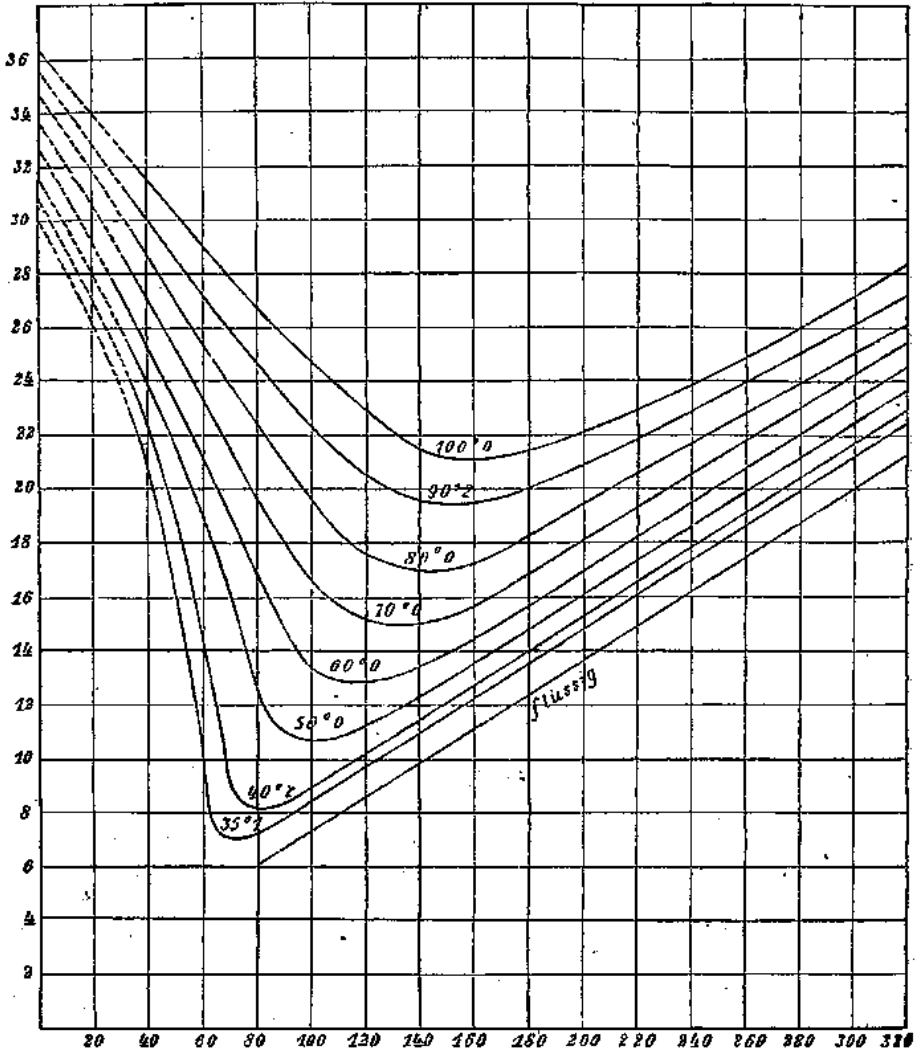
Что касается измѣненій газа при очень слабыхъ давленіяхъ, то въ этой области опытные изслѣдованія не дали вполне согласныхъ между собою результатовъ. По всему вѣроятію, при уменьшеніи давленія всѣ газы все болѣе и болѣе приближаются къ идеальному состоянію, т. е. все ближе и ближе слѣдуютъ закону Бойля. Однако при весьма малыхъ давленіяхъ они, по всему вѣроятію, обнаруживаютъ нѣсколько иныхъ свойства и снова перестаютъ подчиняться простымъ законамъ.

Уклоненіе газовъ отъ простыхъ законовъ наблюдается не только при измѣненіяхъ давленія, но и при измѣненіяхъ температуры. Уже Ге-Люссака и Дальтона нашли для коэффициента расширенія слишкомъ большую величину. Когда Рудбергъ точно установилъ его величину, Магнусъ изслѣдовалъ много газовъ и нашелъ въ нихъ много особенностей. Какъ и въ другихъ случаяхъ, уклоненія оказались тѣмъ больше, чѣмъ больше плотность газа; въ подавляющихъ случаяхъ коэффициентъ расширенія оказывается больше нормальнаго. Въ общемъ, уклоненія эти таковы, что съ повышеніемъ температуры отклоненія газовъ отъ закона Бойля уменьшаются.

Если не давать расширяться газу, то давленіе увеличивается. Мѣра приращенія давленія, т. е. коэффициентъ упругости газа, только въ идеальномъ случаѣ постояленъ и обнаруживаетъ у различныхъ газовъ отклоненія такого же порядка, какъ и коэффициентъ расширенія. Впрочемъ, это справедливо только для умѣренныхъ дав-

лений. При высокомъ давленіи коэффициенты расширения и упругости могутъ быть и больше и меньше нормальной величины. Все эти особенности вытекаютъ изъ особенностей кривыхъ на фиг. 3—5-ой. Мы здѣсь ограничимся лишь краткимъ указаніемъ.

Мы уже говорили, что отклоненія отъ газовыхъ законовъ обнаруживаются особенно сильно въ газахъ вблизи ихъ точки перехода въ жидкое состояніе. Отклоненія эти зависятъ



Фиг. 5. Углекислота.

отъ плотности газа и при особенно сильныхъ давленіяхъ колеблются въ довольно узкихъ предѣлахъ. Отклоненія совсемъ другого свойства наблюдаются въ такихъ газахъ, какъ, напр., двуокись азота. Эти отклоненія очень рѣзки и характеризуются тѣмъ, что обнаруживаются лишь въ известныхъ предѣлахъ давленія и температуры. Объясненіе этому явленію слѣдуетъ искать въ измѣненіи величины константы γ ; замѣтить, что при этомъ наблюдаются рѣзкія измѣненія и другихъ свойствъ газа, напр., его окраски. Подобные газы претерпѣваютъ при этомъ обратимыя химическія измѣненія. Явленіе это поздѣе будетъ разобрано подробнѣе.

ГЛАВА ВТОРАЯ.

Плотность и объемъ газа.

Плотностью вещества называется отношеніе его массы къ занимаемому имъ объему. Числовая величина массы тѣла можетъ быть выражена его вѣсомъ въ граммахъ, а такъ какъ одинъ граммъ соотвѣтствуетъ вѣсу единицы объема воды, т. е. 1 ст.³, то плотность можетъ быть выражена также отношеніемъ вѣсовъ равныхъ объемовъ даннаго вещества и чистой воды при 4°.

Однако, опредѣлять такимъ путемъ плотность газовъ не совсѣмъ удобно: съ одной стороны получаются слишкомъ малые числа, такъ какъ газъ въ 100 и даже въ 1000 разъ легче равнаго объема воды, съ другой стороны вѣсъ единицы объема газа въ сильной степени зависитъ отъ его температуры и давленія. Поэтому плотность газа опредѣляется обыкновенно при „нормальныхъ“ условіяхъ, т. е. при 0° и при атмосферномъ давленіи.

Въ нормальныхъ условіяхъ плотность атмосфернаго воздуха средняго состава равна 0,001293, такъ что литръ воздуха вѣситъ немного болѣе $\frac{5}{4}$ грамма. Съ научной точки зрѣнія понятіе „воздухъ“ слишкомъ неопредѣленно, такъ какъ эта физическая смѣсь не обладаетъ постоянствомъ состава. Его съ успѣхомъ можно замѣнить кислородомъ, который служитъ также нормальнымъ элементомъ при опредѣленіи пайныхъ вѣсовъ. Плотность кислорода = 0,0014290.

Обратная величина плотности называется удѣльнымъ объемомъ и представляетъ объемъ одного грамма вещества. Для кислорода удѣльный объемъ = 699,80 ст.³, т. е. почти 700 ст.³

При другой какой-нибудь температурѣ и давленіи (въ ст. ртутнаго столба) вѣсъ 1 ст.³ кислорода

$$G = \frac{0,0014290 p}{76(1 + \alpha t)},$$

а объемъ одного грамма кислорода

$$V = \frac{699,80 \times 76(1 + \alpha t)}{p}$$

Такъ какъ плотность газа измѣняется съ давленіемъ и температурой, то во избѣжаніе прістѣкающихъ отсюда неудобствъ, вмѣсто абсолютной плотности обыкновенно опредѣляютъ отношеніе вѣса даннаго газа къ вѣсу другого газа, принятаго за нормальный; при этомъ предполагается, что оба газа находятся при одинаковомъ давленіи и температурѣ. Такъ какъ оба эти фактора оказываютъ на всѣ газы одинаковое вліяніе, то опредѣленное такимъ образомъ числовое отношеніе не зависитъ отъ величины давленія и температуры.

За такой нормальный газъ прежде принимали воздухъ, однако по указаннымъ выше соображеніямъ это оказалось неудобнымъ. И въ этомъ случаѣ воздухъ можно съ успѣхомъ замѣнить кислородомъ. Такимъ образомъ, относительною плотностью газа мы будемъ называть отношеніе его вѣса къ вѣсу равнаго объема кислорода, взятаго при томъ же давленіи и температурѣ.

На основаніи соображеній, которыя будутъ указаны нѣсколько далѣе, за нормальный въ этомъ смыслѣ газъ принимается не самъ кислородъ, а нѣкоторый другой газъ, плотность котораго въ 32 раза меньше плотности кислорода. Вѣсъ 1 ст.³ этого нормальнаго газа въ 32 раза меньше вѣса кислорода и равенъ

$$\frac{0,00004463 p}{76(1 + \alpha t)}.$$

Относительная плотность самого кислорода въ этомъ случаѣ будетъ равна 32, а плотности другихъ газовъ будутъ въ 32 раза больше сравнительно съ плотностями этихъ же газовъ отнесенныхъ къ кислороду. Такъ какъ плотности воздуха и кислорода находятся въ отношеніи 0,001293 : 0,001429, то плотности,

отнесенныя къ нормальному газу, будутъ въ $32 \times 0,001239: 0,001429 = 28,98$ разъ больше плотностей тѣхъ же газовъ, отнесенныхъ къ воздуху. Въ литературѣ еще часто встрѣчается плотность газовъ, отнесенная къ воздуху, поэтому не мѣшаетъ помнить этотъ множитель 28,98.

Плотности газовъ, отнесенныя къ нормальному газу, на основаніи извѣстныхъ гипотетическихъ возрѣній называютъ обыкновенно молекулярными вѣсами. Желая избѣжать необходимости придавать этимъ чисто эмпирическимъ числамъ, независимымъ ни отъ какихъ гипотезъ, названія, связанныя съ извѣстными гипотетическими возрѣніями, мы не будемъ употреблять ихъ по крайней мѣрѣ нѣкоторое время. Полученныя указаннымъ путемъ плотности газовъ, отнесенныя къ нормальному газу, мы станемъ впредь называть нормальными вѣсами.

Позднѣе, когда мы выяснимъ существующія адѣсь закономерности, независимо отъ какихъ бы то ни было гипотезъ, въ сущности совершенно излишнихъ, мы познакомимся съ указанными только что гипотетическими возрѣніями, и тогда можно будетъ воспользоваться и понятіемъ „молекулярный вѣсъ“.

Знаніе молекулярныхъ, или нормальныхъ вѣсовъ различныхъ газовъ особенно важно для химиковъ, и потому для опредѣленія нормальныхъ вѣсовъ было предложено много различныхъ способовъ. Всѣ эти способы сходятся въ томъ, что опредѣляется одновременно вѣсъ и объемъ данной массы газа при опредѣленной температурѣ и давленіи. Затѣмъ вычисляютъ, сколько вѣситъ въ тѣхъ же условіяхъ равный объемъ нормального газа; отношеніе обоихъ вѣсовъ и будетъ искомымъ нормальнымъ вѣсомъ. Если W вѣсъ изслѣдуемаго газа при объемѣ V , давленіи P и температурѣ t , то вѣсъ равнаго объема нормального газа

$$g = 0,00004463 \frac{PV}{76(1+0,00367t)}.$$

Искомый нормальный вѣсъ $m = \frac{W}{g}$ и, слѣдовательно,

$$m = W \frac{76(1+0,00367t)}{0,00004463PV} = 6238 \frac{WT}{PV},$$

гдѣ $T = 273 + t$.

Уравненіе это примѣняется при всѣхъ способахъ опредѣленія плотностей газовъ. Но пользуясь имъ, не слѣдуетъ забывать, что давленіе въ немъ выражено въ сантиметрахъ ртутнаго столба, объемъ — въ кубическихъ сантиметрахъ, вѣсъ — въ граммахъ и температура T — въ градусахъ Цельсія $+273$. Различные методы опредѣленія плотности газа расходятся лишь въ томъ, что для опредѣленія этихъ четырехъ искомымъ величинъ употребляются различные приемы.

Если нужно произвести возможно точныя опредѣленія газа, который можетъ быть изслѣдованъ при низкихъ температурахъ, то пользуются двумя стеклянными колбами по возможности одинаковой емкости: колбы эти плотно запираются кранами и выбраны такимъ образомъ, что и объемъ ихъ и вѣсъ одинаковы. Одна изъ этихъ колбъ задирается наглухо (лучше предварительно выкачать изъ нея воздухъ); она служитъ противовѣсомъ для другой колбы, которую взвѣшиваютъ сперва пустую, а затѣмъ наполненную изслѣдуемымъ газомъ. Необходимость противовѣса и притомъ одинаковаго объема съ наполненной газомъ колбой слѣдуетъ изъ того, что при взвѣшиваніи въ воздухѣ потеря въ вѣсѣ наполненной газомъ колбы въ большинствѣ случаевъ приблизительно равна вѣсу взвѣшиваемаго газа; къ тому же эта потеря измѣняется съ измѣненіемъ состоянія воздуха. При описанной нами постановкѣ опыта потеря въ вѣсѣ на обоихъ чашкахъ вѣсовъ одинакова и потому не оказываетъ никакого вліянія на результаты взвѣшиванія. Объемъ колбы при взвѣшиваніи ее пустою и наполненной газомъ вслѣдствіе давленія атмосфернаго воздуха будетъ не вполне одинаковъ въ обоихъ случаяхъ, а потому и потеря въ вѣсѣ въ послѣднемъ случаѣ будетъ нѣсколько меньше. Обстоятельство это при очень точныхъ измѣреніяхъ слѣдуетъ принимать во вниманіе.

Трудность этого рода опредѣлений заключается въ необходимости весьма точно взвѣсить большой сосудъ, наполненный воздухомъ; точное опредѣленіе объема, давленія и температуры производится гораздо легче. Больше удобно и гораздо скорѣе можно достигнуть цѣли, взвѣшивая газъ, не въ свободномъ состояніи, а переводя его предварительно въ жидкое или твердое состояніе. Для этого нѣтъ нужды непосредственно сгущать газъ, стоять только перевести его въ твердое или жидкое химическое соединеніе. Такъ, чтобы лаяти плотность кислорода, Буффе взвѣшивалъ реторту съ бертолетовой солью; затѣмъ, выдѣливъ изъ нея кислородъ, онъ опредѣлялъ его объемъ, давленіе и температуру, а реторту снова взвѣшивалъ. Разность обоехъ взвѣшиваній представляетъ вѣсъ измѣреннаго объема кислорода. Наоборотъ, Маршанъ, опредѣлялъ давленіе, объемъ и температуру нѣкотораго количества кислорода, пропускалъ его въ струй индифферентнаго газа (углекислоты) надъ отвѣшеннымъ количествомъ накаленной металлической жидк., которая, соединяясь съ кислородомъ, давала окись; полученный прибавокъ въ вѣсѣ какъ разъ равенъ испомому вѣсу кислорода. Подобные же способы употребляются и въ другихъ случаяхъ.

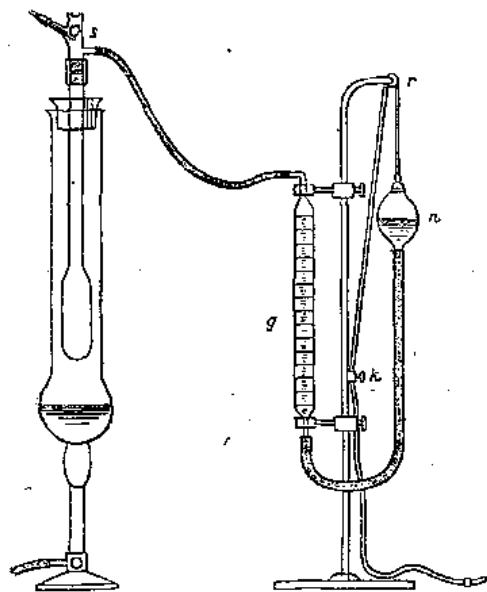
Въ случаяхъ, когда не требуется особенной точности, или когда въ распоряженіи имѣется немного вещества, масштабъ опытовъ можетъ быть въ значительной степени уменьшенъ. Особенно часто приходится химику опредѣлять нормальный вѣсъ такихъ газовъ, которые при обыкновенной температурѣ образуютъ твердыя или жидкія тѣла; слѣдовательно, приходится опредѣлять плотность ихъ пара. Въ этомъ случаѣ употребляются колбы, вмѣстимостью въ 200—500 ст.^а Въ колбу помѣщаютъ небольшое количество вещества и нагреваютъ ее значительно выше точки кипѣнія его (по крайней мѣрѣ на 30—50°); при этомъ развивается быстрое парообразованіе, и паръ вытѣсняетъ заключенный въ колбѣ воздухъ. Когда ослабнетъ струя газа, вытекающая изъ отверстія колбы (по возможности указаго), его запаиваютъ и замѣчаютъ высоту барометра и температуру. Вѣсъ опредѣляется по разницѣ двухъ взвѣшиваній колбы—въ пустомъ состояніи и наполненной парами (при этомъ необходимо принимать во вниманіе потерю въ вѣсѣ отъ взвѣшиванія въ воздухѣ); объемъ колбы опредѣляютъ, взвѣшивая ее сперва пустой, а затѣмъ наполненной водою при 4°; разность этихъ двухъ взвѣшиваній въ граммахъ даетъ непосредственно емкость колбы въ кубическихъ сантиметрахъ. При этомъ не слѣдуетъ забывать, что при температурѣ наблюденія объемъ колбы нѣсколько больше вслѣдствіе расширенія ея отъ теплоты; увеличеніе это составляетъ для стекла около 0,00003 при нагреваніи на каждый градусъ,—величина неособенно большая (Дюма).

Взвѣшиванія колбы до и послѣ опыта можно избѣжать, если вѣсъ пара опредѣлится какимъ-нибудь инымъ путемъ. Такъ, при опредѣленіи плотности паровъ іода стоитъ только послѣ опыта всхолоснуть колбу растворомъ іодистаго калия и протитровать его затѣмъ сѣрноватистокислымъ натромъ. Этимъ путемъ получаютъ весьма точные результаты. Подобные приемы до сихъ поръ почти не находили себѣ примѣненія.

При очень высокихъ температурахъ, которыхъ не выдерживаетъ стекло, употребляются сѣрноронные сосуды, запаиваемыя въ струй кремучаго газа. Въ этихъ условіяхъ опредѣленіе температуры весьма затруднительно, поэтому обыкновенно ставятъ въ тѣхъ же условіяхъ параллельный опытъ съ воздухомъ, при чемъ количество послѣдняго удобнѣе опредѣлять по объему, а не по вѣсу. Если желательно произвести взвѣшиваніе, то вмѣсто воздуха употребляютъ какой-нибудь болѣе тяжелый газъ извѣстной плотности, чтобы такимъ путемъ сдѣлать менѣе чувствительной ошибку при взвѣшиваніи (Девиль и Троссетъ). Прежде для этой цѣли употреблялись пары іода, однако это оказалось неудобнымъ, такъ какъ плотность іода при высокихъ температурахъ неостоянна.

Въ извѣстномъ смыслѣ обратнымъ по отношенію къ методу Дюма можетъ быть названъ методъ Гѣ-Люссакъ. Въ методѣ Дюма, какъ мы видѣли, опредѣляется количество газа, занимающаго данный объемъ; наоборотъ, Гѣ-Люссакъ опредѣлялъ объемъ, занимаемый данною массой пара. Выполненіе метода возможно только въ томъ случаѣ, когда данное вещество можно взвѣсить въ твердомъ или жидкомъ состояніи.

Отвѣщенное количество вещества вводится въ стеклянную трубку, зашпаянную съ верхняго конца и раздѣленную на кубическіе сантиметры; она наполнена ртутью и опущена нижнимъ концомъ въ ртутную ванну. Трубка эта снабжена приспособленіями для равномернаго нагреванія и для точнаго опредѣленія температуры. Введенное въ нее вещество превращается въ парь, который вытѣсняетъ изъ трубки соответствующее количество ртути; объемъ пара непосредственно отсчитывается на дѣленіяхъ трубки. При этомъ методѣ слѣдуетъ обратить вниманіе на то, что давленіе, подъ которымъ находится газъ, равно барометрическому давленію безъ высоты ртутнаго столба въ трубкѣ; высоту этого столба слѣдуетъ предварительно привести къ 0°, принявъ во вниманіе коэффициентъ расширенія ртути (0,000182).



Фиг. 6.

Этотъ методъ, въ первоначальномъ своемъ видѣ въ сущности довольно неудобный, получилъ въ рукахъ Гофманна весьма существенное улучшеніе. Гофманнъ сталъ брать болѣе длинную трубку и окружилъ ее муфтой для болѣе удобнаго нагреванія.

Сюда же можно отнести также весьма удобный способъ В. Мейера (фиг. 6). Длинногорлый цилиндрической сосудъ нагревають до постоянной температуры

соответственной высоты. Верхняя часть этого сосуда находится въ сообщеніи съ измѣрительной трубкой, раздѣленной на кубическіе сантиметры. Когда температура сосуда сдѣлается постоянной, въ нижнюю часть его бросаютъ отвѣщенное количество изслѣдуемаго вещества. Превратившись въ парь, вещество это вытѣснитъ соответственный объемъ воздуха, наполнявшаго предварительно сосудъ, а вытѣсненный воздухъ перейдетъ въ измѣрительную трубку; опредѣливъ объемъ этого воздуха, легко высчитать извѣстнымъ уже путемъ соответствующій ему вѣсъ нормальнаго газа. Методъ этотъ имѣетъ важныя преимущества въ томъ отношеніи, что онъ можетъ быть примѣненъ при всѣхъ температурахъ, какія только могутъ выдержать сосуды; къ тому же при этомъ приемѣ нѣтъ нужды знать температуру пара, лишь бы только она оставалась во время опыта постоянной.

Чтобы опредѣлить температуру пара, что въ извѣстныхъ случаяхъ весьма важно, В. Мейеръ вытѣснялъ воздухъ съ помощью хлористаго водорода и собиралъ его надъ водой, которая, какъ извѣстно, поглощаетъ хлористый водородъ. Если v_1 —объемъ комнатнаго воздуха при комнатной температурѣ T_1 , а v емкость сосуда, то температура T опредѣляется по закону Гэ-Люссака изъ пропорціи

$$v_1 : v = T_1 : T$$

$$T = \frac{v}{v_1} T_1$$

Кромѣ этихъ методовъ, было изобрѣтено и описано немало и другихъ способовъ опредѣленія плотности пара, но они не вошли во всеобщее употребленіе, а потому мы и не станемъ останавливаться на нихъ здѣсь.

ГЛАВА ТРЕТЬЯ.

Законъ Гэ-Люссака и гипотеза Авогадро.

Еще въ концѣ прошлаго столѣтія при изслѣдованіи объемныхъ отношеній, въ которыхъ соединяются между собою кислородъ и водородъ при образованіи

воды, было найдено, что отношеніе это равно приблизительно 1:2. Однако, только въ 1805 г. Гэ-Люссакъ и Гумбольдтъ показали, насколько это было возможно при тогдашнихъ средствахъ, что отношеніе это какъ разъ равно 1:2. Три года спустя Гэ-Люссакъ показалъ въ своей знаменитой работѣ, что въ основаніи этой простоты явленія лежить законъ одинаково общій для всѣхъ газовъ. Законъ этотъ можетъ быть формулированъ слѣдующимъ образомъ: при химическомъ взаимодействіи газообразныхъ веществъ вступающіе въ соединеніе объемы газовъ находятся между собою въ простыхъ рациональныхъ отношеніяхъ; если при этомъ образуется новое газообразное тѣло, то и его объемъ находится въ простомъ рациональномъ отношеніи къ первоначальному объему исходныхъ газовъ. Конечно, при этомъ предполагается, что всѣ опредѣленія объема сдѣланы при одинаковомъ давленіи и одинаковой температурѣ.

Законъ этотъ позволяетъ вычислить плотность какого-нибудь газообразнаго вещества на основаніи плотностей элементовъ, его образующихъ, если известно объемное отношеніе, въ которомъ они соединяются между собою. Такъ, два объема водорода и одинъ объемъ кислорода даютъ два объема водяного пара. Плотность водорода равна 2,02; плотность кислорода—32,00. Такимъ образомъ, мы можемъ написать:

2 об. водорода вѣсятъ	$2 \times 2,02 = 4,04$
1 об. кислорода вѣситъ	32,00
<hr/>	
Образующіеся 2 об. водяного пара вѣсятъ	36,04
Слѣдовательно, 1 об. водяного пара вѣситъ	18,02
Опытъ даетъ 18,05, т. е. почти тоже число.	

Если мы припомнимъ, что газы соединяются между собою по вѣсу въ отношеніи пайныхъ вѣсовъ или чиселъ, имъ кратныхъ, по объему же они соединяются въ равныхъ или кратныхъ между собою объемахъ, то отсюда слѣдуетъ, что вѣса равныхъ объемовъ различныхъ газовъ относятся между собою, какъ ихъ пайные вѣса или какъ числа, имъ кратныя. Это обстоятельство наводитъ на мысль выбрать для пайныхъ вѣсовъ такія числа, чтобы объемныя отношенія реагирующихъ веществъ какъ разъ отвѣчали числу реагирующихъ частей. Въ этомъ случаѣ плотности различныхъ газовъ будутъ относиться, какъ ихъ пайные вѣса.

Однако, это простѣйшее изъ возможныхъ допущеній находить себѣ противорѣчіе въ фактическихъ данныхъ. Когда хлоръ и водородъ соединяются между собою, образуя хлористый водородъ, то объемъ при этомъ не измѣняется: литръ хлора и литръ водорода даютъ два литра хлористаго водорода. Если взять такіе объемы обрѣихъ газообразныхъ элементовъ, чтобы въ каждомъ изъ нихъ было по одному пайному вѣсу, то образовавшіеся два объема хлористаго водорода, заключали бы всего одинъ пайный вѣсъ хлористаго водорода; слѣдовательно, въ единицѣ объема была бы только половина пайнаго вѣса. Это противорѣчитъ самому опредѣленію понятія „пайный вѣсъ“, такъ какъ пайный вѣсъ сложнаго соединенія долженъ быть равенъ суммѣ пайныхъ вѣсовъ составляющихъ его элементовъ.

Съ тѣмъ же самымъ недоразумѣніемъ мы встрѣчаемся при синтезѣ воды. Два объема водорода и одинъ объемъ кислорода образуютъ два объема водяного пара. Съ разсматриваемой нами точки зрѣнія это означаетъ, что пайный вѣсъ кислорода соединяется съ двумя частями водорода и образуетъ одинъ пай воды. Однако, образующаяся при этомъ вода занимаетъ два объема; слѣдовательно, на единицу объема приходится всего лишь половина пайнаго вѣса воды, что опять-таки противорѣчитъ основному положенію касательно пайныхъ вѣсовъ сложныхъ тѣлъ.

Еще хуже обстоитъ дѣло съ фосфористымъ водородомъ. Въ этомъ случаѣ одинъ объемъ паровъ фосфора соединяется съ шестью объемами водорода, образуя четыре объема фосфористаго водорода. Здѣсь пайный вѣсъ фосфористаго

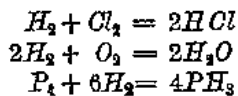
водорода представлялъ бы всего лишь четвертую часть общей суммы павъ-
составныхъ частей.

Такимъ образомъ, мы приходимъ къ заключенію, что между плотностью
газа и пайнымъ вѣсомъ его существуетъ не простая пропорціональность, но болѣе
сложная зависимость. Повидимому, для перехода отъ одной изъ этихъ величинъ
къ другой приходится умножать одну изъ нихъ на множителей, неодинаковыхъ
въ различныхъ случаяхъ. На основаніи закона Гэ-Люссаса мы можемъ сказать,
что множители эти должны быть цѣлыми рациональными числами.

Поставимъ теперь нашей задачей найти наименьшую величину цѣлыхъ
раціональныхъ множителей, при помощи которыхъ можно установить истинную
связь между рассматриваемыми величинами. Если мы нормальнымъ вѣсомъ
будемъ называть плотность, отнесенную къ гипотетическому нормальному газу
(стр. 44), то вопросъ нашъ можетъ быть сформулированъ слѣдующимъ образомъ:
сколько пайныхъ вѣсовъ надо принять въ одномъ нормальномъ вѣсѣ даннаго
соединенія, чтобы при этомъ нормальный вѣсъ соединенія былъ равенъ по-
крайней мѣрѣ суммѣ пайныхъ вѣсовъ его составныхъ частей?

Очевидно, что для хлористаго водорода достаточно допустить, что нор-
мальный вѣсъ какъ хлора, такъ и водорода состоитъ изъ двухъ пайныхъ вѣ-
совъ, и что для хлористаго водорода нормальные и пайные вѣса одинаковы.
То же допущеніе годится и для воды. Наоборотъ, для фосфористаго водорода
приходится допустить, что пары фосфора заключаютъ четыре пая въ каждомъ
нормальномъ вѣсѣ. Благодаря такому допущенію мы достигаемъ того, что обра-
зующійся фосфористый водородъ въ каждомъ изъ четырехъ объемовъ своихъ
заключаетъ по одному пайному вѣсу фосфора. Вообще, если изъ одного объема
какого-нибудь вещества образуется *n* объемовъ соединенія, то въ одномъ нор-
мальномъ вѣсѣ даннаго вещества надо допустить *n* пайныхъ вѣсовъ его.

Если напишемъ химическія формулы такъ, чтобы онѣ относились къ
нормальнымъ вѣсамъ, т. е. такъ, чтобы выражаемая формулой количества были
пропорціональны газовымъ плотностямъ, то разобранныя нами только что
особенности изобразятся очень наглядно въ видѣ уравненій:



Разобравъ подобнымъ образомъ и другія химическія реакціи, происходя-
щія между веществами, извѣстными въ парообразномъ или газообразномъ со-
стояніи, мы приходимъ къ заключенію, что у элементовъ: кислорода, водорода,
азота, хлора, брома, іода, нормальный вѣсъ вдвое болѣе пайнаго, такъ какъ
неизвѣстно ни одного соединенія, нормальный вѣсъ котораго заключалъ бы
менѣе половины нормальнаго вѣса этихъ элементвъ. На этомъ-то основа-
ніи мы выше отнесли нормальные вѣса элементвъ къ такой еди-
ницѣ, чтобы для кислорода нормальный вѣсъ, 32, былъ вдвое больше
пайнаго вѣса, 16.

Для немногихъ металлическихъ элементвъ, извѣстныхъ въ парообраз-
номъ состояніи, нормальный и пайный вѣса выражаются однимъ и тѣмъ же
числомъ. Наоборотъ, нормальный вѣсъ фосфора и мышьяка вчетверо больше
ихъ пайныхъ вѣсовъ. Сѣра и селень примыкаютъ къ этимъ элементамъ; однако,
отношенія здѣсь нѣсколько сложнѣе, какъ это будетъ указано ниже. Въ приве-
денной здѣсь таблицѣ сопоставлены числа пайныхъ и нормальныхъ вѣсовъ и
указано ихъ отношеніе.

	Пайный вѣсъ.	Нормальный вѣсъ.	Отношеніе.
1. Кислородъ	16	32	2,00
2. Водородъ	1,01	2,02	2,00
3. Азотъ	14,04	28,11	2,01
4. Хлоръ	35,45	70,9	2,00

	Пайный вѣсъ.	Нормальный вѣсъ.	Отношеніе.
5. Бромъ	79,96	159,9	2,00
6. Іодъ	126,86	253,0	2,00
7. Сѣра	32,06	65	2,06
8. Селень	79,1	160	2,03
9. Теллуръ	127,3	254	2,00
10. Фосфоръ	31,0	129	4,02
11. Мышьякъ	75,0	304	4,05
12. Ртуть	200	202	1,01
13. Кадмій	112	114	1,02
14. Цинкъ	65,4	68	1,04
15. Калий	39,1	37,7	0,97
16. Натрій	23,1	25,5	1,11

Приведенная таблица прежде всего наглядно подтверждаетъ законъ Гэ-Люссака, такъ какъ показываетъ, что плотности газовъ стоятъ въ простомъ отношеніи къ пайнымъ вѣсамъ. Замѣчаемыя уклоненія отъ цѣлыхъ чиселъ объясняются тѣмъ, что изслѣдованные пары не всегда строго подчиняются простымъ газовымъ законамъ. Кромѣ того, это можно отчасти отнести на счетъ трудности постановки нѣкоторыхъ опытовъ, особенно при перечисленныхъ въ концѣ таблицы металлахъ.

Понятіе „нормальный или молекулярный вѣсъ“ не представляетъ существенныхъ преимуществъ при изученіи элементарныхъ веществъ; наоборотъ, если мы перейдемъ къ рассмотрѣнію сложныхъ соединеній, немедленно замѣтимъ значительныя выгоды, представляемыя введеніемъ этого понятія. Мы увидимъ, что почти во всѣхъ случаяхъ пайный вѣсъ, или вѣсъ, соответствующій простѣйшей химической формулѣ вещества, будетъ равенъ нормальному вѣсу. Совпаденіе этихъ двухъ рядовъ чиселъ ясно видно изъ таблицы:

	Пайный вѣсъ.	Нормальный вѣсъ изъ опыта.
Вода, H_2O	18,02	18,05
Амміакъ, NH_3	17,07	17,10
Закись азота, N_2O	44,08	44,25
Хлористый водородъ, HCl	36,46	36,52
Двуокись хлора, ClO_2	67,5	68,68
Хлористый нитрозилъ, $NOCl$	65,5	67,53
Іодистый водородъ, IJ	127,9	128,6
Сѣрководородъ, H_2S	34,0	34,48
Сѣрнистый ангидридъ SO_2	64,0	65,21
Хлористая сѣра, S_2Cl_2	134,9	136,2
Селенистый водородъ, SeH_2	81,1	81,16
Фосфористый водородъ, PH_3	34,0	33,90
Хлористый фосфоръ, PCl_3	137,4	141,5
Хлорокись фосфора, $POCl_2$	153,4	154,5
Сульфохлоридъ фосфора, PSO_2	169,4	171,0
Пятисѣрнистый фосфоръ, P_2S_5	222,3	222,3
Мышьяковистый водородъ, AsH_3	78,0	78,25
Мышьяковистый ангидридъ, As_4O_6	396,0	399,4
Трехлористый мышьякъ, $AsCl_3$	181,4	182,6
Хлорная ртуть, $HgCl_2$	271,2	284,0
Бромная ртуть, $HgBr_2$	360,2	352,4
Іодная ртуть, HgJ_2	454,0	452,1
Бромистый кадмій, $CdBr_2$	272,0	296,6

Оба столбца, заключающіе пайные и нормальные вѣса, даютъ числа, совпадающія между собою въ предѣлахъ ошибокъ опыта, при чемъ нормальные вѣса въ большинствѣ случаевъ равны наименьшему вѣсу, соответствующему данной химической формулѣ ¹⁾. Это достигнуто тѣмъ, что выборъ чиселъ для пайныхъ вѣсовъ былъ сдѣланъ способомъ, указаннымъ выше и примененнымъ въ предыдущей таблицѣ.

Такимъ образомъ, принявъ во вниманіе плотность веществъ въ газообразномъ состояніи, мы пришли къ такимъ числамъ для пайныхъ вѣсовъ, которыя позволяютъ весьма просто и наглядно представить наблюдаемыя соотношенія.

Теперь мы можемъ обобщить развитыя нами въ этой главѣ положенія. Достоверность закона Гэ-Люссака, очевидно, не зависитъ отъ того, достаточно ли развита наша экспериментальная наука, чтобы всѣ элементы изслѣдовать въ парообразномъ состояніи. Существуетъ цѣлый рядъ сложныхъ летучихъ веществъ, для которыхъ плотности паровъ и нормальные вѣса можно опредѣлить очень легко, несмотря на то, что вещества эти состоятъ изъ элементовъ, для которыхъ эти величины неизвѣстны. Очевидно, что законъ долженъ быть справедливъ и для этихъ веществъ; его можно формулировать такъ: нормальные вѣса летучихъ соединений должны находиться въ простомъ рациональномъ отношеніи къ ихъ пайнымъ вѣсамъ.

Оказывается удобнымъ принимать для пайныхъ вѣсовъ элементовъ такія числа, чтобы нормальные вѣса сложныхъ соединений совпадали съ ихъ пайными вѣсами. Опредѣленные такимъ образомъ, пайные вѣса весьма удобны для цѣлесообразнаго представленія химическихъ превращеній и ихъ систематическаго изученія. Они выражаются по большей части простѣйшей химической формулой; правда, изрѣдка встрѣчаются исключенія изъ этого общаго правила, но въ такомъ случаѣ обыкновенно имѣются основательныя доказательства въ пользу выбора болѣе сложной формулы, отвѣчающей величинѣ нормальнаго вѣса вещества. Прилагаемая таблица даетъ обзоръ летучихъ соединений такихъ элементовъ, которые сами неизвѣстны въ газообразномъ и парообразномъ состояніи.

	Пайный вѣс.	Нормальный вѣсъ изъ опыта.
Метанъ CH_4	16,0	16,1
Углекислота CO_2	44,0	44,3
Хлористый кремній $SiCl_4$	170,2	172,2
Хлористый боръ BCl_3	117,4	117,5
Хлористый алюминій $AlCl_3$	133,5	139,1
Хлористый галлій $GaCl_3$	176,3	177,6
Хлористый индій $InCl_3$	134,6	136,8
Хлоридъ хрома CrO_2Cl_2	155,0	160,8
Хлористое желѣзо $FeCl_3$	126,9	125,2
Хлористый цинкъ $ZnCl_2$	136,3	133,6
Хлористая мѣдь Cu_2Cl_2	198,1	200,8
Хлористый свинецъ $PbCl_2$	277,8	278,3
Хлористый висмутъ $BiCl_3$	314,9	330,4
Хлористый талій $TlCl$	239,6	255,1
Треххлористая сурьма $SbCl_3$	226,7	226,0
Хлористый ніобій $NbCl_5$	271,5	278,3
Хлористый ванадій $VdCl_4$	193,1	193,8
Хлористый танталъ $TaCl_5$	360,3	373,9
Хлористый молибденъ $MoCl_5$	273,3	274,2
Хлористый вольфрамъ WCl_6	361,1	368,1
Хлористый уранъ UCl_4	331,3	335,5

¹⁾ Исключеніе составляютъ мышьяковистый ангидридъ и хлористая сѣра.

	Пайный вѣсъ.	Нормальный вѣсъ изъ опыта.
Хлористое олово $SnCl_2$	189,4	193,3
Хлорное олово $SnCl_4$	260,3	266,7
Хлористый титанъ $TiCl_4$	190	198,3
„ цирконъ $ZrCl_4$	232,4	236,2
Сѣрный германій GeS	104,3	102,6
Хлористый германій $GeCl_4$	214,1	215,6
Иодистый германій GeI_4	579,7	594,1
Иодистый калий KI	166,0	169,5
Хлористый торій $ThCl_4$	374,2	359,9

Совпаденіе вычисленныхъ и опытныхъ данныхъ можно считать удовлетворительнымъ, если принять во вниманіе трудности постановки опытовъ въ отдѣльныхъ случаяхъ. вмѣстѣ съ тѣмъ мы видимъ, что благодаря допущенію равенства пайныхъ и нормальныхъ вѣсовъ химическія формулы сложныхъ соединений опять-таки имѣютъ простѣйшій видъ.

Съ болѣе сложными формулами приходится имѣть дѣло, главнымъ образомъ, въ органической химіи, но и здѣсь химическія соотношенія вполне оправдываютъ кажущіяся отступленія отъ простоты. Въ области органической же химіи особенно рѣзко проявляются систематическия преимущества этого способа выраженія формулъ, да и самое развитіе наложенныхъ здѣсь идей впервые началось въ органической химіи. Гергардъ (Gerhardt, 1844) первый настойчиво указывалъ на необходимость согласовать химическія формулы соединений съ указанными плотностями ихъ паровъ, а Канницаро (Cannizzaro, 1858) съ особой убѣдительною показавъ, что и въ другихъ отдѣлахъ химіи подходящій выборъ пайныхъ вѣсовъ элементовъ приводитъ къ системѣ простыхъ и правильныхъ химическихъ формулъ.

Вводя въ наши вычисленія химическихъ формулъ нормальные или молекулярные вѣса различныхъ веществъ, мы въ то же время должны имѣть дѣло съ опредѣленными количествами вещества, между тѣмъ величины эти сами по себѣ имѣютъ чисто относительный характеръ; очевидно, что ихъ необходимо относить къ какой-нибудь опредѣленной единицѣ мѣры. Такой единицей мѣры служить обыкновенно граммъ, поэтому мы будемъ принимать впередъ, что молекулярный вѣсъ вещества содержитъ столько граммовъ, сколько единица въ его величинѣ. Опредѣленные такимъ образомъ количества обыкновенно и принимаются въ расчетъ при химическихъ взаимодействіяхъ; мы будемъ ихъ называть граммъ-молекулами, или молями (Mol). Такъ, граммъ-молекула кислорода содержитъ 32 грамма кислорода, а граммъ-молекула хлористаго водорода включаетъ 36,45 г. его. Къ этимъ величинамъ мы станемъ относить почти все свойства веществъ, съ которыми будемъ имѣть дѣло ниже.

Выше мы видѣли, что одинъ граммъ кислорода въ нормальныхъ условіяхъ занимаетъ объемъ въ 699,80 сан., слѣдовательно, 32 г. при 0° и 76 ст. давленія будутъ занимать объемъ въ 22394 сан.; такой же объемъ, согласно опредѣленію, будетъ занимать граммъ-молекула всякаго другого газа въ тѣхъ же условіяхъ.

При давленіи p и при температурѣ t° объемъ, занимаемый граммъ-молекулой какого-нибудь газа или пара, выразится формулой: $22394 \times 76 \times \frac{1+\alpha t}{p}$. Если мы станемъ относить общее газовое уравненіе къ граммъ-молекулярнымъ количествамъ различныхъ газовъ, то въ уравненіи $pv = rT$ множитель r будетъ постоянной величиной, не зависящей отъ природы взятаго газа или пара. Величина этой константы получается изъ выраженія $r = p_0 v_0 / 273 = 76 \times 22394 / 273$, гдѣ давленіе выражено въ сантиметрахъ ртутнаго столба. Если давленіе станемъ измѣрять въ абсолютныхъ единицахъ, то вмѣсто множителя 76 нужно поставить число 1,013,180, которое представляетъ величину атмосфернаго давленія въ абсолютныхъ единицахъ; въ этомъ случаѣ константа $= 8,31 \times 10^7$. Эту величину обыкновенно обозначаютъ буквою R , и тогда газовое уравненіе принимаетъ

видъ $pV = RT$. Въ этомъ видѣ мы его всегда и будемъ примѣнять въ послѣдствіи. Написанное въ этой формѣ, газовое уравненіе мы всегда будемъ относить къ одной граммъ-молекулы вещества, и константа R въ немъ всегда $= 8,31 \times 10^7$.

Принимая во вниманіе наше прежнее замѣчаніе касательно того, что произведеніе pV изображаетъ энергію, мы видимъ, что при развитіи одной граммъ-молекулы какого-нибудь газа потребляемое количество объемной энергіи $= 8,31 \times 10^7 T$ эрговъ, независимо отъ природы газа, лишь бы только онъ подчинялся простымъ газовымъ законамъ.

Въ некоторыхъ случаяхъ приходится выражать величину R и въ другихъ единицахъ. Чаще всего употребляется для этого единица вѣса, такъ что единицей давленія служить давленіе въ одинъ граммъ на одинъ квадратный сантиметръ. Въ этомъ случаѣ атмосферное давленіе $= 1033$ г., и потому $R = \frac{22394 \times 1033}{273} = 84736$. Если же объемъ выраженъ въ литрахъ, а давленіе въ атмосферахъ, то $R = 22,394 \times \frac{1}{273} = 0,08203$.

Для поясненія сдѣлаемъ еще одно замѣчаніе. Въ аналитической химіи, нѣтъ нѣвѣсто, нормальнымъ растворомъ считается растворъ, содержащій одну граммъ-молекулу вещества въ литръ; съ этой точки зрѣнія, газъ, находящійся подъ атмосфернымъ давленіемъ, при 0° имѣетъ концентрацію $\frac{1}{22,4}$ — нормальную, а при комнатной температурѣ $\frac{1}{24}$ — нормальную.

Историческое развитіе изложенныхъ здѣсь идей шло, собственно говоря, совсѣмъ инымъ путемъ. Оно совершилось при посредствѣ гипотетическихъ воззрѣній, которыя примкнули къ атомистической гипотезѣ. Первое заключеніе, которое было выведено изъ объемнаго закона Гэ-Люссака, было сформулировано такъ: въ равныхъ объемахъ различныхъ газовъ заключается одинаковое количество атомовъ. Дальнѣйшее развитіе этого положенія натолкнулось на то же противорѣчіе, которое не позволило намъ приравнять нормальные вѣса элементовъ къ ихъ пайнымъ вѣсамъ.

Для устраненія этого противорѣчія Авогадро (1811) и Амперъ (1812) подвергли дальнѣйшему развитію атомистическую гипотезу. Они стали различать атомъ, наименьшее количество матеріи, встрѣчающееся въ химическихъ соединеніяхъ, и молекулу, или наименьшее количество вещества, извѣстное въ свободномъ состояніи. Понятія эти далеко не тождественны, какъ это само собой допускалось вначалѣ; наоборотъ, молекула можетъ состоять изъ нѣсколькихъ атомовъ. На основаніи кристаллографическихъ соображеній Амперъ полагалъ, что въ каждой молекулы должно быть по меньшей мѣрѣ четыре атома. Наоборотъ, Авогадро, принимая во вниманіе лишь химическія основанія, показалъ, что можно довольствоваться допущеніемъ, что молекулы извѣстныхъ элементарныхъ газовъ состоятъ всего изъ двухъ атомовъ.

Далѣе Авогадро допустилъ, что въ равныхъ объемахъ различныхъ газовъ при одинаковомъ давленіи и температурѣ заключается одинаковое количество молекулъ, и отсюда пришелъ къ заключенію, что относительные вѣса молекулъ должны быть пропорціональны газовымъ плотностямъ. Такимъ образомъ, если опредѣленіе пайныхъ вѣсовъ ведетъ къ опредѣленію относительныхъ вѣсовъ атомовъ, то опредѣленіе газовыхъ плотностей можетъ служить для измѣренія относительныхъ молекулярныхъ вѣсовъ. Выше мы ввели понятіе нормальный вѣсъ на основаніи чисто эмпирическихъ данныхъ. Теперь мы можемъ придать этому понятію гипотетическое названіе „молекулярный вѣсъ“. Выставленный нами выше постулатъ касательно того, что пайный вѣсъ сложнаго соединенія долженъ быть равенъ суммѣ пайныхъ вѣсовъ его составныхъ частей, съ точки зрѣнія этой гипотезы, можетъ быть замѣненъ требованіемъ, чтобы молекула соединенія состояла всегда изъ цѣлаго числа атомовъ.

Присмотрѣвшись поближе къ характеру отношеній, существующихъ между объемомъ и химическимъ составомъ газообразныхъ соединеній, мы видимъ, что отношенія эти рѣзко отличаются отъ тѣхъ свойствъ, съ которыми мы имѣли дѣло

при изученіи химическихъ соединеній со стороны ихъ массы. Какъ уже было выше сказано, вѣсовыя соотношенія химическихъ соединеній носятъ чисто аддитивный характеръ, такъ какъ масса соединенія равна общей массѣ элементовъ, его составляющихъ. Наоборотъ, измѣненіе объема газа, въ известномъ смыслѣ, совершенно не зависитъ отъ химическаго состава газа. Возьмемъ, напр., опредѣленный объемъ водорода и превратимъ его въ воду; объемъ отъ этого нисколько не измѣнится. Къ водѣ, H_2O , мы можемъ присоединить этиленъ, C_2H_4 ; полученный такимъ образомъ алкоголь, C_2H_4O , будетъ занимать все тотъ же объемъ. Если мы еще разъ присоединимъ этиленъ, то получимъ бутиловый спиртъ, $C_4H_{10}O$, а объемъ опять-таки останется безъ перемѣны. Подобныя свойства, которыя для цѣлаго ряда веществъ имѣютъ одну и ту же величину, независимо отъ ихъ химической природы и отъ числа элементовъ, входящихъ въ ихъ составъ, мы будемъ называть впредь коллигативными ¹⁾. Объемъ газообразныхъ веществъ есть свойство коллигативнаго характера.

Наличность аддитивныхъ свойствъ мы объяснили съ помощью атомистической гипотезы, допустивъ, что участвующія въ образованіи сложнаго соединенія составныя части его не теряютъ при этомъ присущихъ имъ свойствъ (стр. 34). Точно также наличность коллигативныхъ свойствъ объясняется допущеніемъ существованія молекулъ, т. е. нѣкотораго рода самостоятельныхъ атомныхъ группъ, известныя свойства которыхъ зависятъ только отъ числа комплексовъ, но не зависятъ ни отъ ихъ природы, ни отъ ихъ химическаго состава.

Если читатель усилитъ себя, что закономерности, легшія въ основу молекулярной гипотезы, могутъ быть выведены чисто эмпирическимъ путемъ, то онъ можетъ теперь воспользоваться замѣтнованнымъ у гипотезы названіемъ „молекулярный вѣсъ“, не связывая, однако, съ нимъ никакихъ гипотетическихъ представлений. Съ научной точки зрѣнія, молекулярный вѣсъ вещества есть такое его количество, для котораго константа ρ газоваго уравненія имѣетъ опредѣленную величину, не зависящую отъ природы вѣсимаго газа. Поэтому о молекулярномъ вѣсѣ можно говорить только тогда, когда данное вещество находится въ газообразномъ или паробразномъ состояніи. Позднѣе мы покажемъ, что опредѣленіе это можно расширять, распространявъ его на растворы. Если же желательно указать молекулярный вѣсъ жидкихъ и твердыхъ веществъ (не растворявъ), то необходимо прежде всего показать, какимъ образомъ понятіе это можетъ быть распространено и на эти новые случаи. Здѣсь критеріемъ прежде всего можетъ служить присутствіе коллигативныхъ свойствъ, и мы увидимъ, что въ газахъ наличность этихъ именно свойствъ привела къ созданію самого этого понятія.

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ.

Аномальныя плотности пара.

Въ предшествующей главѣ рѣчь шла только о такихъ числовыхъ данныхъ, которыя не противорѣчили принятой нами системѣ нормальныхъ или молекулярныхъ вѣсовъ. Между тѣмъ известно, правда, небольшое, число веществъ, которыя въ этомъ отношеніи составляютъ какъ будто исключеніе. При ближайшемъ изслѣдованіи удалось показать, что исключенія эти лишь кажущіяся, такъ что они не только не поколебали теоріи, но въ концѣ концовъ еще больше подтвердили ее.

Однимъ изъ наиболѣе известныхъ примѣровъ этого рода можетъ служить хлористый аммоній. Согласно формулѣ NH_4Cl , нормальный вѣсъ его долженъ быть равенъ 53,5; на опытѣ же онъ оказался немногимъ болѣе половины этой величины, именно 29. Объясненіе этого факта надо искать въ томъ, что пары нашатыря состоятъ не изъ вещества NH_4Cl , а представляютъ, главнымъ

¹⁾ Этотъ способъ обозначенія былъ предложенъ мной уважаемому товарищемъ Вундтому.

образомъ, смѣсь продуктовъ его разложенія: NH_3 и HCl ; по этой-то причинѣ объемъ дѣлается вдвое больше, а плотность вдвое меньше.

Это обстоятельство, т. е. распадѣніе паровъ нашатыря на амміакъ и хлористый водородъ, было доказано впервые Пибалемъ (1862). Онъ показалъ, что при диффузиі паровъ нашатыря болѣе легкій газъ, амміакъ, проходитъ быстрее болѣе тяжелаго—хлористаго водорода, такъ что оба газа могутъ быть обнаружены реакціей на лакмусову бумажку. Различнаго рода возраженія, сдѣланныя противъ доказательности этого опыта, были впоследствии опровергнуты. Этимъ же путемъ, т. е. раздѣленіемъ продуктовъ распада при посредствѣ диффузиі, впоследствии было доказано присутствіе продуктовъ разложенія и во многихъ другихъ веществахъ, обнаруживающихъ „аномальную плотность пара“. Такимъ образомъ, было устранено всякое сомнѣніе на счетъ того, что слишкомъ малая плотность пара вездѣ, гдѣ она наблюдается, дѣйствительно обусловливается подобнаго рода разложеніемъ вещества.

Въ послѣднее время Вакеръ (1894) инымъ путемъ подтвердилъ справедливость этого положенія. Ему удалось опредѣлить плотность неразложившихся паровъ нашатыря. При тщательномъ устраненіи доступа влажности, реакція между амміакомъ и хлористымъ водородомъ (какъ соединеніе ихъ, такъ и разложеніе) протекаетъ такъ медленно, что твердый нашатырь можетъ быть обращенъ въ паръ безъ разложенія.

Для такихъ паровъ сухаго нашатыря найдена нормальная величина молекулярнаго вѣса—53,5 и при томъ изъ нѣсколькихъ опытовъ.

Въ нѣкоторыхъ частныхъ случаяхъ справедливость этихъ возвращеній можетъ быть доказана и инымъ путемъ. Пятихлористый фосфоръ, судя по его составу, долженъ имѣть молекулярный вѣсъ 208,3; на опытѣ же получаются меньшія числа, рѣзко измѣняющіяся съ давленіемъ и температурой; и доходящія до 104. Это зависитъ отъ распадѣнія пятихлористаго фосфора на PO_2 и Cl_2 , о чемъ можно судить по окраскѣ паровъ. Неразложившіеся пары пятихлористаго фосфора окрашены весьма слабо или даже вовсе не окрашены, тогда какъ газообразный хлоръ зеленоватаго цвѣта. Оказывается, что пары пятихлористаго фосфора точно также зеленоватаго цвѣта, и окраска тѣмъ интенсивнѣе, чѣмъ меньше давленіе, что соответствуетъ увеличенію количества свободнаго хлора.

Итакъ, отклоненіе отъ нормальной плотности пара въ сложныхъ соединеніяхъ объясняется разложеніемъ вещества на составныя части, обстоятельство, всегда сопровождающееся соответственнымъ увеличеніемъ объема газа. Аналогичное же объясненіе можно дать и нѣкоторымъ исключительнымъ явленіямъ, замѣченными въ нѣкоторыхъ элементарныхъ веществахъ.

Опредѣляя плотность паровъ сѣры при 500° , Дюма нашелъ ее равной 384, между тѣмъ какъ по аналогіи для сѣры нужно было ожидать плотность 64, сообразно формулѣ S_2 съ молекулярнымъ вѣсомъ 64.

Позднѣе опыты были повторены Вино и особенно Девиллемъ и Тростомъ при болѣе высокихъ температурахъ. При этомъ оказалось, что около 800° плотность сѣры имѣетъ нормальную величину—64, и величина эта уже не измѣняется при дальнѣйшемъ повышеніи температуры. Для объясненія этого явленія можно допустить, что при 600° пары сѣры имѣютъ составъ S_n , гдѣ $n \geq 6$, и что при болѣе высокой температурѣ составъ паровъ измѣняется и выражается болѣе простой формулой S_2 .

Опредѣленіи молекулярнаго вѣса сѣры въ различныхъ растворителяхъ дали для сѣры еще большую величину молекулярнаго вѣса— S_8 ; съ другой стороны плотность паровъ сѣры вблизи ея точки кипѣнія сильно мѣняется съ температурой, что обыкновенно наблюдается у веществъ подвергающихся частичному разложенію. Поэтому всего правдоподобнѣе будетъ допустить, что пары сѣры при кипѣннхъ температурахъ состоятъ изъ смѣси молекулъ S_8 и S_2 въ различныхъ пропорціяхъ. Что касается возможности существованія соединенія состава S_6 , на которое указываютъ опыты Дюма, то до сихъ поръ еще мы не имѣемъ доказательствъ, которыя бы говорили въ пользу формулы S_6 .

Еще замѣчательнѣе измѣненія плотности въ парахъ іода, изученныя Мейеромъ (1880). До 500° плотность іода = 254, соответственно формулѣ J_2 . При повышеніи температуры величина эта убываетъ все болѣе и болѣе и при очень высокихъ температурахъ (около 1500°) и подъ уменьшеннымъ давленіемъ она падаетъ до 140, что приблизительно соответствуетъ формулѣ J (Crafts и Meyer).

Аналогичныя же явленія наблюдаются въ бромѣ и хлорѣ, хотя и менѣе рѣзко.

Всѣ эти факты указываютъ на цѣлесообразность такихъ понятій, какъ нормальный или молекулярный вѣсъ, и на ихъ пригодность къ объясненію даже болѣе сложныхъ явленій. Они выдержали испытаніе и при изслѣдованіи паровъ такихъ элементовъ, въ которыхъ нормальные и пайные вѣса выражаются однимъ и тѣмъ же числомъ. Такова, напримѣръ, ртуть; пары ея при нагрѣваніи до самыхъ высокихъ температуръ не обнаруживаютъ никакого измѣненія плотности. Съ точки зрѣнія молекулярной гипотезы это слѣдуетъ понимать въ томъ смыслѣ, что молекулы, состоящія всего изъ одного атома, не могутъ быть подвергнуты дальнѣйшему разложенію.

ГЛАВА ПЯТАЯ.

Кинетическая теорія газовъ.

Необычайная простота механическихъ свойствъ газовъ, которая обнаруживается въ ихъ однообразномъ отношеніи къ измѣненію давленія и температуры, наводитъ на мысль объяснить свойства газовъ на основаніи одного нагляднаго представленія объ ихъ строеніи. Еще Данииль Бернулли, въ 1738, развили взгляды, аналогичныя надимъ современнымъ воззрѣніямъ. Однако лишь въ новѣйшее время, особенно благодаря работамъ Клаузиуса и Максвелла, удалось широко развить кругъ относящихся сюда идей и примѣнить ихъ къ объясненію самыхъ разнообразныхъ явленій.

Основнымъ фактомъ въ этой области явленій слѣдуетъ считать стремленіе газовъ къ расширенію, въ силу котораго они равномерно заполняютъ всякій представленный имъ объемъ. По аналогіи съ притягательной силой тяжести, дѣйствующей на растояніи, первоначально принимали, что между газовыми молекулами дѣйствуетъ особая отталкивательная сила; однако, этимъ путемъ не удалось прийти къ сколько-нибудь нагляднымъ выводамъ. Только когда на свойства газовъ стали смотрѣть, какъ на результатъ движенія особаго рода, удалось установить удовлетворительную гипотезу.

Согласно этой гипотезѣ, газъ состоитъ изъ весьма большого числа мельчайшихъ частицъ; частицы эти не находятся въ покоѣ, но движутся съ громадной скоростью въ различныхъ направленіяхъ. Поэтому, какъ только газу предоставлено свободное пространство, въ него врываются двигающіяся въ соответственномъ направленіи молекулы, и такимъ путемъ получается быстрое заполненіе свободнаго пространства газомъ. Благодаря непрерывному движенію частицъ, въ различныхъ частяхъ занимаемаго газомъ пространства находится одинаковое количество молекулъ, такъ что плотность газа вездѣ одинакова.

При непрерывномъ движеніи своемъ въ различныхъ направленіяхъ молекулы ударяются о стѣнки сосуда, заключающаго газъ, отражаются отъ нихъ и снова направляются внутрь. Эти непрерывныя толчки, испытываемые сосудомъ производятъ на стѣнки извѣстное давленіе, которое, очевидно, зависитъ, какъ отъ числа молекулъ, такъ и отъ массы и скорости каждой изъ нихъ.

Чтобы вычислить это давленіе, представимъ себѣ ограниченное пространство въ формѣ куба, ребро котораго равно l . Число молекулъ, занимающихъ этотъ объемъ, пусть будетъ n , и пусть всѣ эти молекулы будутъ совершенно

одинаковы между собою, при чемъ каждая изъ нихъ обладаетъ массой m и скоростью c . Наконецъ, положимъ, что движеніе совершается одинаковымъ образомъ во всѣхъ направленіяхъ.

Разсмотримъ теперь одну изъ этихъ молекулъ, движущуюся въ какомъ-нибудь направленіи со скоростью c . По законамъ механики скорость эта можетъ быть разложена на три взаимно перпендикулярныя слагающія U , V и W , при чемъ эти величины связаны между собою уравненіемъ:

$$U^2 + V^2 + W^2 = c^2.$$

Положимъ, что эти слагающія параллельны ребрамъ куба. Дѣйствіе какой-нибудь молекулы, ударяющейся въ стѣнку куба въ наклонномъ къ ней направленіи со скоростью c , будетъ таково, какъ если бы она ударила перпендикулярно къ этой стѣнкѣ, со скоростью соотвѣтствующей слагающей. Если мы рассмотримъ сперва слагающую u , то увидимъ, что ударяясь въ стѣнку, молекула отдаетъ ей количество движенія mu , затѣмъ при отраженіи получаетъ такое же количество движенія, но съ обратнымъ знакомъ, такъ что общее дѣйствіе молекулы на стѣнку будетъ $2mu$.

Но въ единицу времени каждая молекула ударится въ обѣ параллельныя грани куба $\frac{u}{c}$ разъ, т. е. столько разъ, сколько разъ разстояніе стѣнокъ l содержится въ пространствѣ, пробѣгаемомъ молекулой въ единицу времени, и потому общее дѣйствіе каждой молекулы въ единицу времени будетъ $\frac{2mu^2}{l}$.

Такія же выраженія получаются и для двухъ другихъ слагающихъ движенія, такъ что общее дѣйствіе каждой молекулы въ единицу времени на всѣ шесть сторовъ куба выразится черезъ $\frac{2m}{l}(u^2+v^2+w^2)$, или на основаніи уравненія, указаннаго выше, $\frac{2mc^2}{l}$. Если число молекулъ = n , то общее ихъ дѣйствіе будетъ $\frac{2mnc^2}{l}$. Чтобы отсюда найти давленіе p на единицу площади, послѣднее выраженіе нужно раздѣлить на величину поверхности, которая для куба равна $6l^2$. Отсюда $p = \frac{2mnc^2}{6l^3}$, или, такъ какъ l^3 есть объемъ куба,

$$pv = \frac{1}{3}mnc^2.$$

Къ такому основному уравненію приводитъ насъ принятая нами выше гипотеза о механическомъ строеніи газа. Въ правой части этого уравненія находятся завѣдомо постоянныя величины для данной массы газа. Отсюда слѣдуетъ, что произведеніе давленія на объемъ въ нашей механической системѣ есть величина постоянная, а это и есть законъ Бойля.

Доказательство этого уравненія основано на предположеніи, что газъ заключенъ въ сосудѣ кубической формы; не трудно, однако, распространить доказательство и на тотъ случай, когда сосудъ имѣетъ какую угодно другую форму, такъ какъ мы съ любой степенью точности можемъ представить его состоящимъ изъ большого числа небольшихъ кубовъ; промежуточные стѣнки кубовъ будутъ испытывать съ обѣихъ сторовъ одинаковое давленіе, и потому ихъ можно опустить, несколько не нарушая состоянія системы.

Величина mt въ послѣднемъ уравненіи есть произведеніе массы одной молекулы на ихъ число, слѣдовательно, представляетъ общую массу газа. Припомнимъ, что произведеніе движущейся массы на половину квадрата ея скорости, $\frac{mc^2}{2}$, называется ея живой силой. Напишемъ наше уравненіе въ видѣ:

$$pv = \frac{2}{3} \frac{mnc^2}{2}.$$

мы можемъ сказать, что произведеніе давленія на объемъ газа равно $\frac{2}{3}$ живой силы его молекулъ. Въ различныхъ газахъ, когда они имѣютъ одинаковый объемъ при одинаковомъ давленіи, общая живая сила молекулъ одинакова.

Это справедливо для всякой величины живой силы; если мы изменим температуру газа, то при этом изменится его давление или объем, или, вообще говоря, произведение этих двух величин. Так как из множителей стоящих в правой части уравнения, масса не подлежит никаким изменениям, то очевидно, что при изменениях температуры газа должна меняться скорость его молекул. Изменения эти таковы, что квадраты скоростей пропорциональны абсолютной температурѣ.

Два газа находятся между собою в равновесии относительно температуры, если при взаимном соприкосновении не изменяют своего первоначального объема и давления. Спрашивается теперь, в каких условиях двѣ такія механическія системы, какими мы себя представляемъ газы, при неодинаковой массѣ движущихся частицъ, не будутъ оказывать другъ на друга никакого вліянія. Вычисления (мы не приводимъ ихъ здѣсь въ виду ихъ сложности) показываютъ, что для этого необходимо, чтобы живая сила движущихся массъ была одинакова. Такимъ образомъ, в различныхъ газахъ одинаковымъ измененіямъ температуры должно соответствовать одинаковое измененіе живой силы молекулъ. Съ другой стороны, произведение pv всегда пропорционально живой силѣ; слѣдовательно, в различныхъ газахъ одинаковыя измененія температуры влекутъ за собой пропорциональныя измененія произведенія pv , а это и есть законъ расширения газовъ въ его самомъ общемъ видѣ. Мы видимъ, что и онъ можетъ быть выведенъ, какъ одно изъ слѣдствій гипотезы о механическомъ строении газовъ.

Наконецъ, законъ Авогадро, согласно которому въ равныхъ объемахъ различныхъ газовъ въ одинаковыхъ условияхъ находится одинаковое количество частицъ, также можетъ быть выведенъ изъ принятыхъ нами положеній. Пусть p_1 и v_1 будетъ давление и объемъ одного газа, а p_2 и v_2 другого газа. По предположенію $p_1 = p_2$ и $v_1 = v_2$, слѣдовательно, $p_1 v_1 = p_2 v_2$. Выше мы нашли, что $pv = \frac{2}{3} \frac{mnc^2}{2}$, а потому

$$m_1 n_1 \frac{c_1^2}{2} = m_2 n_2 \frac{c_2^2}{2}.$$

Выше было указано, что два газа имѣютъ одинаковую температуру, если живыя силы ихъ молекулъ одинаковы, т. е. если

$$m_1 \frac{c_1^2}{2} = m_2 \frac{c_2^2}{2};$$

сопоставивъ это уравненіе съ предыдущимъ, получимъ:

$$n_1 = n_2,$$

Итакъ, если давление и температура равныхъ объемовъ двухъ газовъ одинаковы, то и число молекулъ ихъ также одинаково. Такимъ образомъ, совершенно независимымъ путемъ, хотя также на основаніи гипотезы, мы снова приходимъ къ тому самому заключенію, которое раньше признали за наиболѣе вѣроятное выраженіе молекулярной гипотезы.

Приведенныя здѣсь отношенія позволяютъ вычислить скорость, съ которой движутся молекулы различныхъ газовъ. Решивъ уравненіе $pv = \frac{1}{3} mnc^2$ относительно c , получаемъ $c = \sqrt{\frac{3pv}{m_1 n_1}}$.

Возьмемъ одинъ граммъ кислорода при 0° и 76 ст. давленія; масса его $m = 1$, объемъ v кислорода въ этихъ условияхъ, какъ извѣстно, $v = 699,4$ (стр. 43); давленіе одной атмосферы въ абсолютныхъ единицахъ равно 1013130. Произведя вычисленія, получаемъ

$$c = 46103.$$

Такимъ образомъ, молекула кислорода въ указанныхъ условияхъ движется со скоростью 46103 ст/сек., или почти подмилметра въ секунду.

Въ формулѣ $c = \sqrt{\frac{3pv}{m}}$ дробь $\frac{mv}{m}$ имѣеть простое значеніе; это — масса, дѣленная на объемъ, т. е. удѣльный вѣсъ газа, отнесенный къ водѣ; если мы обозначимъ его черезъ ρ , то формула принимаетъ видъ $c = \sqrt{\frac{3p}{\rho}}$, т. е. скорости молекулъ различныхъ газовъ обратно пропорціональны корню квадратному изъ ихъ удѣльныхъ вѣсовъ.

Непосредственное наблюденіе этихъ скоростей, конечно, невозможно; однако, общія механическія соображенія показываютъ, что при истеченіи газовъ черезъ узкія отверстія въ тонкой стѣнкѣ скорости истеченія должны быть обратно пропорціональны корню квадратному изъ удѣльнаго вѣса газа, независимо отъ какихъ бы то ни было представленій о внутреннемъ строеніи газа. Опытъ подтверждаетъ справедливость этого вывода, чѣмъ, конечно, доказывается прежде всего справедливость общаго механическаго закона. Тѣмъ не менѣе, заслуживаетъ вниманія и то, что явстическая теорія, которая скорость истеченія ставитъ въ зависимость отъ скоростей молекулъ, приводитъ къ тѣмъ же самымъ выводамъ.

Если принять во вниманіе громадную скорость газовыхъ молекулъ, то невольно возникаетъ вопросъ, почему, напримѣръ, пахучій газъ, развивающійся въ какомъ-нибудь углу сравнительно небольшой комнаты, не распространяется мгновенно по всей комнатѣ, а требуетъ для этого значительнаго времени. Вопросъ этотъ былъ выдвинутъ въ качествѣ существеннаго возраженія противъ явстической теоріи газовъ.

Отвѣтъ на него былъ данъ Клазиусомъ, который показалъ, что хотя молекулы на своемъ пути обладаютъ громадной скоростью, но путь, пробитый каждой изъ нихъ до столкновенія съ другими молекулами, по всему вѣроятію, очень малъ. Истинный путь молекулы представляется не въ видѣ длинной прямой линіи, но въ видѣ неправильной змѣгообразной линіи, состоящей изъ цѣлага ряда короткихъ прямыхъ. Пробѣгая свой путь, молекула, несмотря на громадную скорость, вообще говоря, весьма мало удаляется отъ своей исходной точки.

Второй вопросъ, на который наводятъ насъ наши выводы, состоитъ въ томъ, можно ли допускать, что всѣ молекулы даннаго газа обладаютъ одинаковой скоростью. Въ самомъ дѣлѣ, благодаря непрерывному ряду столкновеній, некоторыя молекулы должны обладать, очевидно, большею скоростью, другія меньшею, и вообще въ данный моментъ времени въ газѣ должны существовать всевозможныя скорости.

Возраженіе это заслуживаетъ вниманія. Однако, сдѣланные нами выводы будутъ справедливы и для того случая, если подъ скоростью c мы будемъ разумѣть среднюю скорость, при которой живая сила газовыхъ молекулъ какъ разъ будетъ равна суммѣ дѣйствительныхъ живыхъ силъ всѣхъ молекулъ.

Вместо выраженія „живая сила“ во всѣхъ нашихъ выводахъ слѣдуетъ, строго говоря, поставить „средняя живая сила“. Очевидно, что общіе выводы отъ этого несколько не измѣнятся.

Максвеллъ вычислилъ распредѣленіе скоростей въ механической системѣ, аналогичной нашей, допуская, что она находится въ состояніи равновѣсія. Вычисленія эти весьма сложны и приводятъ къ формулѣ:

$$y = \frac{3}{\sqrt{\pi}} \cdot x^2 \cdot e^{-x^2},$$

гдѣ y есть вѣроятность существованія скорости x , при чемъ за единицу принята наибольшая вѣроятная скорость; π — отношеніе окружности къ диаметру, а e основаніе натуральныхъ логарифмовъ.

Эти соображенія даютъ намъ уже болѣе точную картину о свойствахъ газообразной системы согласно кинетической гипотезѣ. Молекулы движутся во всѣхъ направленіяхъ съ весьма различными скоростями, постоянно сталкиваясь при этомъ между собою. Очевидно, что при данныхъ условіяхъ можно опредѣлить среднюю длину пути, которую должна пробѣгать молекула до столкновенія съ другими молекулами. Молекулы будутъ сталкиваться тѣмъ рѣже, чѣмъ дальше онѣ отстоятъ другъ отъ друга, и тѣмъ чаще, чѣмъ больше поперечное сѣченіе отдѣльныхъ молекулъ. Средняя длина пути L , такимъ образомъ, должна быть пропорціональна величинѣ объема, приходящагося на каждую молекулу, и слѣдовательно, обратно пропорціональна числу молекулъ n въ единицѣ объема. Далѣе, величина L обратно пропорціональна поперечному сѣченію, ξ^2 молекулъ, гдѣ подъ ξ разумѣется наименьшее разстояніе, до котораго могутъ сблизиться

центры тяжести двухъ молекулъ. Точное выраженіе для L найдено Мейеромъ; оно имѣетъ видъ

$$L = \frac{1}{\pi\sqrt{2}n\zeta^2}$$

Въ настоящее время намъ пока неизвѣстны ни n , ни ζ , однако мы можемъ вывести нѣкоторыя заключенія о числовомъ значеніи этихъ величинъ. Для этого мы обратимся къ тѣмъ же явленіямъ, которыя выше привели насъ къ вопросу о длинѣ пути молекулъ, т. е. къ скорости распространенія газа въ газообразной средѣ, или къ скорости диффузии газа. Теорія этого процесса, равно какъ и аналогичныхъ ему явленій тренія и теплопроводности газовъ, разработана далеко не совершенно, несмотря на обиліе работъ въ этой области. Однако, уже въ настоящее время опредѣленія длины пути молекулъ по различнымъ методамъ дали довольно согласныя между собою результаты. Это очень малая величина и для воздуха, напримѣръ, въ обычныхъ условіяхъ она приблизительно равна 0,00001/ст.: следовательно, значительно меньше величинъ, достигающихъ микроскопическому наблюдению.

Опредѣливши L , легко найти изъ приведенной выше формулы величину $n\zeta^2$, т. е. сумму поперечныхъ сѣченій всѣхъ молекулъ, заключающихся въ единицѣ объема. Такимъ образомъ, мы находимъ, напримѣръ, что въ одномъ кубическомъ сантиметрѣ воздуха сумма поперечныхъ сѣченій молекулъ равна болѣе, чѣмъ 1,5 квадратнымъ метрамъ. Это зависитъ отъ громаднаго числа и небольшой величины молекулъ, ибо чѣмъ мельче раздроблена масса данной плотности, тѣмъ больше общая сумма поперечныхъ сѣченій частицъ.

Что касается величины молекулъ, то для опредѣленія ея необходимо знать еще одну величину: общій объемъ всѣхъ молекулъ.

Если молекулы данной массы газа сами занимаютъ измѣримое пространство, то это обстоятельство, очевидно, должно оказать вліяніе на приложимость закона Бойля. Такъ, если діаметръ молекулы, которая движется въ пространствѣ кубической формы перпендикулярно къ двумъ его стѣнкамъ, составляетъ сотую часть разстоянія между послѣдними, то, очевидно, что число ударовъ будетъ больше, чѣмъ въ томъ случаѣ, когда молекулы вовсе не имѣютъ протяженія. Молекулы придется пробѣгать каждый разъ не все разстояніе между стѣнками, а нѣсколько меньшее пространство, такъ какъ ея собственный діаметръ имѣетъ нѣкоторое протяженіе. Въ силу этого, давленіе при уменьшеніи объема должно возрастать быстрѣе, чѣмъ слѣдуетъ по закону Бойля. Легко ввести соответствующую поправку въ выраженіе закона Бойля. Объемъ, занимаемый молекулами, обозначимъ черезъ b ; въ такомъ случаѣ законъ Бойля придется отнести не ко всему объему газа, а лишь къ объему $v - b$, не занятому самими молекулами (срав. стр. 40), и, такимъ образомъ, вмѣсто уравненія $p v = RT$, получимъ:

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

Поправка b будетъ имѣть тѣмъ больше значенія, чѣмъ меньше объемъ, занимаемый газомъ, и можетъ быть точно измѣрена только при большихъ давленіяхъ. Она объясняетъ отклоненія, замѣченные Реньо у водорода, и найденныя Наттереромъ и Амага у всѣхъ газовъ при сильномъ давленіи (стр. 40). Этимъ способомъ Будде (1874) вычислилъ, что, напр., для водорода при 76 сантиметрахъ давленія $b = 0,00062$. Ванъ-деръ-Ваальсъ показалъ, что съ точки зрѣнія кинетической гипотезы подъ b слѣдуетъ разумѣть не молекулярный объемъ, а величину, въ четыре раза большую.

Согласно приведеннымъ выше вычисленіямъ (стр. 58), сумма поперечныхъ сѣченій всѣхъ молекулъ водорода, занимающихъ объемъ въ одинъ кубическій сантиметръ при 76 ст. давленія, составляетъ 9500 ст. ². Если мы положимъ, что молекулы имѣютъ форму куба, съ ребромъ x , то произведеніе $x \times 9500$ представитъ полный объемъ всѣхъ молекулъ, слѣдовательно, будетъ равно $\frac{1}{4} \times 0,00062$ ст. ³; откуда $x = 1,6 \times 10^{-8}$ ст.

Для другихъ газовъ получаются числа, въ большинствѣ случаевъ, нѣсколько большія, при чемъ величина ихъ вообще возрастаетъ съ возрастаніемъ атомнаго вѣса и съ увеличеніемъ сложности состава вещества. Впрочемъ, этия опредѣленія еще не достають точности, а потому мы и не приводимъ ихъ здѣсь. Слѣдуетъ замѣтить, что найденная только что величина „молекулярныхъ разбѣровъ“ вещества имѣеть опредѣленный физическій смыслъ, независимо отъ значенія кинетической гипотезы. Величина эта опредѣляетъ границу; ниже которой вещество пріобрѣтаетъ свойства, отличныя отъ тѣхъ, съ которыми мы привыкли имѣть дѣло, работая съ большими количествами матеріи. Впоследствии намъ придется не разъ встрѣтиться съ величинами аналогичнаго характера.

Кромѣ отклоненій отъ закона Бойля, обнаруживающихся при высокихъ давленіяхъ и проявляющихся въ томъ, что объемы оказываются больше теоретическихъ, всѣ газы, кромѣ водорода, обнаруживаютъ и другого рода отклоненія, которыя замѣчаются уже при ужьренныхъ давленіяхъ, и при томъ въ обратномъ направленіи: наблюдаемые объемы оказываются менѣе теоретическихъ. Для объясненія этого допущается, что взаимодѣйствіе молекулъ, вызывающее въ жидкихъ и твердыхъ тѣлахъ ихъ сѣвленіе, проявляется также и въ газахъ и нѣсколько убавляетъ давленіе, развивающееся въ газахъ въ силу движенія молекулъ. Ванъ-деръ-Ваальсъ (1879) развилъ теорію, по которой это взаимодѣйствіе пропорціонально квадрату плотности, или обратно пропорціонально квадрату объема. Такимъ образомъ, къ вышему давленію нужно прибавить величину $\frac{a}{v^2}$. Если ввести въ газовое уравненіе обѣ эти поправки, то оно приметъ видъ:

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

Уравненіе это находитъ себя примѣненіе, главнымъ образомъ, при переходѣ газообразнаго состоянія въ жидкое и будетъ подробно рассмотрѣно ниже.

ГЛАВА ШЕСТАЯ.

Тепловыя явленія въ газахъ и первый законъ механической теоріи теплоты.

При первыхъ попыткахъ количественнаго изученія тепловыхъ явленій былъ установленъ законъ сохраненія тепла. Было установлено, что при соприкосновеніи тѣлъ, нагрѣтыхъ до различной температуры, теплота хотя и мѣняетъ мѣсто своего первоначальнаго пребыванія, но при этомъ количество ея остается неизмѣннымъ. Если принять, что количество тепла, заключающагося въ тѣлѣ, пропорціонально вѣсу тѣла и его температурѣ, то законъ сохраненія тепла позволяеть вычислить температуру, которая установится послѣ смѣшенія нѣсколькихъ порцій одного и того же вещества, нагрѣтыхъ до различной температуры. Замѣтимъ, что вычисленные такимъ образомъ числа вполне согласуются съ опытными данными. Пусть m_1 будетъ вѣсъ, а t_1 температура одной части вещества, m_2 и t_2 соотвѣтственныя величины другой порціи вещества, а температура, установившаяся послѣ смѣшенія, пусть будетъ t ; тогда прибыль тепла въ одномъ тѣлѣ выразится черезъ $m_1(t - t_1)$, а потеря тепла другого тѣла черезъ $m_2(t_2 - t)$. Обѣ эти величины должны быть одинаковы, такъ какъ, согласно закону сохраненія тепла, общее количество тепла должно быть неизмѣнно. Отсюда получаемъ уравненіе:

$$m_1(t - t_1) = m_2(t_2 - t),$$

изъ котораго легко опредѣлить t :

$$t = \frac{m_1 t_1 + m_2 t_2}{m_1 + m_2}$$

Если для смѣшенія взяты вещества неодинаковой природы, то въ этомъ случаѣ результаты опыта оказываются несогласными съ приведеннымъ уравненіемъ. Однако, дѣло легко исправить, если принять, что каждое вещество обладаетъ особой, ему присущей теплоемкостью, т.-е. если принять, что количества

тепла, получаемыя одинаковыми вѣсовыми количествами различныхъ веществъ при одинаковомъ измѣненіи температуры, опредѣляются не одною только массою вещества, но и его природою. Если мы въ наше уравненіе введемъ соотвѣтственные факторы c_1 и c_2 , то оно приметъ видъ: $m_1 c_1 (t - t_1) = m_2 c_2 (t_2 - t)$. Одной изъ величинъ c можно придать произвольное значеніе, и если затѣмъ опредѣлимъ подходящимъ образомъ вторую величину c , то тогда преобразованное такимъ путемъ уравненіе дастъ результаты, вполне согласныя съ опытомъ.

Величины c называются удѣльной теплотой даннаго вещества. Удѣльная теплота воды произвольно принимается равной единицѣ; поэтому, если одно изъ взятыхъ веществъ—вода, то уравненіе наше принимаетъ видъ:

$$m_1 c_1 (t - t_1) = m_0 (t_0 - t),$$

или: $c = \frac{m_0(t_0 - t)}{m_1(t - t_1)}$, гдѣ величины, обозначенныя индексомъ 0, относятся къ водѣ.

Уравненіе это служитъ для опредѣленія удѣльной теплоты вещества.

Въ нашихъ разсужденіяхъ мы все время принимали, во-первыхъ, что известна абсолютная, т.-е. независящая отъ свойствъ какаго бы то ни было вещества, температурная шкала и, во-вторыхъ, что удѣльная теплота вещества не мѣняется съ температурой. Относительно перваго пункта мы можемъ замѣтить, что шкала ртутнаго термометра довольно близко совпадаетъ съ абсолютной шкалой, такъ что мы свободно одну изъ нихъ можемъ замѣнить другой. Что касается удѣльной теплоты, то она вообще мѣняется съ температурой, однако не въ такой степени, чтобы эти измѣненія существовали повліяли на вѣрность вычисленнаго результата.

Принявъ удѣльную теплоту воды за единицу, мы тѣмъ самымъ опредѣляемъ единицу количества тепла: это такое количество тепла, которое необходимо сообщить одному грамму воды для повышенія ея температуры на одинъ градусъ. Это количество тепла называется (малой) калоріей и обозначается черезъ c или cal . Отсюда мы приходимъ къ другой формѣ опредѣленія понятія „удѣльная теплота“: это—количество тепла въ калоріяхъ, которое нужно сообщить одному грамму вещества, чтобы поднять его температуру на одинъ градусъ. Или вообще: удѣльной теплотой называется отношеніе сообщеннаго количества тепла къ происходящему при этомъ повышеніи температуры, отношеніе къ единицѣ вѣса. Если первое назовемъ черезъ dW , послѣднее черезъ dt ,¹⁾ а черезъ m обозначимъ вѣсъ тѣла, то его удѣльная теплота $c = \frac{1}{m} \cdot \frac{dW}{dt}$.

Мы будемъ далѣе относить сообщенное количество тепла не къ вѣсовой единицѣ, а къ нѣкоторому другому количеству вещества, въ большинствѣ, къ пайному вѣсу. Въ такомъ случаѣ, произведеніе удѣльной теплоты на вѣсъ тѣла мы будемъ называть его теплоемкостью. Величина эта равна просто отношенію сообщеннаго тепла къ происшедшему повышенію температуры: $K = dW/dt$; при этомъ, конечно, необходимо указать, съ какимъ количествомъ вещества приходится имѣть дѣло.

Всѣ эти опредѣленія и выводы оказывались вполне согласными съ опытомъ, пока изслѣдовались тепловыя явленія въ однихъ лишь твердыхъ и жидкихъ тѣлахъ. Но при попыткѣ примѣнить ихъ къ газамъ обнаружился новыя явленія, которыя противорѣчили закону сохраненія тепла, въ приведенномъ выше простѣйшемъ его видѣ. Разъясненіе этихъ противорѣчій въ концѣ концовъ снова привело къ „закону сохраненія“, но уже болѣе общаго характера. Это—самый общій законъ природы, извѣстный намъ въ настоящее время. Открытіе его произвело глубочайшій переворотъ во всей физикѣ и химіи.

Итакъ, займемся изслѣдованіемъ тепловыхъ явленій въ газахъ.

Удѣльная теплота воздуха оказывается равной 0,2375, если только опытъ

1) Въ высшей математикѣ принято обозначать измѣненія величинъ буквою d ; мы будемъ часто пользоваться этимъ способомъ обозначенія.

вести слѣдующимъ образомъ: заключенный въ систему трубокъ воздухъ нагрѣваютъ до определенной температуры и опускаютъ затѣмъ въ калориметръ, гдѣ онъ и отдаетъ полученное тепло калориметрической жидкости; при этомъ воздухъ находится все время подъ одинаковымъ давленіемъ.

Съ другой стороны, извѣстны слѣдующіе факты. Если сжимать воздухъ, то онъ нагрѣвается; сообщенное при этомъ тепло dW равно нулю, а измѣненіе температуры dt имѣетъ нѣкоторую конечную величину; поэтому частное $\frac{dW}{dt}$ равно нулю, слѣдовательно, и удѣльная теплота равна нулю. При расширеніи воздухъ, наоборотъ, охлаждается; если ему сообщить столько тепла, чтобы температура оставалась неизмѣнной, то dW будетъ конечная величина, а dt —нуль, слѣдовательно, удѣльная теплота, въ этомъ случаѣ, бесконечно велика. Если же при этомъ объемъ газа будетъ также измѣняться, то удѣльная теплота будетъ величина неопредѣленная: ее можно принять равной любой величинѣ.

Замѣтимъ далѣе, что Гѣ-Люссакъ (1807) произвелъ слѣдующій опытъ. Полый шаръ онъ наполнял воздухомъ подъ давленіемъ, изъ другого подобнаго шара, наоборотъ, выкачивалъ воздухъ. Оба шара погружались въ калориметръ, и полости ихъ соединялись между собою, такъ что сжатый воздухъ могъ расширяться. Въ этомъ опытѣ не было замѣчено никакого измѣненія температуры калориметра. Такимъ образомъ, одно измѣненіе объема газа не ведетъ къ измѣненію его температуры.

Въ этихъ, повидимому, противорѣчивыхъ фактахъ разобрался впервые Р. Мейеръ (1842). На вопросы: откуда берется тепло, развивающееся при сжатіи газа, и куда оно дѣвается, исчезая при его расширеніи, онъ отвѣтилъ: работа, затрачиваемая на сжатіе, превращается въ теплоту, а работа, которую совершаетъ газъ, преодолевая при расширеніи внѣшнее давленіе воздуха, не можетъ возникать изъ ничего: она совершается за счетъ теплоты, теряемой газомъ. Если при расширеніи газъ не преодолеваетъ никакого внѣшняго давленія, то ему не приходится производить работы, а потому въ этомъ случаѣ не замѣчается никакой потери тепла, что и наблюдается въ опытѣ Гѣ-Люссака.

Работа и теплота являются здѣсь какъ двѣ различныя формы одного и того же объекта, какъ желтый и красный фосфоръ, или какъ алмазь и аморфный уголь. Мейеръ считалъ, что это „нѣчто“, или это основное начало, не можетъ быть ни создано, ни уничтожено, но что оно постоянно во всѣхъ условіяхъ; оно можетъ измѣнять форму своего проявленія, но количество его не подлежитъ никакимъ измѣненіямъ.

Это постоянное Мейеръ назвалъ „силой“. Однако, въ механикѣ это слово имѣетъ другое значеніе, далеко не тождественное съ тѣмъ, которое ему придавалъ Мейеръ, и это повело къ нѣкотораго рода путаницѣ. Въ настоящее время во всеобщее употребленіе вошло названіе энергія; и принципъ, высказанный Мейеромъ, называется закономъ сохраненія энергіи.

Принципъ этотъ является опытнымъ закономъ, и при томъ столь же общаго значенія, какъ и принципъ сохраненія вещества. Какъ беззнаніе послѣдняго закона вызвало тщетныя попытки алхимиковъ создать много золота изъ небольшого количества серебра или свинца, такъ незнаніе перваго закона привело также къ невыполнимой задачѣ—создать регрессию шовіле. Тотъ фактъ, что созданіе работы изъ ничего считалось вообще исполнимой задачею, доказываетъ, что идея сохраненія энергіи вовсе не присуща нашему разуму, какъ это иногда утверждаютъ. Законъ сохраненія энергіи на ряду съ закономъ сохраненія вещества является самымъ широкимъ и глубокимъ обобщеніемъ, къ которому естественное суммо привели добытые опытнымъ путемъ факты.

Чтобы примѣнить эти идеи къ тепловымъ явленіямъ, наблюдаемымъ въ газахъ, Мейеръ поступалъ слѣдующимъ образомъ.

Удѣльная теплота воздуха при постоянномъ давленіи, когда онъ расширяется отъ нагрѣванія, совершая внѣшнюю работу, найдена равной 0,2735. Это значитъ, что одинъ граммъ воздуха для нагрѣванія на одинъ градусъ требуетъ

0,2735 калорій; при этомъ онъ расширяется и совершаетъ нѣкоторую работу. Величина этой работы можетъ быть вычислена слѣдующимъ образомъ: 1 граммъ воздуха занимаетъ при 0° объемъ 773,3 ст.³ при давленіи въ одну атмосферу. При нагреваніи на 1 градусъ объемъ увеличивается на $\frac{1}{273}$, т.-е. на 2,830 ст.³; произведеніе этого числа на давленіе даетъ величину совершенной работы. Давленіе въ одну атмосферу равно 1033 гр/ст.²; слѣдовательно, въ нашемъ случаѣ работа равна $2830 \times 1033 = 2923$ гр/ст., т.-е. равна работѣ поднятія 2923 граммовъ на одинъ сантиметръ.

Съ другой стороны, удѣльная теплота воздуха при постоянномъ объемѣ, когда вовсе нѣтъ внѣшней работы, найдена равной 0,1683. Слѣдовательно, для нагреванія одного грамма воздуха на одинъ градусъ требуется 0,1683 калорій. Разница двухъ этихъ теплоемкостей представляетъ тепловой эквивалентъ совершенной работы; при этомъ, конечно, предполагается, что во вниманіе принято все затраченное тепло и вся работа. Но, опредѣленія обѣихъ теплоемкостей отличаются другъ отъ друга тѣмъ, что въ первомъ опытѣ, помимо совершенія внѣшней работы, происходитъ увеличеніе объема, между тѣмъ какъ во второмъ случаѣ объемъ остается постояннымъ; не оказываетъ ли это обстоятельство вліянія на конечный результатъ опытовъ?

Оказывается, что нѣтъ. Гё-Люссакъ показалъ, что простое увеличеніе объема воздуха не ведетъ къ повышенію температуры, если при этомъ не совершается внѣшней работы. Такимъ образомъ, если мы представимъ себѣ, что газъ при постоянномъ давленіи расширился на 2,830 ст.³, не совершая внѣшней работы, то на это измѣненіе потребуется опять-таки всего лишь 0,1683 калорій, такъ что все различіе обонхъ опытовъ сводится къ тому, что въ первомъ случаѣ газъ совершаетъ внѣшнюю работу и поглощаетъ соответственное количество тепла, тогда какъ во второмъ случаѣ внѣшней работы нѣтъ никакой.

Такимъ образомъ, разность обѣихъ теплоемкостей, $0,2375 - 0,1683 = 0,0692$ калорій, должна представлять эквивалентъ совершенной работы — 2923 гр/ст. Слѣдовательно, на одну калорію придется 42240 гр/ст. работы. Величина эта называется механическимъ эквивалентомъ тепла.

Мейеръ съ самаго начала обратилъ вниманіе на то, что совершенная работа должна быть пропорціональна поглощенной теплотѣ не только въ томъ случаѣ, когда она совершается расширяющимся газомъ; должны существовать и другіе виды работы, или энергіи, обладающіе тѣмъ же основнымъ свойствомъ. Однако, онъ не ставилъ дальнѣйшихъ опытовъ въ этой области. Подробной опытной разработкой этого вопроса мы обязаны Джаулю, который посвятилъ ему много лѣтъ усиленной работы (1843). Первый его опытъ касался работы падающаго тѣла, т.-е. взаимнаго отношенія энергіи положенія (Distalzenenergie) и теплоты. Въ этомъ случаѣ совершенная работа выражается произведеніемъ вѣса на высоту паденія. При свободномъ паденіи работа превращается въ энергію движенія (стр. 4), но ее можно также перевести въ тепло съ помощью тренія, и тогда падающее тѣло достигнетъ земли со скоростью, равной нулю. Джауль пользовался этимъ путемъ работой паденія, чтобы привести во взаимное треніе двѣ желѣзныя пластинки, погруженныя въ сосудъ, наполненный водой; такъ какъ пластинки при этомъ не претерпѣваютъ никакого измѣненія, то работа дѣлится въ теплоту, и количество ея легко вычислить, зная повышеніе температуры воды и ея вѣсъ. Если сравнить найденное тепло съ количествомъ работы, то получается, какъ это показалъ Джауль, между этими числами постоянное отношеніе, независящее ни отъ способа перехода работы въ теплоту, ни отъ прочихъ условий опыта. Въ среднемъ изъ пѣлаго ряда опытовъ найдено, что 42660 гр/ст. равны одной калоріи; это означаетъ, что когда произведеніе изъ высоты паденія на вѣсъ равно 42660, то работа эта можетъ нагрѣть 1 граммъ воды на 1° С. Число это прекрасно совпадаетъ съ вычисленнымъ выше, если принять во вниманіе степень точности, съ которою могутъ быть опредѣлены величины, входящія въ его выраженіе.

Чтобы перейти отсюда къ абсолютнымъ единицамъ, вспомнимъ, что сила тяжести равна 980,5 абсолютныхъ единицъ, такъ какъ 1 граммъ подъ вліяніемъ силы тяжести приобретаетъ ускореніе 980,5 ст. въ секунду; отсюда калорія въ абсолютныхъ единицахъ равна $4,183 \times 10^7$ эрговъ.

Удельная теплота воды нѣсколько мѣняется съ температурой, и потому количество работы потребное для одинаковаго нагреванія данной массы воды при различныхъ температурахъ не одинаково. Замѣчаемыя при этомъ небольшія разницы Ролендъ (1879) наблюдалъ непосредственно на опытѣ. Приведенныя выше числа относятся къ средней температурѣ въ 18°.

Мы ясно видимъ теперь, что введенная нами выше тепловая единица, калорія, до нѣкоторой степени, совершенно произвольна и несистематична съ точки зрѣнія ученія объ энергіи. Въ самомъ дѣлѣ, различные виды механической энергіи опредѣляются все такъ, что общей единицей мѣры для нихъ служить эргъ; признавъ теперь теплоту за особый видъ энергіи, мы должны точно также измѣрять ее въ тѣхъ же единицахъ, т.-е. въ эргахъ. Этотъ необходимый шагъ до сихъ поръ еще не былъ сдѣланъ въ научной литературѣ; чтобы облегчить переходъ къ новой единицѣ, въ нашей книгѣ все тепловыя данныя будутъ указаны въ эргахъ.

Что касается самой этой единицы, то о ней слѣдуетъ замѣтить, что для большинства измѣреній и вычисленій она чрезчуръ мала. Гораздо удобнѣе былъ бы мегэргъ. Однако, въ электричествѣ принята практическая единица— джауль, равная 10,000,000 эрговъ и обозначаемая обыкновенно буквою *j*; поэтому мы считаемъ удобнымъ принять эту единицу и въ нашей книгѣ. Такимъ образомъ, малая калорія = 4,183 джаулямъ и, вообще,

$$1 \text{ cal} = 4,183j \text{ и } 1j = 0,2391 \text{ cal.}$$

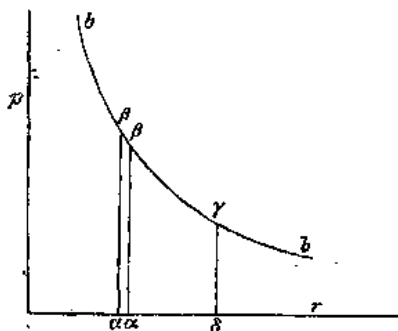
Кромѣ этой единицы, обозначаемой буквою *j*, мы также часто будемъ употреблять въ тысячу разъ большую единицу и будемъ обозначать ее черезъ *J*, такъ, что

$$1 \text{ cal} = 0,004183J \text{ и } 1J = 239,1 \text{ cal} = 10^{10} \text{ эргамъ.}$$

Во многихъ случаяхъ важно знать величину работы, которую совершаетъ газъ, расширяясь при постоянной температурѣ. Работа эта въ общемъ случаѣ равна произведенію изъ давленія на измѣненіе объема $p dv$, (гдѣ dv — измѣненіе объема). Вычисления нѣсколько усложняются, когда давленіе непостоянно.

Чтобы вычислить работу газа, изобразимъ графически связь между давленіемъ и объемомъ газа, откладывая величину ихъ на двухъ взаимно перпендикулярныхъ линияхъ, — объемъ по горизонтальной оси, а давленіе по вертикальной (стр. 36). Согласно формѣ уравненія газоваго состоянія $pv = RT$, получаемая такимъ образомъ кривая *bb'* обладаетъ тѣмъ свойствомъ, что въ каждой ея точкѣ произведеніе координатъ имѣетъ одну и ту же величину. Аналитическая геометрія учитъ, что кривая, обладающая этимъ свойствомъ, имѣетъ форму равносторонней гиперболы.

Работа, совершаемая при измѣненіи объема на dv , т.-е. произведеніе $p dv$, изображается на фиг. 7-й въ видѣ узкой четырехугольной фигуры $\alpha\alpha'\beta'\beta$, и потому вся работа, совершаемая газомъ при переходѣ его изъ состоянія β въ состояніе γ , будетъ равна суммѣ площадей всѣхъ узкихъ четырехугольниковъ $p dv$ и изобразится четырехугольной фигурой $\alpha\beta\gamma\delta$. Вычисленіе работы сводится, такимъ образомъ, къ такъ называемой квадратурѣ гиперболы.



Фиг. 7.

Задача эта не может быть рѣшена элементарнымъ путемъ, поэтому мы ограничимся тѣмъ, что приведемъ окончательный результатъ. Если газъ расширяется при температурѣ T отъ объема v_1 до объема v_2 , при чемъ давленіе его все время опредѣляется уравненіемъ $pv = RT$, то совершенная работа A выразится величиной:

$$A = RT \ln \frac{v_2}{v_1} = RT \ln \frac{p_1}{p_2},$$

гдѣ \ln означаетъ натуральный логарифмъ, т.-е. логарифмъ при основаніи $e = 2,71828$. Натуральные логорифмы можно получить изъ обыкновенныхъ, или десятичныхъ, умноживъ послѣдніе на 2,30259.

Возвращаясь снова къ вопросу объ удѣльной теплотѣ газовъ, мы видимъ что въ газахъ объ удѣльной теплотѣ можно говорить лишь тогда, если будетъ точно обозначено, совершается ли при нагрѣваніи газа внѣшняя работа, и какаѣ именно. Простѣйшій случай, очевидно, будетъ тотъ, когда внѣшняя работа равна нулю, т.-е. когда газъ заключенъ въ твердую оболочку, и въ этихъ условіяхъ опредѣляется его удѣльная теплота. Этотъ теоретически простѣйшій случай оказался на опытѣ почти невыполнимымъ. Оболочка, въ которую долженъ быть заключенъ газъ, по необходимости, принимаетъ участіе въ процессахъ нагрѣванія и охлажденія, и на это уходитъ значительная доля общаго количества теплоты, такъ какъ оболочка должна быть достаточно прочной, чтобы выдержать измѣненіе давленія газа, происходящее при измѣненіи его температуры; благодаря этому собственно на нагрѣваніе газа идетъ лишь небольшая часть общаго количества тепла. Только въ послѣднее время удалось Жоли (1890) преодолѣть трудность постановки этихъ опредѣленій, благодаря остроумно придуманнымъ дифференціальнымъ опытамъ; онъ получилъ числа, хорошо совпадающія съ величинами, полученными окольнымъ путемъ, который будетъ описанъ ниже.

Обыкновенно при опредѣленіи теплоемкости газа его нагрѣваютъ при постоянномъ внѣшнемъ давленіи. Этимъ путемъ получается удѣльная теплота при постоянномъ давленіи, которую мы будемъ обозначать черезъ C_p . Опыты для опредѣленія этой величины были произведены въ широкихъ размѣрахъ Реньо; результаты ихъ приведены ниже. Поздѣе Видеманъ повторилъ нѣкоторые изъ этихъ опытовъ и изслѣдовалъ для нѣкоторыхъ газовъ, содержащихъ углеродъ, измѣненіе удѣльной теплоты съ температурой.

Чтобы на основаніи удѣльной теплоты при постоянномъ давленіи C_p опредѣлить удѣльную теплоту при постоянномъ объемѣ C_v , нужно изъ удѣльной теплоты при постоянномъ давленіи вычесть тепловой эквивалентъ внѣшней работы. Вычисленія будутъ особенно просты, если мы будемъ относить всѣ числа къ молекулярнымъ количествамъ различныхъ газовъ. Въ этомъ случаѣ всѣ газы занимаютъ одинъ и тотъ же объемъ, именно 22,394 ст³, при 0° и 76 ст. ртутнаго столба, и при нагрѣваніи на 1° расширяются на $\frac{1}{273}$ часть этого объема. Отсюда внѣшняя работа при нагрѣваніи на 1° равна $p_0 v_0 / 273$; иными словами, она равна по величинѣ постоянной R общаго газоваго уравненія (стр. 52), т.-е. $8,31 \times 10^7$ эргъ/ T , или $8,31$ j/ T .

Такимъ образомъ, зная теплоемкость газа при постоянномъ давленіи, относенную къ молекулярному количеству его, т.-е. молекулярную теплоемкость при постоянномъ давленіи, легко вычислить молекулярную теплоемкость при постоянномъ объемѣ, стоитъ только изъ первой величины, если она выражена въ джауляхъ, вычесть 8,31, и вообще

$$C_v = C_p - R.$$

Обыкновенно молекулярная теплоемкость дается въ калоріяхъ. Въ такомъ случаѣ величину R нужно раздѣлить на 4,183, соответственно величинѣ калоріи въ джауляхъ; откуда $R = 1,99$. Молекулярная теплоемкость при постоянномъ давленіи на 1,99 с. больше молекулярной теплоемкости при постоянномъ объемѣ.

Въ слѣдующей таблицѣ приведены числа, найденныя Реньо.

	Формула.	Молекулярный вѣсъ.	Молекулярная теплоемкость въ J	
			при постоян- номъ давленіи.	при постоян- номъ объемѣ.
Кислородъ	O_2	32	29,12	20,81
Азотъ	N_2	28	28,58	20,22
Водородъ	H_2	2	28,53	20,22
Хлоръ	Cl_2	71	35,93	27,62
Бромъ	Br_2	160	37,10	28,79
Окись азота	NO	30	29,07	20,76
Окись углерода	CO	28	28,69	20,38
Хлористый водородъ	HCl	36,5	28,28	19,97
Углекислота	CO_2	44	39,99	31,68
Закись азота	N_2O	44	41,71	33,40
Вода	H_2O	18	36,22	27,91
Сѣрнистый ангидридъ	SO_2	64	41,08	32,77
Сѣроводородъ	H_2S	34	34,30	25,99
Сѣроуглеродъ	CS_2	76	49,71	41,40
Метанъ	CH_4	16	39,41	31,10
Хлороформъ	$HCCl_3$	119,5	77,61	69,30
Этиленъ	C_2H_4	28	49,99	41,68
Амміакъ	NH_3	17	35,97	27,66
Бензолъ	C_6H_6	78	121,50	113,20
Терпентинъ	$C_{10}H_{16}$	136	285,70	277,40
Метиловый спиртъ	CH_3O	32	60,87	52,56
Этиловый	C_2H_5O	46	86,60	78,29
Эфиръ	$C_4H_{10}O$	74	147,20	138,90
Сѣрнистый этиль	$C_4H_{10}S$	90	149,70	141,40
Хлористый	C_2H_5Cl	64,5	73,40	65,09
Бромистый	C_2H_5Br	109	84,50	76,19
Хлористый этиленъ	$C_2H_4Cl_2$	99	94,12	85,81
Ацетонъ	C_3H_6O	58	82,30	73,99
Уксуснокислый этиль	$C_4H_8O_2$	88	146,40	138,10
Хлористый кремній	$SiCl_4$	169	93,30	84,99
Треххлорист. фосфоръ	PCl_3	137,5	76,78	68,47
Треххлорист. мышьякъ	$AsCl_3$	181,5	84,50	76,19
Хлористый титанъ	$TiCl_4$	190	102,90	94,60
Хлорное олово	$SnCl_4$	260	101,00	92,70

Разсматривая приведенную таблицу, легко замѣтить нѣкоторыя особенности. Такъ, молекулярныя теплоемкости двухатомныхъ газовъ— O_2 , N_2 , H_2 , NO , CO , HCl —приблизительно одинаковы; впрочемъ, Cl_2 и Br_2 , также двухатомные газы, имѣютъ значительно большую теплоемкость. Точно также и теплоемкости трехатомныхъ газовъ довольно близки между собой, хотя и здѣсь есть исключенія. Дальнѣйшихъ закономерностей врядъ ли можно ожидать здѣсь, такъ какъ большинство исследованныхъ паровъ сильно мѣняютъ свою теплоемкость съ температурой, и притомъ различнымъ образомъ; поэтому въ зависимости отъ температуры опыты получаются совершенно различныя числа.

Молекулярныя теплоемкости при постоянномъ объемѣ, какъ уже было сказано, получены изъ теплоемкостей при постоянномъ давленіи за вычетомъ величины внѣшней работы. Однако, теплоемкость при постоянномъ объемѣ можетъ быть найдена косвеннымъ путемъ и изъ опыта; для этого опредѣляется отношеніе обихъ теплоемкостей.

Исслѣдованія, касающіяся этого вопроса, были вызваны неразрѣшимымъ, казалось, несогласіемъ между опытомъ и результатами вычисленія, которыя считались неоспоримо вѣрными. Теорія распространенія колебаній въ упругой средѣ,

какъ показали Ньютонъ, даетъ для скорости звука въ газѣ формулу: $u = \sqrt{p/d}$, гдѣ u есть скорость звука, p давленіе, а d плотность; слѣдовательно, скорость звука равна корню квадратному изъ отношенія давленія къ плотности. Для воздуха въ нормальныхъ условіяхъ $p = 101,3130$ абсолютныхъ единицъ, а плотность $d = 0,001293$. Произведи вычисленія, получимъ круглымъ числомъ 33000 ст/сек., тогда какъ прямой опытъ даетъ 33100 ст/сек.

Подобное несогласіе результатовъ анализа съ опытомъ указываетъ на ошибку въ вычисленіи. Она была найдена Лапласомъ. Вводя отношеніе между давленіемъ и плотностью, Ньютонъ полагалъ, что эти величины пропорціональны между собой, согласно закону Вояля. Лапласъ же показалъ, что это невѣрно. При быстрыхъ сгущеніяхъ и разрѣженіяхъ, претерпѣваемыхъ воздухомъ при распространеніи звука, необходимо принять въ расчетъ поперемянные повышенія и пониженія температуры, указаннаго выше характера; благодаря этому, давленіе должно возрастать и убывать быстрее плотности. Такимъ образомъ, въ этомъ случаѣ давленіе и плотность не пропорціональны между собой: между ними должна существовать болѣе сложная зависимость, которая должна давать отчетъ о всѣхъ сказанныхъ особенностяхъ.

Элементарный выводъ формулы, опредѣляющей одновременное измѣненіе давленія и объема газа въ такихъ условіяхъ, при которыхъ не имѣетъ мѣста обмѣнъ тепла, и, слѣдовательно, должно наблюдаться соответственное повышение температуры, недостаточно убѣдительно, поэтому мы ограничиваемся тѣмъ, что непосредственно приводимъ окончательный результатъ; если p_1 и v_1 , p_2 и v_2 будутъ соответственные давленія и объемы газа, а k —отношеніе обмѣнъ теплоемкостей ($c_p/c_v = k$), то

$$p_1/p_2 = (v_2/v_1)^k.$$

Подобнаго рода процессы, при которыхъ не имѣетъ мѣста обмѣнъ тепла, называются адиабатными или энтропическими. Въ нихъ давленіе возрастаетъ, какъ это видно изъ формулы, быстрее, чѣмъ слѣдуетъ по закону Вояля; это происходитъ отъ того, что затраченная на сжатіе газа работа повышаетъ его температуру, и потому давленіе возрастаетъ въ большей степени, чѣмъ нужно по закону Вояля. Очевидно, что повышение температуры зависитъ отъ удѣльной теплоты газа, такъ какъ одно и то же количество работы, превращенной въ теплоту, производитъ тѣмъ меньшее повышение температуры, чѣмъ больше удѣльная теплота нагреваемого газа.

Повышеніе температуры, наблюдаемое при адиабатномъ процессѣ, можетъ быть выражено формулой аналогичной предыдущей, которую мы приводимъ здѣсь также безъ вывода

$$(p_1/p_2)^{k-1} = (T_1/T_2)^k \text{ и } (v_2/v_1)^{k-1} = T_1/T_2.$$

Такъ какъ во всѣ эти уравненія входитъ отношеніе теплоемкостей k , то его легко опредѣлить изъ любого изъ этихъ уравненій. Для этой цѣли чаще всего употребляется первое уравненіе; два другія примѣняются обыкновенно для вычисленія колебаній температуры, наблюдаемыхъ при быстрыхъ расширеніяхъ или сжатіяхъ газа.

Самый способъ примѣненія перваго изъ этихъ уравненій для опредѣленія отношенія обмѣнъ теплоемкостей зависитъ отъ характера адиабатнаго процесса, избраннаго для опыта.

Такимъ процессомъ прежде всего можетъ служить измѣненіе плотности воздуха при распространеніи звука. Въ этомъ случаѣ k , какъ мы видѣли выше, служитъ необходимой поправкой отношенія между давленіемъ и плотностью, такъ какъ скорость распространенія звука выражается не Ньютонской формулой $v = \sqrt{p/d}$, а формулой $v = \sqrt{k \cdot \frac{p}{d}}$. Такимъ образомъ, квадратъ отношенія Ньютонской скорости къ истинной равенъ отношенію теплоемкостей— k .

Изъ приведенныхъ на предыдущей страницѣ чиселъ находимъ для воздуха

$k = 1,40$. На основании этого числа мы выше вычислили удельную теплоту воздуха при постоянном объеме; вычисленный из этой величины механический эквивалентъ тепла оказался точно также вполне согласнымъ съ непосредственными данными опыта.

Чтобы сдѣлать пригоднымъ методъ опредѣленія скорости звука и для другихъ газовъ, Кундтъ (1866) изобрѣлъ способъ измѣрять длину волны опредѣленной высоты съ помощью фигуръ, образуемыхъ въ трубкѣ легкимъ порошкомъ. Если l —длина волны, а n —число колебаній даннаго тона, то nl будетъ скорость звука; при этомъ вовсе нѣтъ нужды опредѣлять особо число колебаній, стоитъ только произвести съ этимъ приборомъ волны въ воздухѣ и раздѣлить скорость звука въ воздухѣ на длину волны: полученное частное прямо дастъ число колебаній.

Другой методъ, примененный впервые Гэ-Люссакомъ и Вельтеромъ, состоитъ въ томъ, что воздухъ сперва слегка сгущаютъ въ большомъ стеклянномъ сосудѣ и точно измѣряютъ избытокъ давленія; затѣмъ быстро открываютъ и тотчасъ же закрываютъ большой кранъ, сообщающій внутренность сосуда съ вышней атмосферою. Манометрическая жидкость, стоявшая при открытіи крана на одинаковой высотѣ въ обѣихъ волнахъ трубки, начинаетъ черезъ нѣсколько мгновеній подыматься кверху и устанавливается такимъ образомъ, что будетъ указывать на давленіе, меньшее прежняго. Зависитъ это отъ того, что при быстромъ расширеніи воздухъ охлаждается соответственно совершенной работѣ. Когда по закрытіи крана температура воздуха приметъ снова прежнюю величину, то давленіе соответственно увеличится. Вычисленіе результатовъ этого опыта производится по формулѣ, приведенной на предыдущей страницѣ, при чемъ ее удобнѣе писать въ такомъ видѣ:

$$k = \frac{\log p_1 - \log p_2}{\log v_2 - \log v_1}.$$

Опыты этого рода труднѣе для выполненія и менѣе точны сравнительно съ методомъ опредѣленія скорости звука, такъ какъ весьма трудно удается сдѣлать процессъ строго адиабатнымъ.

Если на основаніи найденной такимъ образомъ величины k изъ молекулярныхъ теплоемкостей при постоянномъ давленіи вычислимъ молекулярныя теплоемкости при постоянномъ объемѣ, то получаются въ большинствѣ случаевъ числа нѣсколько меньшія сравнительно съ тѣми, которыя вычислены на основаніи величины вышней работы (см. таблицу на стр. 66). Зависитъ это отъ того, что сдѣланное тамъ предположеніе не вполне вѣрно для болѣе сложныхъ газовъ; именно: расширеніе безъ вышней работы въ сложныхъ газахъ сопровождается поглощеніемъ, правда, небольшихъ, но все же замѣтныхъ количествъ тепла, что объясняется существованіемъ замѣтнаго взаимодѣйствія между частицами, которое при дальнѣйшемъ расширеніи постепенно уменьшается.

Въ заключеніе укажемъ отношеніе кинетической гипотезы къ опытнымъ опредѣленіямъ удѣльной теплоты. Согласно этой гипотезѣ, въ газѣ прежде всего заключаются кинетическая энергія. Чтобы произвести давленіе, соответственное газовымъ законамъ, количество кинетической энергіи, заключенной въ газѣ, должно равняться $\frac{3}{2} pv$, или, что то же, $\frac{3}{2} RT$. Приростъ этой энергіи при нагреваніи на $1^\circ C$. равняется $\frac{3}{2} R$, а потому $\frac{3}{2} R$ должны представлять молекулярную теплоемкость газа, т.-е. приростъ его теплового запаса или его кинетической энергіи, при нагреваніи на 1° . Такъ какъ $R = 8,31 j/T$, то отсюда для молекулярной теплоемкости находимъ $\frac{3}{2} R = 12,47 j/T$, или $2,98 cal/T$.

Сравнивая это число съ данными, приведенными на стр. 66, мы замѣчаемъ, что въ дѣйствительности молекулярныя теплоемкости всегда больше. Собственно сравнивать нужно вычисленное нами число съ теплоемкостью при постоянномъ объемѣ, когда нѣтъ вышней работы, но и эти числа оказываются больше вычисленной величины, и иногда въ значительной степени.

Въ виду такого несогласія, приходится расширить кинетическую гипотезу, допустивъ присутствіе въ молекулахъ газа, кромѣ кинетической энергіи, еще и

нѣкоторую другую форму ея. По этому поводу можно высказать слѣдующія соображенія.

Съ точки зрѣнія кинетической гипотезы, молекула даже въ элементарныхъ газахъ состоитъ изъ нѣсколькихъ атомовъ, которые связаны между собою опредѣленными силами и находятся въ нѣвѣстномъ разстоянн другъ отъ друга. При взаимномъ столкновенн молекулы оказываютъ влннне не только на поступательное движенне, но и на вращательное движенне составныхъ частей своихъ. Это вращательное движенне потребляетъ нѣкоторое количество энергн, которое перестаетъ оказывать влннне на давленне. Вычисленная выше теплоемкость представляетъ, такимъ образомъ, наименьшую величину теплоемкости, свойственную лишь тѣмъ молекуламъ, которыя являются простыми точками, лишенными протяженн, и не заключаютъ вовсе энергн вращательнаго движенн; молекулы, построенныя инымъ образомъ, будутъ имѣть большую теплоемкость, и величина ея будетъ тѣмъ больше, чѣмъ сложнѣе молекула. Числа, приведенныя въ таблицѣ, вполне подтверждаютъ этотъ взглядъ.

Дальнѣйшее подтвержденне кинетической гипотезы было добыто Кундтомъ и Варбургомъ (1876). Молекулы металловъ извѣстныхъ въ парообразномъ состоянн по гипотезѣ Авагадро состоятъ всего изъ одного атома, и потому теплоемкость ихъ какъ разъ должна быть равна теоретической. Непосредственно измѣрнть удѣльную теплоту металлическихъ паровъ довольно затруднительно, такъ какъ ртуть кипитъ при 360° , при чемъ точка кипѣнн ея лежитъ ниже точки кипѣнн всѣхъ другихъ металловъ; но для нашей цѣли достаточно опредѣлить отношенне обѣихъ теплоемкостей. Разность этихъ величинъ равна, какъ извѣстно, R , и потому величины эти легко вычислить, зная ихъ отношенне. Для опредѣленн этого отношенн безъ особаго труда можно примѣнить методъ скорости звука.

Если молекулярная теплоемкость подобнаго газа при постоянномъ объемѣ равна $\frac{5}{2} R$, то соответственная теплоемкость при постоянномъ давленн будетъ равна $\frac{7}{2} R + R$, т. е. $\frac{9}{2} R$, а отношенне ихъ $\frac{5}{3} = 1,667$. Такую величину K можно ожидать для паровъ ртути.

Опытъ вполне подтверднлъ эти ожиданн; K найдено равнымъ 1,66.

Благодаря этому блестящему подтвержденн кинетическая гипотеза приобрѣла огромное довѣрне, такъ что еще и теперь вѣрдно ее принимаютъ за научно обоснованную истину, хотя она является не болѣе какъ образнымъ представленнмъ опытныхъ фактовъ. Естественно, что подобное образное представленне, выбранное подходящимъ образомъ соответственно опытнымъ фактамъ, можетъ оказаться пригоднымъ для изображенн, какъ этихъ фактовъ, такъ и другихъ, родственныхъ имъ. Съ этой точки зрѣнн, образное представленне является могучимъ оруднмъ изслѣдованн, такъ какъ оно можетъ указать намъ на возможность дальнѣйшихъ соотношенн и на ихъ предполагаемый характеръ. Однако, съ такимъ же правомъ можно ожидать, что должна существовать точка, въ которой образное представленне начнетъ расходиться съ дѣйствительностью. Напрасно стали бы мы тогда тратить усннн на то, чтобы еще долѣе удвръжать нашъ наглядный образъ и съ помощью дальнѣйшихъ допущенн ад hoc приводнть его въ дальнѣйшее, хотя и кажущееся, согласне съ дѣйствительностью. Все это испытала на себѣ кинетическая гипотеза.

Для опредѣленн энергн, затрачиваемой въ сложныхъ молекулахъ на внутримолекулярную работу, произведено было не мало теоретическихъ изслѣдованн, но они не имѣли особаго усннн. Въ этомъ случаѣ значительную роль играетъ не только число атомовъ, но и ихъ свойства. Последнее можно заключнть изъ того, что молекулярныя теплоемкости газовъ, имѣющихъ одинаковое количество атомовъ въ молекулахъ, оказываются неодинаковыми. До сихъ поръ для этихъ характерныхъ особенностей еще не удалось найти количественнаго выраженн.

КНИГА ТРЕТЬЯ.

Стехиометрія жидкостей.

ГЛАВА I.

Общія свойства жидкостей.

Въ жидкомъ агрегатномъ состояніи вещества не обладаютъ больше способностью равномерно заполнять всякій предоставленный имъ объемъ. Жидкости, въ противоположность газамъ, обладаютъ опредѣленнымъ объемомъ, который хотя и можетъ увеличиваться и уменьшаться въ зависимости отъ измѣненія давленія, однако, лишь въ сравнительно весьма малой степени. Какъ и газы, жидкости не имѣютъ присущей имъ формы, но въ каждый данный моментъ принимаютъ видъ, соотвѣтствующій общей совокупности дѣйствующаго на нихъ давленія.

Что касается вліянія давленія на объемъ, то въ этомъ отношеніи въ жидкостяхъ не замѣчается той простоты и однообразія, которая наблюдалась въ газахъ. Сжимаемость, измѣряемая измѣненіемъ единицы объема при увеличеніи давленія также на единицу, весьма мала; для воды, напримѣръ, она не превышаетъ 48 миллионныхъ на одну атмосферу. Для другихъ жидкостей сжимаемость въ большинствѣ случаевъ нѣсколько больше; вмѣстѣ съ тѣмъ она зависитъ отъ температуры:

Абсолютное опредѣленіе этой величины сопряжено съ большими трудностями, такъ какъ приходится принимать во вниманіе измѣненіе объема самого сосуда. Легче удастся относительное опредѣленіе сжимаемости; если извѣстна абсолютная сжимаемость одной какой-нибудь жидкости, то сравнительныя опредѣленія легко позволяютъ привести относительныя числа сжимаемости изслѣдуемой жидкости къ абсолютнымъ. Для этой цѣли можно воспользоваться тѣмъ, что ртуть при 0° уменьшаетъ свой объемъ при увеличеніи давленія на одну атмосферу на 0,000003198, т.-е. почти на 0,0000032. Такимъ образомъ, если опредѣлить измѣненіе объема ртути въ сосудѣ любой формы подъ вліяніемъ опредѣленнаго давленія, то легко вычислить измѣненіе объема сосуда при данномъ давленіи, зная разницу между найденной величиной сжатія ртути и истинной. Найдя же измѣненіе объема сосуда, мы изъ относительной сжимаемости какой-нибудь жидкости можемъ вычислить ея истинную сжимаемость, или ея коэффициентъ сжимаемости.

Расширеніе жидкостей отъ теплоты также въ значительной степени зависитъ отъ ихъ природы; его и до сихъ поръ еще не удалось выразить однимъ общимъ закономъ. Обыкновенно вліяніе температуры на объемъ выражаютъ формулой вида $V = V_0(1 + at + bt^2 + ct^3 + \dots)$, гдѣ V —объемъ при температурѣ t , V_0 —при 0°, а a b c постоянныя. Подобныя формулы не имѣютъ никакого теоретическаго значенія и служатъ только для вычисленія объемовъ при промежуточныхъ температурахъ, для которыхъ не имѣется непосредственныхъ наблюденій. Для той же цѣли употребляются кривыя, абсциссами которыхъ служатъ температуры, а ординатами—объемы (или, лучше, приращенія объемовъ).

Пр. Менделѣевъ предложилъ (1884) формулу, которая выражаетъ съ достаточной точностью расширеніе жидкостей отъ теплоты съ помощью всего лишь одной постоянной.

Формула эта имѣетъ видъ $V = \frac{v_0}{1 - kt}$ и довольно хорошо согласуется съ наблюденіями.

Однако, въ большинствѣ случаевъ уклоненія отъ нея больше ошибокъ, которыя можно объяснить ошибками опыта, и потому Менделѣевъ считаетъ свою формулу предѣльнымъ закономъ, анологичнымъ газовымъ законамъ. Впрочемъ строго слѣдовало бы этимъ законамъ идеальная жидкость; реальныя же жидкости уклоняются отъ нихъ въ большей или меньшей степени, смотря по обстоятельствамъ. Исследованій касательно возможной связи „модуля расширенія“ k съ составомъ жидкости до сихъ поръ не имѣется.

Совершенно особое мѣсто въ вопросѣ о расширеніи отъ теплоты занимаетъ вода. Еще Румфордъ (1802) показалъ, что при нагреваніи выше 0° вода сперва сжимается и при 4° занимаетъ наименьшій объемъ, затѣмъ снова расширяется, какъ и всѣ остальные жидкости, при чемъ расширеніе для равныхъ промежутковъ температуры тѣмъ больше, чѣмъ выше температура. Расширеніе воды, при нагреваніи ея до 100°, достигаетъ 4% первоначальнаго ея объема при 0°, при чемъ 1% приходится на нагреваніе отъ 0°—50°, а остальные 3% на нагреваніе отъ 50° до 100°.

Такъ какъ не всѣ жидкости одинаково относятся къ измѣненіямъ давленія и температуры, то отсюда можно заключить, что объемъ ихъ, въ противоположность объему газовъ, обуславливается не общими свойствами, независящими отъ химической природы жидкостей, но въ значительной степени зависитъ отъ специфическихъ свойствъ каждой жидкости. Объемъ жидкостей не есть коллигативное свойство, какъ объемъ газовъ. Ниже мы увидимъ, что онъ носитъ существенно аддитивный характеръ.

Своеобразное явленіе, съ которымъ мы не встрѣчались въ газахъ, представляетъ образованіе поверхности въ жидкостяхъ. Всякій разъ, когда жидкости предоставлено пространство большее того, которое она можетъ занять въ данныхъ условіяхъ, надъ жидкостью образуется свободная поверхность.

Поверхность эта представляется намъ обыкновенно въ видѣ плоскости, однако это объясняется лишь дѣйствіемъ силы тяжести, подъ вліяніемъ которой обыкновенно находится жидкость. Если устранить вліяніе тяжести, въ жидкости немедленно обнаруживается стремленіе по возможности сократить величину свободной поверхности. Такимъ образомъ, для образованія свободной поверхности или для увеличенія ея необходимо затратить извѣстную работу; наоборотъ, уменьшеніе поверхности само можетъ производить работу. Отсюда слѣдуетъ, что поверхности жидкостей присуща особая форма энергіи, присутствіе которой всецѣло зависитъ отъ наличности поверхности, и величина которой измѣняется съ измѣненіемъ величины самой поверхности. Этотъ видъ энергіи называется поверхностной энергіей. Ее можно считать характерной для жидкаго состоянія формой энергіи, подобно тому какъ объемная энергія оказывается наиболее важной формой энергіи для газоваго состоянія. Ниже мы покажемъ, что въ обоихъ этихъ случаяхъ наблюдается опредѣленная аналогія въ отношеніи общихъ законовъ.

ГЛАВА ВТОРАЯ.

Испареніе и ожизненіе.

Существованіе жидкостей связано, вообще говоря, съ присутствіемъ опредѣленнаго давленія, величина котораго зависитъ отъ температуры и отъ свойствъ самой жидкости. Если жидкость находится подъ большимъ давленіемъ, то обнаруживаетъ свойства, описанныя въ предыдущей главѣ, т. е. весьма мало мѣняетъ свой объемъ, даже при весьма сильныхъ измѣненіяхъ давленія.

Если мы ставемъ постепенно уменьшать давленіе, то достигнемъ точки, въ которой характеръ явленій сразу измѣнится. Изъ жидкости начнетъ выделяться вещество со свойствами газа, и попытка уменьшить давленіе дальѣйшимъ увеличеніемъ объема оказывается невыполнимой. Пока температура не

измѣняется, остается постояннымъ и давленіе, такъ что все явленіе сводится къ тому, что образуются все большія и большія количества газообразнаго вещества, тогда какъ количество жидкости соотвѣтственно уменьшается. Такимъ образомъ, жидкость превращается въ это газообразное вещество: его называютъ паромъ жидкости.

Продолжая увеличивать объемъ при постоянной температурѣ, мы достигаемъ, наконецъ, того, что вся жидкость перейдетъ въ паръ; теперь давленіе снова начнетъ зависеть отъ объема, и зависимость эта будетъ выражаться уравненіемъ $pv = \text{const}$, съ которымъ мы уже встрѣчались при газахъ.

Наоборотъ, если мы станемъ уменьшать объемъ пара, то сперва давленіе будетъ увеличиваться согласно закону Бойля (не вполнѣ строго, см. стр. 59); затѣмъ при опредѣленномъ давленіи появятся первыя капли жидкости, и тогда дальнѣйшее уменьшеніе объема уже не окажетъ никакого вліянія на давленіе, а будетъ вызывать лишь постепенное превращеніе пара въ жидкость. Только когда весь паръ превратится въ жидкость, послѣдняя приметъ обыкновенныя свои свойства, описанныя въ предыдущей главѣ.

Это давленіе, независящее ни отъ количества пара, ни отъ количества жидкости, существующихъ рядомъ другъ съ другомъ, въ значительной степени измѣняется отъ температуры, и при томъ во всѣхъ безъ исключенія случаяхъ давленіе это, которое мы будемъ называть упругостью пара жидкости, съ повышеніемъ температуры возрастаетъ.

Такимъ образомъ, вообще можно ожидать, что при достаточно высокомъ давленіи и соотвѣтственно низкой температурѣ любой газъ можетъ быть обращенъ въ жидкое состояніе. Взглядъ этотъ въ настоящее время можетъ считаться вполнѣ установленнымъ, особенно послѣ того, какъ въ послѣднее время Дьюару (1898) удалось получить въ видѣ статическихъ жидкостей наиболѣе постоянныя изъ газовъ: водородъ и гелій.

Фарадей (1823) первый занимался вопросомъ о превращеніи въ жидкое состояніе веществъ, извѣстныхъ до тѣхъ поръ лишь въ видѣ газовъ; онъ сгущалъ углекислоту, сѣроводородъ, хлористый водородъ, сѣрнистый газъ, цианъ, аммиакъ и хлоръ, подвергая ихъ дѣйствию низкихъ температуръ при сильномъ давленіи. Позднѣе, Тиллоръ (1835) открылъ способъ полученія въ большихъ количествахъ жидкой угольной кислоты, такъ что можно было съ помощью смѣси изъ жидкой или, еще лучше, изъ твердой углекислоты и эфира получать весьма низкія температуры, до -100° . Этимъ средствомъ воспользовался позднѣе Фарадей (1845) и получалъ въ жидкомъ и твердомъ видѣ іодистый водородъ, бромистый водородъ, сѣрнистый газъ, сѣроводородъ, окись азота, цианъ и аммиакъ, тогда какъ хлористый водородъ, мышьяковистый водородъ, этиленъ, фтористый кремній, фтористый боръ и хлоръ получались лишь въ видѣ жидкостей. Водородъ, азотъ, хлородъ, окись азота, окись углерода и свѣтлѣйшій газъ не обнаруживал ни малѣйшихъ признаковъ охлажденія.

Между тѣмъ было открыто важное значеніе низкихъ температуръ въ процессы сгущенія газовъ, и тѣмъ самымъ была указана дальнѣйшій путь къ полученію въ жидкомъ состояніи наиболѣе постоянныхъ газовъ. Пигте (1877) получилъ весьма низкія температуры, охлаждая жидкую углекислоту жидкимъ сѣрнистымъ ангидридомъ, кипѣвшимъ въ разряженномъ пространствѣ, и затѣмъ испаряя ее также подъ уменьшеннымъ давленіемъ. Кислородъ, который получался нагреваніемъ бертолетовой соли въ толстостѣнной ретортѣ изъ ковальнаго желѣза, и который развивалъ собственное давленіе въ нѣсколько сотъ атмосферъ, переходилъ при полученной такимъ образомъ температурѣ (-140°) въ жидкое состояніе.

Одновременно съ этимъ (1877) Кальете превращалъ „постоянныя“ газы въ жидкое состояніе, пользуясь для ихъ охлажденія тѣмъ, что при внезапномъ расширеніи газа значительная часть тепла идетъ на совершеніе вѣдшей работы. Чтобы вычислить происходящее при этомъ пониженіе температуры, воспользуемся уравненіемъ, приведеннымъ выше для адиабатнаго процесса (стр. 67).

$$\frac{p_1^{k-1}}{p_2^{k-1}} = \frac{T_1^k}{T_2^k}$$

Если положить, что для воздуха $k=1,41$, то для различныхъ начальныхъ давленій и для одинаковыхъ конечныхъ температуры (0°) и давленія (одна атмосфера) получимъ слѣдующія поправки температуры:

Давленіе въ атмосферахъ.	Температуры:	
	абсолютная.	по Цельсію.
100	71,5	— 201,5 ⁰
200	58,5	— 214,5 ⁰
300	52,0	— 221,0 ⁰
400	47,9	— 225,1 ⁰
500	44,8	— 228,2 ⁰

Такимъ образомъ, этимъ путемъ при сильномъ начальномъ давленіи можно получить весьма низкія температуры. На практикѣ указанныя температуры въ сущности никогда не достигаются въ виду того, что газъ отчасти нагрѣвается стѣнками, такъ какъ въ зависимости отъ высокаго давленія его нельзя взять въ достаточно большомъ количествѣ. Явленіе сжатія наблюдается въ этомъ случаѣ въ видѣ тумана, который появляется въ моментъ уничтоженія давленія и черезъ нѣсколько мгновеній исчезаетъ.

Въ повѣйшее время Лянде (1895) изобрѣлъ способъ непрерывнаго превращенія атмосфернаго воздуха въ жидкое состояніе, и притомъ въ произвольно большихъ количествахъ. Методъ этотъ основанъ на томъ фактѣ, что воздухъ не вполне свѣдуетъ газовымъ законамъ и при расширеніи сжмается, даже когда не совершаетъ внешней работы. Въ началѣ дѣйствія машины охлажденіе незначительно, и имъ пользуются для предварительнаго охлажденія дальнѣйшихъ количествъ воздуха, такъ что температура его падаетъ еще болѣе. Этимъ путемъ охлажденіе увеличивается все болѣе и болѣе и черезъ нѣкоторое время оказывается столь значительнымъ, что воздухъ сжимается. Процессъ ускоряется еще и тѣмъ, что уклоненіе отъ газовыхъ законовъ, а слѣдовательно, и охлажденіе дѣлается тѣмъ больше, чѣмъ ниже падаетъ температура.

Температура воздуха, являющаго подъ атмосфернымъ давленіемъ, смотря по содержанию въ немъ кислорода, бываетъ различна, но вообще около -180° . Заставляя воздухъ кипѣть въ разреженномъ пространствѣ, температуру можно понизить еще болѣе. При этихъ низкихъ температурахъ почти все газы превращаются въ жидкія или твердыя тѣла, и почти все жидкости переходятъ въ твердое кристаллическое или аморфное состояніе.

Если сравнимъ свойства газа или жидкости, взятыхъ въ отдѣльности, со свойствами системы, состоящей изъ пара и жидкости, то замѣтимъ существенное различіе между ними. Когда данное количество газа имѣетъ опредѣленную температуру, то этимъ еще нисколько не опредѣляется величина давленія; выбравъ подходящимъ образомъ объемъ газа, мы можемъ придать давленію любую величину. Но если будетъ дана и вторая изъ этихъ величинъ, то этимъ самымъ опредѣлится и третья. При данной температурѣ газъ можетъ обладать даннымъ давленіемъ только въ томъ случаѣ, если занимаетъ объемъ вполне опредѣленной величины, и наоборотъ. Такимъ образомъ, состояніе газа опредѣляется двумя независимыми переменными; мы можемъ также сказать, что газъ подлѣжитъ двоякаго рода независимымъ измѣненіямъ. Наоборотъ, система, состоящая изъ жидкости и пара, подлѣжитъ лишь одному роду независимыхъ измѣненій: разв дана температура, то тѣмъ самымъ опредѣлено и давленіе, и наоборотъ.

Зависитъ это отъ того, что подобная система состоитъ изъ двухъ различныхъ частей, въ которыхъ устанавливается одинаковое давленіе и одна и та же температура; плотности этихъ частей, равно какъ и прочія ихъ свойства, неодинаковы. Подобныя различныя части одной и той же системы, отдѣленные другъ отъ друга физическими поверхностями раздѣла (Trennungsfäche), называются фазами. Въ предѣлахъ каждой фазы все свойства постоянны, и отдѣльныя части каждой фазы качественно не отличаются другъ отъ друга; при переходѣ отъ одной фазы къ другой свойства вещества мѣняются, хотя обѣ фазы могутъ существовать рядомъ другъ съ другомъ.

Существует общій законъ, по которому система имѣетъ тѣмъ меньше независимыхъ переменныхъ и подлежитъ тѣмъ меньшему числу независимыхъ измѣненій, чѣмъ больше въ ней фазъ, при томъ съ каждой новой фазой степень независимости (Freiheitsgrad) системы убываетъ на единицу. Системы, состоящія всего изъ одного вещества, могутъ имѣть три фазы и допускаютъ тройкаго рода независимыя измѣненія. Въ газѣ или въ жидкости, взятыхъ въ отдѣльности, мы имѣемъ дѣло лишь съ одной фазой, а потому, сообразно сказанному, они подлежатъ двоякаго рода независимымъ измѣненіямъ. При появленіи второй фазы, напримѣръ, при переходѣ къ системѣ, состоящей изъ жидкости и пара, независимость системы убываетъ на единицу, и остается всего лишь одна независимая переменная.

Этотъ методъ изслѣдованія вопроса можетъ показаться лишь, какъ подробное описаніе заведомо извѣстныхъ фактовъ. Это—воишь справедливо, тѣмъ не менее для изслѣдованія сложныхъ системъ методъ этотъ представляетъ столько преимуществъ, что мы считаемъ целесообразнымъ примѣнять его къ изслѣдованію уже этихъ простѣйшихъ случаевъ, считывая этимъ путемъ внушить нѣкоторое довѣріе къ самому методу, что облегчитъ намъ примѣненіе его къ рѣшенію болѣе сложныхъ вопросовъ. Мы приведемъ тогда и общее выраженіе этого закона, сформулированнаго впервые Гибсомъ (1876).

На основаніи свойствъ такъ называемаго насыщеннаго пара, находящагося въ соприкосновеніи съ жидкостью, слѣдуетъ, что ни относительныя, ни абсолютныя массы фазъ не оказываютъ вліянія на давленіе. Это опять-таки частный случай общаго закона: на равновѣсіе двухъ какихъ-нибудь фазъ наличное количество каждой фазы не оказываетъ никакого вліянія. Этимъ закономъ мы будемъ пользоваться довольно часто.

Впрочемъ, если количество одной изъ фазъ весьма мало, то это окажетъ извѣстное вліяніе на состояніе системы и скажется въ извѣстныхъ предѣлахъ. Зависитъ это отъ того, что въ этомъ случаѣ извѣстную роль будетъ играть также и поверхностная энергія. Въ своемъ мѣстѣ мы подробно остановимся на этомъ вопросѣ.

Итакъ, равновѣсіе между жидкостью и ея паромъ вообще выражается формулой состава $p = f(T)$, гдѣ $f(T)$ означаетъ функцію температуры, пока неизвѣстную; мы знаемъ только, согласно указанному выше закону, что она возрастаетъ вмѣстѣ съ температурой. Въ прочихъ отношеніяхъ она зависитъ, какъ отъ свойствъ пара, такъ и отъ свойствъ жидкости и характеризуется, такимъ образомъ, свойствами ихъ обоихъ.

Соотношеніе между давленіемъ и температурой при равновѣсіи жидкости и пара опредѣляется экспериментально двоякимъ путемъ. Во-первыхъ, опредѣляютъ давленіе, которое устанавливается въ пространствѣ, наполненномъ жидкостью и паромъ и нагрѣтомъ до желаемой температуры. Можно также опредѣлять температуру, при которой подъ даннымъ давленіемъ паръ можетъ существовать на ряду съ жидкостью. Первый изъ этихъ методовъ называется статическимъ; первоначально употреблялся только онъ одинъ; однако, онъ оказался менѣе точнымъ. При выполненіи второго метода жидкость заставляютъ кипѣть при требуемомъ давленіи, т.-е. вызываютъ въ ней образованіе пузырьковъ пара, сообщая ей въ то же время извѣдъ достаточное количество тепла; этотъ методъ называютъ динамическимъ и въ настоящее время употребляется при точныхъ измѣреніяхъ. Температура, соответствующая данному давленію пара, называется точкой кипѣнія жидкости при данномъ давленіи, а давленіе, устанавливающееся при какой-нибудь опредѣленной температурѣ, называется упругостью пара жидкости при этой температурѣ.

Иногда вмѣсто упругость пара—*Dampfdruck*, по-нѣмецки говорятъ *Dampfspannung* или *Dampfension*—напряженіе пара. Весьма желательно въ данномъ случаѣ выразаться съ большою опредѣленностью. Въ нашей книгѣ мы будемъ называть напряженіемъ, *Spannung*, лишь тѣ дѣйствія, которыя проявляются на поверхности и вызываютъ капиллярныя

явления; они измеряются $\frac{\text{энергіей}}{\text{поверхность}}$. Давления имѣютъ измѣреніемъ $\frac{\text{энергію}}{\text{объемъ}}$, а силы — $\frac{\text{энергію}}{\text{пройденный путь}}$.

Что касается вопроса о соотношеніи между упругостью пара и точкою кипѣнія, то его можно разсматривать съ двухъ различныхъ точекъ зрѣнія: во-первыхъ можно искать общаго закона, который на мѣсто неизвѣстной функціи $f(T)$ позволилъ бы поставить выраженіе опредѣленнаго вида. Съ другой стороны, если предположить, что такое общее выраженіе не можетъ быть найдено, то все же можно надѣяться, что $f_1(T)$ и $f_2(T)$, принадлежащія двумъ различнымъ жидкостямъ, будутъ находиться въ простомъ соотношеніи другъ съ другомъ, которое позволитъ на основаніи имперического знанія одной изъ этихъ функцій вычислить другую. Мы можемъ здѣсь замѣтить, что ни для одной изъ этихъ задачъ не найдено до сихъ поръ общаго рѣшенія.

Что касается общей формулы для упругости пара, которая бы опредѣляла видъ функціи $f(T)$, то извѣстно, что функція эта имѣетъ въ общихъ чертахъ видъ показательной функціи, такъ что логарисмы давленія приблизительно пропорціональны температурамъ. Однако, это справедливо лишь, какъ грубое приближеніе къ истинѣ, такъ какъ для одинаковыхъ температурныхъ интерваловъ разность логарисмовъ не остается постоянной, а медленно убываетъ съ возрастаніемъ температуры. Законъ этого убыванія пока не удалось выразить въ простой формѣ.

Довольно удобную для вычисленія интерполяціонную формулу предложилъ Бертрамъ (1887). Она имѣетъ видъ $p = g \left(\frac{T - \lambda}{T} \right)^{50}$, гдѣ g и λ двѣ константы.

На вопросъ, почему упругость пара—свойство столь общаго характера—не можетъ быть выражено простой формулой, тогда какъ, напримѣръ, свойства газовъ допускаютъ подобную формулировку, можно отвѣтить, что упругость пара характеризуетъ равновѣсіе между жидкостью и паромъ. Если паръ и обладаетъ, по крайней мѣрѣ, пока его плотность не велика, весьма простыми свойствами, то, наоборотъ, свойства жидкостей носятъ чисто индивидуальный характеръ. Упругость пара характеризуетъ одновременно обѣ фазы, а потому, если даже свойства пара обнаруживаютъ простыя отношенія, послѣднія загущиваются вліяніемъ индивидуальныхъ свойствъ жидкой фазы. Замѣтимъ, что упругость пара какъ разъ является весьма хорошимъ средствомъ для характеристики вліянія температуры на свойства жидкости и, такимъ образомъ, даетъ возможность разсматривать всѣ жидкости съ одной точки зрѣнія.

Волѣе успѣшны оказались попытки найти соотношенія между упругостью паровъ различныхъ жидкостей такъ, чтобы, зная ходъ функціи для одной жидкости, можно было вычислить упругость пара другой жидкости на основаніи одного или нѣсколькихъ данныхъ касательно упругости ея паровъ.

Первая попытка въ этомъ родѣ принадлежитъ Дальтону (1801). Онъ установилъ правило, согласно которому жидкости съ различными точками кипѣнія, имѣютъ одинаковую упругость пара при температурахъ, отстоящихъ отъ точекъ кипѣнія этихъ жидкостей на одинаковое количество градусовъ; такъ, вода кипитъ при 100° , эфиръ — при 35° ; при этихъ температурахъ упругость ихъ паровъ равна 76 ст. При 80° , т. е. на 20° ниже точки кипѣнія, упругость пара воды равна 35,5 ст., при соответственной температурѣ, т. е. при 15° , упругость паровъ эфира равна 35,4 ст. Числа эти превосходно согласуются между собой и, именно, сравнивая между собою воду и эфиръ, Дальтонъ и вывелъ свой „законъ“. Наоборотъ, алкоголь, кипящій при 78° , при 58° имѣетъ давленіе въ 33 ст., слѣдовательно, значительно меньшее; те же самое замѣчается и въ большинствѣ другихъ случаевъ.

Гораздо лучше согласуется съ опытомъ правило Дюринга, довольно близко напоминающее „законъ Дальтона“. Его можно получить изъ формулы Дальтона, вводя въ нее множитель, характеризующій природу каждой жидкости. Если мы станемъ переходить отъ

температуръ одинаковаго давленія къ другимъ температурамъ одинаковаго давленія, то разности температуръ будутъ не одинаковы (какъ думаетъ Дальтонъ), а пропорціональны между собой. Иными словами, „законъ“ Дальтона былъ бы справедливъ, если бы для каждой жидкости употреблялась особая температурная шкала, пропорціональная центesimalной. Если одна изъ жидкостей будетъ вода, то формула Дюранга будетъ имѣть видъ:

$$t' = \theta + q(t - 100).$$

Здѣсь 100 — точка кипѣнія воды, а θ — температура кипѣнія взятаго вещества при нормальномъ давленіи (76 ст.), t и t' точки кипѣнія обѣихъ жидкостей при какомъ нибудь другомъ давленіи; наконецъ, q есть факторъ пропорціональности, который, смотря по природѣ жидкости, колеблется между 0,5 и 2,3. Изъ приведеннаго только что уравненія, получаемъ:

$q = \frac{t' - \theta}{t - 100}$; следовательно, чтобы найти q нужно раздѣлить другъ на друга разности точекъ кипѣнія двухъ жидкостей при двухъ различныхъ давленіяхъ.

Большее приближеніе къ истинѣ, и притомъ тѣмъ большее, чѣмъ ближе родственны между собою сравниваемые соединенія, даетъ другая формула; она основана на допущеніи, что отношеніе абсолютныхъ температуръ кипѣнія двухъ жидкостей для равныхъ давленій — величина постоянная: $T_1/T_2 = \text{const.}$, гдѣ T_1 и T_2 — температуры кипѣнія двухъ различныхъ жидкостей при одномъ и томъ же давленіи. Рамсей и Юнгъ между прочимъ показали (1886), что этой формулѣ удовлетворяютъ галогидныя соединенія бензола, а также цѣлый рядъ эфировъ жирныхъ кислотъ. Въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ эта формула не приѣмна, ее можно замѣнить болѣе сложной формулой

$$T_1'/T_2' = T_1(T_2 + c(T_1' - T_1)),$$

которая переходитъ въ первую при $c = 0$. Здѣсь T_1' и T_2' точки кипѣнія тѣхъ же веществъ при некоторомъ другомъ давленіи, также одинаковомъ для обѣихъ жидкостей.

За неизмѣнимъ въ этой области законовъ общаго характера, химія обратилась къ установкѣ количественныхъ отношеній въ болѣе узкихъ границахъ. Такъ, Коппъ (1842) указалъ, что одинаковой разницѣ химическаго состава органическихъ веществъ соответствуютъ одинаковыя разницы точекъ кипѣнія. Напр., этиловыя эиры кислотъ кипятъ въ среднемъ на 19° ниже метиловыхъ, а сами кислоты на 45° выше своихъ этиловыхъ эировъ и т. д.

Замѣчаніе это возбудило огромный интересъ и вызвало цѣлый рядъ попытокъ установить законъ болѣе общаго характера, вмѣсто Копповскаго правила, высказаннаго имъ съ надлежашей сдержанностью. Попытки эти все оказались неудачны, да и не могли имѣть успѣха, такъ какъ авторы ихъ рассматривали точки кипѣнія, какъ величины сравнимыя между собою, не отдавая себѣ отчета въ томъ, не слѣдуетъ ли вмѣсто температуръ одинаковаго давленія, сравнивать температуры кипѣнія при некоторыхъ другихъ давленіяхъ, взятыхъ сообразно природѣ каждаго изслѣдуемаго вещества, ибо закономерность точекъ кипѣнія, установленная для какаго нибудь одного давленія, тогдашъ мнѣется, какъ только переходить къ другому давленію.

Позднѣйшія изслѣдованія не много расширили правило, установленное Коппомъ, скорѣе даже нѣсколько сгузили его. По правилу Коппа, метамерныя вещества должны обладать одинаковой точкой кипѣнія, что не вполнѣ вѣрно. Къ тому же въ то время, когда Коппъ устанавливалъ свое правило, еще не были извѣстны различія въ строеніи изомерныхъ веществъ одинаковой химической функціи; между тѣмъ оказалось, что различія эти всякій разъ обуславливаютъ разницу точекъ кипѣнія. Это наблюдается, напримѣръ, въ первичныхъ, вторичныхъ и третичныхъ спиртахъ и кислотахъ, въ изомерныхъ производныхъ бензола и т. д. Впрочемъ и здѣсь различія эти носятъ закономѣрный характеръ; первичные спирты кипятъ обыкновенно выше вторичныхъ, а вторичные выше третичныхъ; точно также въ другой группѣ соединеній пара-производныя кипятъ выше орто — и мета — соединеній. Однако законности этого рода сравнительно узкаго характера и не свободны отъ исключеній, а потому мы ограничимся лишь общимъ указаніемъ на нихъ.

Если бы правило Копна, относящееся къ узкой области сходныхъ между собою соединений, имѣло общій характеръ, то точки кипѣнія химическихъ соединений составляли бы аддитивное свойство. Въ такомъ случаѣ одинаковой разницы химическаго состава соответствовали бы одинаковыя разницы точекъ кипѣнія, и потому послѣднія можно было бы представить какъ сумму чиселъ, величина которыхъ зависела бы только отъ взаимнаго отношенія и свойствъ составныхъ элементовъ соединения. Но подобной правильности въ точкахъ кипѣнія не замѣчается; разницы ихъ при одинаковой разницѣ химическаго состава обыкновенно не вполне одинаковы, да и вещества одинаковаго состава имѣютъ не одинаковыя точки кипѣнія. Очевидно, здѣсь сказывается вліяніе нѣкотораго фактора, не одинаковаго даже для веществъ одного и того же состава.

Когда вещества одинаковаго состава имѣютъ различныя свойства, то химія отмѣчаетъ этотъ фактъ тѣмъ, что приписываетъ такимъ веществамъ различное строеніе, или, какъ иногда говорятъ, различную конституцію. Обыкновенно эти различія конституціи объясняютъ тѣмъ, что приписываютъ веществамъ различное расположеніе атомовъ. Представленіе это носить чисто гипотетическій характеръ. Съ своей стороны мы постараемся найти указаннымъ фактамъ выраженіе, свободное отъ какихъ бы то ни было гипотезъ. Легко замѣтить, что во всѣхъ безъ исключенія случаяхъ подобнаго рода вещества, имѣющія одинаковый составъ, но различныя свойства, обладаютъ въ то же время различнымъ запасомъ энергіи (Energieinhalt), какъ въ качественномъ, такъ и въ количественномъ отношеніи, и потому обнаруживаютъ неодинаковыя свойства въ тѣхъ случаяхъ, когда испытываютъ какія-нибудь превращенія, сами ли по себѣ, или при взаимодействіи съ другими веществами. Поэтому понятіе о строеніи или конституціи вещества находится въ самой тѣсной связи съ понятіемъ о запасѣ энергіи вещества. Для болѣе удобнаго изображенія химическихъ отношеній, можно при этомъ пользоваться превосходно разработаннымъ языкомъ формулъ, которыми современная химія выражаетъ химическія свойства веществъ, ибо значеніе структурныхъ и стереохимическихъ формулъ заключается въ сущности въ томъ, что онѣ служатъ для нагляднаго изображенія химическихъ превращеній и реакцій.

Итакъ, понимая слово „конституція“ въ указанномъ выше смыслѣ, мы станемъ называть конститутивными свойствами (Konstitutive) такія свойства, которыя зависятъ отъ строенія вещества и, слѣдовательно, могутъ быть различны для веществъ одинаковаго состава. Выше мы видѣли, что аддитивныя и конститутивные свойства находятся въ близкомъ отношеніи другъ къ другу; въ веществахъ, химически сходныхъ между собою, свойства принимаютъ аддитивный характеръ, чего не наблюдается въ томъ случаѣ, когда сравниваются вещества, мало сходныя между собою. Частный случай этого правила гласитъ, что свойства веществъ одинаковаго состава, т. е. изомерныхъ веществъ, тѣмъ ближе другъ къ другу, чѣмъ болѣе сходны между собою эти вещества по своему строенію. Другими словами, физическія свойства веществъ въ количественномъ отношеніи измѣняются параллельно съ химическими свойствами ихъ.

Хотя для этого рода химическаго сходства не найдено еще количественнаго выраженія, однако правило это, при всей своей неопредѣленности, оказалось весьма полезнымъ во многихъ случаяхъ. Особенно много услугъ оказало оно въ сомнительныхъ случаяхъ при опредѣленіи химическаго сходства веществъ; съ этой стороны стехиометрія конститутивныхъ свойствъ—а таковыхъ оказывается не мало—начинаетъ приобретать большое значеніе.

Для примѣра приводимъ точки кипѣнія изомерныхъ эировъ кислотъ; онѣ неодинаковы, но довольно близки между собою, и при томъ тѣмъ болѣе близки, чѣмъ меньше разница въ составѣ кислотъ, а также спиртовыхъ группъ, входящихъ въ ихъ составъ. Кислоты, изомерныя этимъ эфирамъ, кипятъ гораздо выше, но и между ихъ точками кипѣнія замѣтно нѣкоторое сходственное отношеніе, что видно изъ слѣдующей таблицы.

Изомерные эфиры $C_6H_{10}O_2$

метилловый эфиръ норм. масляной кислоты . . .	102,3 ⁰
ментловый эфиръ изо-масляной кислоты . . .	92,8 ⁰
этиловый эфиръ пропионовой кислоты	98,8 ⁰
норм. пропиловый эфиръ уксусной кислоты . . .	100,8 ⁰
изо-пропиловый эфиръ уксусной кислоты . . .	91,0 ⁰
норм. бутиловый эфиръ муравьиной кислоты . .	106,9 ⁰
изо-бутиловый эфиръ муравьиной кислоты . .	97,9 ⁰

Изомерныя кислоты $C_6H_{10}O_2$

норм. валерьяновая кислота	186,4 ⁰
изо-валерьяновая кислота	176,3 ⁰
триметиль уксусная кислота	163,8 ⁰
этиль метиль уксусная кислота	177,0 ⁰

ГЛАВА ТРЕТЬЯ.

Критическія явленія.

Парь, находящійся въ равновѣсіи съ жидкостью, при повышеніи температуры испытываетъ двоякаго рода измѣненія; съ одной стороны, подѣ влияніемъ повышенія температуры онъ стремится расшириться, съ другой, самая упругость пара возрастаетъ, плотность его становится больше. Опытъ показываетъ, что измѣненія второго рода значительно превосходятъ измѣненія перваго рода, и потому возрастаніе плотности насыщеннаго пара съ повышеніемъ температуры оказывается общимъ правиломъ, для котораго до сихъ поръ не найдено исключенія.

Если температура будетъ возрастать все болѣе и болѣе, то плотность пара будетъ постепенно приближаться къ плотности жидкости, пока, наконецъ, обѣ плотности не сравняются между собою. Опытъ показываетъ, что въ тотъ моментъ, когда плотности обѣихъ этихъ фазъ сдѣлаются одинаковыми, теряются различія во всѣхъ другихъ ихъ свойствахъ, такъ что тогда парообразная и жидкая фазы становятся тождественными. Если нагрѣвать жидкость въ замкнутомъ пространствѣ, то при нагрѣваніи вплоть до этой точки легко можно различить отдѣльно жидкость и парь, равно какъ и плоскость ихъ раздѣла; наоборотъ, при температурахъ выше этой точки пространство кажется заполненнымъ равномерно и уже нельзя бываетъ различить никакой поверхности раздѣла. Это явленіе было замѣчено впервые Каньярь-Латуромъ (1822). Идя обратно, мы могли бы заключить, что достаточно только сильно сжать газъ, чтобъ превратить его въ жидкость; однако Наттереръ (1848), несмотря на громадныя давленія, которыми онъ пользовался, не могъ достигнуть сжиженія кислорода, азота и водорода, хотя цѣлый рядъ другихъ газовъ еще раньше былъ превращенъ въ жидкое состояніе съ помощью сильныхъ давленій и низкихъ температуръ (Фарадей 1823 и 1845).

Противорѣчія эти были выяснены впервые Эндрюссомъ (1869), который доказалъ, что для сжиженія газа требуется не только сильное давленіе, но и низкая температура; послѣднее обстоятельство имѣетъ особенно важное значеніе. Наблюденія свои онъ производилъ съ углекислотой, а потому лучше всего и намъ воспользоваться этимъ же примѣромъ.

Если сжимать углекислый газъ при комнатной температурѣ, слѣдовательно, около 18⁰, подвергая его дѣйствию постепенно возрастающаго давленія, то объемъ газа будетъ уменьшаться сперва согласно закону Бойля, а затѣмъ быстрѣе. При 60 атмосферахъ появляется жидкость, и дальнѣйшее уменьшеніе объема совершается уже безъ увеличенія давленія, пока весь газъ не обратится въ жидкость. Однимъ словомъ, наблюдаются явленія вообще свойственныя парамъ любой жидкости.

Если опыт повторить выше 31° , то нельзя достигнуть появления жидкости как бы ни было велико давление. Содержимое трубки, в которой производится опыт, все время остается однородной. При дальнейших исследованиях выяснилось, что температура в $31,1^{\circ}$ является предельной температурой: ниже $31,1^{\circ}$ углекислота помощью давления может быть обращена в жидкость; выше $31,1$ нельзя иметь этот газ в жидком состоянии. Таким образом, это будет предельная температура для существования этого газа в жидком состоянии.

Наибольшее давление при котором углекислота может быть обращена в жидкость, равно 75 атмосферам и бывает при $31,1^{\circ}$. Подвергнем газ при температурѣ лежащей выше 31° давлению еще большему, напр., 80 атмосферам, и охладим его затѣм, оставляя давление неизмѣннымъ. Когда температура понизится ниже 31° , уменьшимъ давление; тогда окажется, что мы имѣемъ передъ собою жидкость: содержимое трубки закипитъ, превратившись частью в парь.

Такимъ образомъ, исходя изъ газа, оказывается возможнымъ перевести его в жидкое состояние, не нарушая ни на мгновение однородности системы.

Точно также возможенъ и обратный ходъ явленій. Мы беремъ углекислоту при температурѣ ниже 31° и дѣйствіемъ подходящаго давления обращаемъ ее цѣликомъ в жидкость. Жидкость мы сжимаемъ далѣе, доводя давление до 80 атмосферъ, и нагреваемъ ее, оставляя давление неизмѣннымъ; вь этомъ случаѣ ни на одно мгновение нельзя замѣтить превращенія жидкости в парь, даже в тотъ моментъ, когда температура переходитъ черезъ 31° : содержимое трубки все время остается однороднымъ. Если теперь снова уменьшить давление, хотя бы при температурѣ вь 40° , то содержимое трубки окажется вь газообразномъ состояніи; давление можно уменьшить до одной атмосферы, и все таки нельзя замѣтить никакихъ признаковъ кипѣнія.

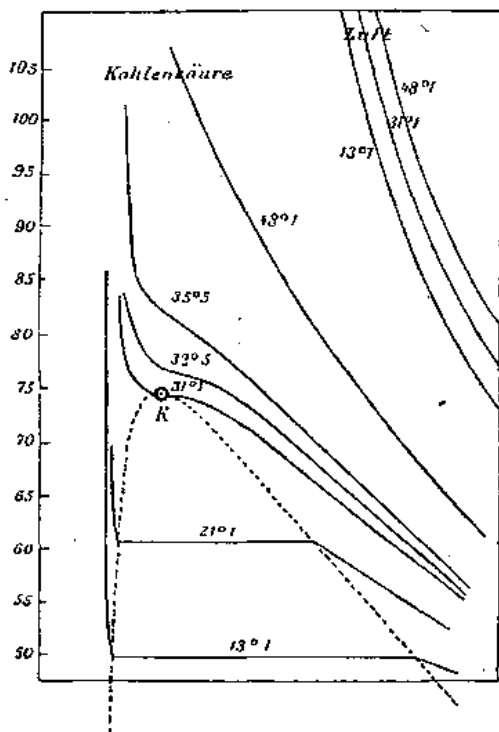
Такимъ образомъ, жидкое и газообразное состоянія непрерывно переходятъ другъ вь друга, и если обыкновенно наблюдается нарушение этой непрерывности (Unstetigkeit), то это всецѣло зависитъ отъ тѣхъ условій вь которыхъ обыкновенно совершается этотъ переходъ.

Явленія эти во всей ихъ совокупности могутъ быть наглядно представлены съ помощью графическаго метода, если давления и объемы, соответствующія одной и той же температурѣ, нанести на координатной системѣ; на фиг. 8 - ой давления вь атмосферахъ нанесены на вертикальную ось, а объемы вь произвольныхъ единицахъ отложены на горизонтальной оси.

Линіи постоянныхъ температуръ, или изотермы, вь этихъ условіяхъ будутъ имѣть для постоянного газа видъ гиперболъ, сообразно формулѣ $pV = const$. Соответственныя линіи для воздуха весьма мало уклоняются отъ теоретической формы и начерчены вь правомъ углу чертежа для нѣсколькихъ различныхъ температуръ. Далѣе, на чертежѣ мы имѣемъ изотерму углекислоты для $48,1^{\circ}$; по общему ходу своему кривая эта примыкаетъ къ предыдущимъ линіямъ, но благодаря уклоненію отъ газовыхъ законовъ, произведение pV вь этомъ случаѣ меньше, чѣмъ для воздуха, а потому и самая изотерма лежитъ ниже. Изотерма для $35,5^{\circ}$ лежитъ еще ниже и обнаруживаетъ замѣтный выгибъ при 85 атмосферахъ. Мы видимъ, что сжимаемость газа при высокихъ давленияхъ незначительна, а затѣмъ сразу дѣлается довольно большой. Еще болѣе бросается вь глаза этотъ выгибъ вь изотермѣ для $32,5^{\circ}$; наконецъ, для изотермы $31,1^{\circ}$ онъ настолько значителенъ, что линія на одно мгновение принимаетъ горизонтальное направленіе, именно при 75 атмосферахъ. Сжимаемость вь этомъ мѣстѣ чрезвычайно велика: небольшому уменьшенію давления соответствуетъ громадное увеличеніе объема.

Совсѣмъ иную картину представляетъ кривая для $21,1^{\circ}$. Здѣсь кривая теряетъ свою непрерывность и распадается на три отдѣльныя части, которыя встрѣчаются другъ съ другомъ подъ угломъ. Если мы начнемъ съ большихъ давленій и малыхъ объемовъ, то получимъ внизу направо отрѣзокъ кривой, со-

отвѣтствующій газообразной углекислотѣ. При давленіи нѣсколько выше 60 атмосферъ линія мѣняетъ свое направленіе и превращается въ горизонтальную прямую. Это и есть та точка, въ которой начинаетъ появляться жидкость; давленіе тогда перестаетъ зависѣть отъ объема, и это длится до тѣхъ поръ, пока весь газъ не превратится въ жидкость. Затѣмъ кривая испытываетъ новый изломъ, давленіе начинаетъ возрастать весьма быстро, тогда какъ объемъ уменьшается лишь въ незначительной степени.



Фиг. 8.

Изотерма для 13,1° обнаруживаетъ совершенно тѣ же свойства, только жидкость начинаетъ появляться при большемъ объемѣ и меньшемъ давленіи, а паръ исчезаетъ при меньшемъ объемѣ.

Если точки излома соединить кривой, какъ это сдѣлано пунктиромъ на фиг. 8, то всѣ состоянія, въ которыхъ жидкость и паръ существуютъ одновременно, т. е. состоянія съ двумя фазами будутъ находиться внутри этой пунктирной линіи; однофазныя состоянія, наоборотъ, окажутся внѣ ея. Всякая непрерывная линія, проведенная на нашей плоскости, представитъ послѣдовательный рядъ состояній, для которыхъ объемъ и давленіе непосредственно опредѣляются координатами каждой точки кривой. Что касается температуры, то онѣ опредѣляются пересѣченіемъ этой кривой съ той или другой изотермой. Всякая линія, проведенная такимъ образомъ, что она не затронетъ двухфазной области, представляетъ рядъ состояній, въ которыхъ вещество остается однороднымъ. При этомъ всѣ состоянія, занимающія правый нижній уголъ чертежа, во всякомъ

случаѣ газообразны; состоянія, помѣщающіяся въ лѣвомъ нижнемъ углу, безусловно жидкія. Такимъ образомъ, мы видимъ, что отъ газообразнаго состоянія можно переходить къ жидкому и, наоборотъ, не нарушая при этомъ ни на одно мгновеніе однородности системы; очевидно, что вторая фаза не появится, если мы будемъ избѣгать тѣхъ давленій и объемовъ, которые охватываются на чертежѣ нашей пунктирной линіей. Таковъ смыслъ правила о непрерывной связи жидкаго и газообразнаго агрегатнаго состоянія.

Точка *K* соотвѣтствуетъ наибольшее давленіе и наибольшая температура, при которыхъ жидкость можетъ существовать рядомъ со своимъ паромъ. Точка эта называется критической, а соотвѣтствующія ей температура и давленіе, называются критической температурой и критическимъ давленіемъ. Въ точкѣ этой вещество имѣетъ опредѣленный объемъ и соотвѣтственную плотность; плотность эта называется также критической, а соотвѣтственный ей объемъ критическимъ объемомъ. Послѣдній можно относить или, какъ обыкновенно, къ грамму вещества, или, что рациональнѣе, къ граммъ-молекулярному; въ такомъ случаѣ его можно называть критическимъ молекулярнымъ объемомъ.

Экспериментальное опредѣленіе критическихъ величинъ въ настоящее время въ сущности вещь далеко не трудная, если только въ условіяхъ опыта вещество не разлагается, вследствие высокой температуры и не осложнитъ тѣмъ постановку опыта. Легче всего опредѣлять критическую температуру. Вещество заключаютъ въ стеклянную трубку, наполняя ее немного болѣе, чѣмъ на половину; трубку запаяютъ и медленно нагреваютъ,

пока по характерному появлению тумана не замѣтятъ наступленія критическаго состоянія. Особенно легко наблюдать это явленіе при охлажденіи; повторивъ наблюденіе нѣсколько разъ, быстро получаютъ хорошіе результаты.

Противъ этого метода можно возразить, что критическая температура въ сущности наступаетъ лишь тогда, когда система занимаетъ какъ разъ критическій объемъ; однако, изъ фиг. 8 видно, что значительное измѣненіе объема оказываетъ лишь слабое вліяніе на критическую точку, такъ какъ въ этомъ мѣстѣ все изотермы идутъ почти параллельно оси объема.

Для опредѣленія критическаго давленія, жидкость заключаютъ въ довольно длинную трубку, соединенную съ приборомъ для сжиганія и манометромъ; верхній конецъ трубки нагреваютъ выше критической температуры, поддерживая давленіе ниже критическаго. Въ этихъ условіяхъ образуется поверхность раздѣла между жидкостью и паромъ; увеличивая давленіе, тщательно наблюдаютъ, когда исчезнетъ эта поверхность; въ этотъ моментъ манометръ показываетъ критическое давленіе.

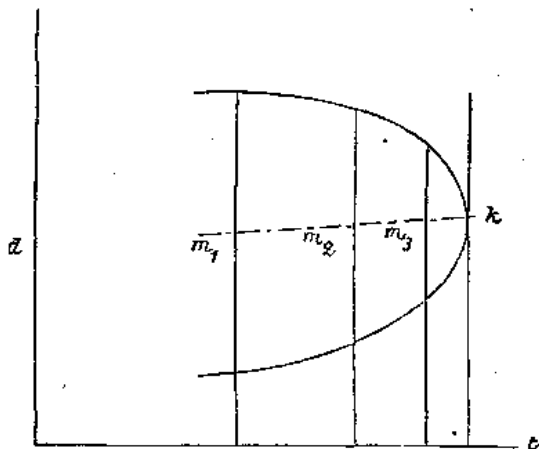
Всего труднѣе опредѣлить критическій объемъ; для этого обыкновенно пользуются закономъ, найденнымъ Матіасомъ (1892). Если взять систему координатъ и нанести на нее температуры и плотность вещества въ жидкомъ и газообразномъ состояніи, то для каждой температуры получимъ двѣ точки, которыя стремятся сближаться тѣмъ болѣе, чѣмъ выше температура и, наконецъ, вполне совпадаютъ при критической точкѣ. Совокупность этихъ точекъ образуетъ кривую въ видѣ параболы (эпг. 9). Кривая эта имѣетъ то свойство, что средины разстоянія между объемами и плотностями для различныхъ температуръ все лежатъ на одной прямой mn_2 . Такимъ образомъ, достаточно опредѣлить величины плотностей для нѣкоторыхъ температуръ, чтобы найти направленіе прямой, а затѣмъ и ея пересѣченіе съ ординатой критической температуры.

Критическія величины извѣстны сравнительно для небольшого числа веществъ. Можно сказать, что критическія температуры разбросаны по всей температурной области, вообще доступной измѣренію. Онѣ бывають обыкновенно въ полтора раза выше точки кипѣнія вещества при атмосферномъ давленіи, считая по абсолютной скалѣ; впрочемъ, правило это лишь приблизительно вѣрно. Что касается отношенія критической температуры къ химическому составу вещества, то въ дополненіе къ правилу Коппа, установленному для обыкновенныхъ точекъ кипѣнія, можно сказать, что закономерность эта наблюдается и при критическихъ температурахъ. Одно время выражали надежду, что послѣднія будутъ слѣдовать аддитивнымъ законамъ, однако надежда эта не подтвердилась; скорѣе можно предположить, что критическія температуры, которыя являются величинами, сравнимыми во всякомъ случаѣ въ большей степени, чѣмъ обыкновенныя точки кипѣнія, могутъ служить для болѣе точной характеристики конституціонныхъ различій веществъ.

Критическія давленія различаются между собой въ значительно меньшей степени, чѣмъ температуры, колеблясь въ большинствѣ случаевъ въ предѣлахъ между 30 и 80 атмосферами. У веществъ, сходныхъ между собою, критическія давленія почти одинаковы, о чемъ будетъ сказано нѣсколько далѣе.

Наконецъ, критическіе объемы приблизительно пропорціональны объемамъ тѣхъ же веществъ при точкѣ кипѣнія; замѣчаніемъ этимъ мы также воспользуемся впоследствии.

Критическія данныя важнѣйшихъ веществъ приведены въ слѣдующей таблицѣ.



Фиг. 9.

Критическія постоянныя.

	θ (въ центesimal- ныхъ градусахъ)	π (въ атмосфе- рахъ)	φ (въ кубич. сантм. про молекула).
Азотъ	—146,0	33,0	—
Альдегидъ	132,0	—	—
Амміакъ	130,0	115,0	—
Ацетиленъ	37,1	68,0	—
Ацетонъ	287,5	60,0	—
Бензолъ	288,5	47,9	220
Бромъ	302,2	—	135
Вода	365,0	200,0	420
Водородъ	—234,5	20,0	—
Закись азота	36,4	73,1	107
Кислородъ	—118,0	50,0	—
Метанъ	95,5	50,0	—
Метиловый алкоголь	240,0	78,5	—
Окись азота	— 93,5	71,2	—
Окись углерода	—139,5	35,5	—
Пентанъ	193,2	33,0	—
Сѣрнистая кислота	155,4	78,9	116
Сѣроводородъ	100,2	92,0	—
Сѣроуглеродъ	277,7	78,1	215
Углекислота	31,1	73,0	147
Уксусная кислота	321,5	57,0	147
Хлористый водородъ	52,3	86,0	—
Хлористый углеродъ	283,2	45,0	—
Хлороформъ	260,0	55,0	—
Хлоръ	141,0	83,9	—
Этанъ	35,0	45,2	—
Этиленъ	10,1	51,0	127
Этиловый алкоголь	243,6	62,8	160
Этиловый эфиръ	194,4	35,6	301

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ.

Переходныя явленія. Теорія Ванъ-деръ-Ваальса.

Когда сжимаютъ паръ до его точки насыщенія, то при этомъ не всегда наблюдается появленіе жидкости. Обыкновенно возможно бываетъ получить состоянія, въ которыхъ паръ находится подъ давленіемъ больше того, которое соотвѣтствуетъ точкѣ насыщенія, не нарушая при этомъ однородности и прочихъ свойствъ его.

То же самое наблюдается и въ жидкостяхъ. Жидкость возможно получить подъ давленіемъ, которое ниже упругости пара этой жидкости при данной температурѣ.

Явленія эти тотчасъ же прекращаются, какъ только на лицо имѣются обѣ фазы: въ присутствіи жидкости паръ не можетъ находиться подъ большимъ давленіемъ, чѣмъ то, которое соотвѣтствуетъ состоянію равновѣсія; точно также жидкость, находящаяся подъ давленіемъ, которое меньше упругости ея пара, тотчасъ превращается частью въ паръ, какъ только придетъ въ соприкосновеніе съ пузырькомъ пара, хотя бы и небольшой величины.

Первое из этих явлений можно наблюдать, если быстро разрядить откачанную воздухъ въ большой колбѣ, содержащей немного воды.

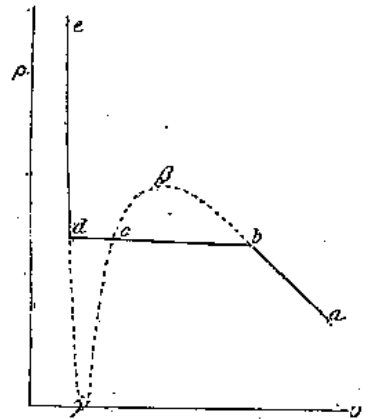
Если передъ опытомъ колба стояла открытой, то при откачиваніи въ ней тотчасъ появляется туманъ. Вслѣдствіе расширенія воздуха температура его падаетъ, отчего водяные пары достигаютъ точки насыщенія, и появляются мелкіи капли жидкости. „Зародышами“ въ этомъ случаѣ служатъ пылинки, плавающія въ воздухѣ; будучи насыщенны влагою, оны являютъ какъ бы жидкими каплями. Но если передъ опытомъ оставить колбу стоять спокойно цѣлую ночь, то при умѣренномъ разрѣженіи воздуха вовсе не появляется тумана, хотя охлажденіе получится такое же, какъ и въ первомъ случаѣ. Такимъ образомъ, водяной паръ можетъ имѣть большую плотность сравнительно съ той, которая соответствуетъ состоянію равновѣсія пара и жидкой воды. Зависитъ это оттого, что при спокойномъ стояніи колбы пылинки осѣдаютъ на дно или прилипаютъ къ влажнымъ стѣнкамъ. Конечно, на стѣнкахъ, а также на свободной поверхности воды немедленно начинается процессъ сжиженія, но вслѣдствіе медленности диффузіи въ газѣхъ, большая часть пара долгое время остается въ „пересыщенномъ“ состояніи.

При сильномъ охлажденіи туманъ появляется также и въ воздухѣ, лишенномъ пыли.

Что жидкости могутъ не испаряться при давленіяхъ значительно болѣе слабыхъ сравнительно съ упругостью ихъ паровъ, это можно наблюдать въ явленіяхъ перегрѣва. Въ тщательно вычищенномъ сосудѣ вода можетъ быть нагрѣта на много градусовъ выше точки кипѣнія; точно также въ хорошо прокипяченномъ барометрѣ ртуть не опускается до своей нормальной высоты, но сильно наполняетъ всю трубку, даже если послѣдняя длиною въ метръ или еще болѣе. Но разъ ртуть уже упала и уже выдѣлилось хотя бы небольшое количество газа, то опытъ болѣе повторить не удастся, пока пузырьки газа не будутъ удалены новымъ кипяченіемъ.

Такимъ образомъ, мы видимъ, что изломъ изотермическихъ линій въ фиг. 8 не соответствуетъ окончательному исчезновенію жидкаго или газообразнаго состоянія. Состоянія эти могутъ существовать и за точкой перелома кривой, и опытъ показываетъ, что изотермы являются въ сущности непрерывными линіями.

Онѣ имѣютъ видъ кривой, изображенной на фиг. 10. Если мы начнемъ отъ газоваго состоянія *a*, то увидимъ, что оно не прекращается въ точкѣ *b*, гдѣ начинается прямая упругости пара *bd*, но непрерывно продолжается за точку *b*, до нѣкоторой точки *β*. Точно также изотерма жидкости заканчивается не въ точкѣ *d*, гдѣ начинается прямая упругости паровъ, но можетъ быть наблюдаема и ниже точки *d*, въ области меньшихъ давленій. На этомъ основаніи Дж. Томсонъ (1872) высказалъ предположеніе, что изотермическія линіи, не только выше, но и ниже критической точки имѣютъ непрерывный ходъ и представляютъ форму кривой *abβcγde*.



Фиг. 10.

Отрѣзки этой непрерывной кривой *bβ* и *dγ* могутъ быть наблюдаемы на опытѣ, но крайней мѣрѣ, отчасти. Что касается гипотетической части *bcγ*, то она не была получена на опытѣ. На отрѣзкахъ *aβ* и *cγ* наблюдаются настоящія, состоянія равновѣсія, такъ какъ здѣсь при увеличеніи давленія объемъ уменьшается т. е. измѣняется такимъ образомъ, что измѣненіе это ведетъ къ уменьшенію самого давленія; на отрѣзкѣ же *βcγ* наблюдаются обратныя явленія: при увеличеніи давленія объемъ долженъ былъ бы возрасти, отчего давленіе еще болѣе возрасло бы; точно также при уменьшеніи давленія объемъ долженъ былъ бы уменьшаться, и отъ этого давленіе еще болѣе уменьшилось бы. Состоянія, отвѣчающія отрѣзку *βcγ*, если бы ихъ и можно было воспроизвести, характеризовались бы тѣмъ, что были неустойчивы (*labil*) въ механическомъ смыслѣ слова; при малѣйшемъ измѣненіи состоянія равновѣсія нарушалось бы, и система неуклонно переходила бы въ другое состояніе.

Въ противоположность этому, состоянія *ab* и *de* являются устойчивыми (*stabil*); они обладают тѣмъ свойствомъ, что система, разъ уклонившись отъ нихъ, стремится въ большей или меньшей степени снова возвратиться въ прежнее устойчивое состояніе.

Состоянія *bs* и *dy* также устойчивы по отношенію къ измѣненіямъ давленія и объема, если только эти измѣненія не приводятъ ихъ въ область неустойчивыхъ состояній. Однако она теряетъ свою устойчивость въ соприкосновеніи со второю фазой и въ последнемъ случаѣ тотчасъ испытываютъ конечное измѣненіе, заставляющее систему слѣдовать по линіи *dcv*. Въ виду такого промежуточного положенія этихъ состояній, ихъ можно назвать полустойчивыми (*metastabil*).

Описанныя здѣсь явленія не ограничиваются только переходомъ жидкости въ паръ, но вообще наблюдаются во всѣхъ тѣхъ случаяхъ, гдѣ мы имѣемъ дѣло со взаимными переходами двухъ фазъ и ихъ равновѣсьемъ. Впрямь мы часто будемъ говорить о неустойчивыхъ, устойчивыхъ и полустойчивыхъ равновѣсіяхъ. Переходъ изъ устойчивой области въ полустойчивую характеризуется своеобразнымъ явленіемъ „пересыщенія“, которое оказывается весьма чувствительнымъ къ „зародышу“, или язвамъ второй фазы.

Теорія, связывающая эти и другіе подобные факты развита Ванъ-деръ-Ваальсомъ; мы затронули ее слегка въ одной изъ предыдущихъ главъ (стр. 41). Напомнимъ, что кромѣ „несжимаемаго объема“, существуетъ еще и другой факторъ, оказывающій вліяніе на газовый объемъ, который, какъ извѣстно, при среднихъ давленіяхъ становится меньше, чѣмъ слѣдуетъ по закону Бойля. Рассматривая фиг. 5 (стр. 42), мы замѣчаемъ, что газъ переходитъ въ жидкое состояніе какъ разъ въ той точкѣ, гдѣ это вліяніе сказывается съ особой силой. Ванъ-деръ-Ваальсъ предположилъ, что явленіе это зависитъ отъ взаимнаго притяженія молекулъ, которое въ подходящихъ условіяхъ ведетъ къ превращенію газа въ жидкость. Отвлекаясь отъ языка гипотезъ, мы можемъ удержать опытные факты, замѣтивъ, что внутренняя энергія совершенныхъ газовъ не зависитъ отъ объема, тогда какъ въ несовершенныхъ газахъ она стоитъ въ извѣстной зависимости отъ объема. Зависимость эта выражается въ томъ, что объемъ опредѣляется не однимъ только внѣшнимъ давленіемъ, но къ нему присоединяется извѣстное „внутреннее давленіе“, которое возрастаетъ съ уменьшеніемъ объема. Характеръ этого вліянія опредѣленъ Ванъ-деръ-Ваальсомъ на основаніи весьма сложныхъ и пока еще довольно спорныхъ соображеній. Не вдаваясь въ подробности этого вывода, мы можемъ довольствоваться указаніемъ на то, что найденная такимъ образомъ функція изображаетъ истинныя отношенія съ замѣчательною точностью.

Ванъ-деръ-Ваальсъ считаетъ внутреннее давленіе обратно пропорціональнымъ квадрату объема, такъ что давленіе, опредѣляющее въ дѣйствительности объемъ газа, называется равнымъ суммѣ внѣшняго давленія p и внутренняго $\frac{a}{v^2}$. Принявъ вѣсть съ тѣмъ во вниманіе несжимаемую часть объема, получаемъ формулу:

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

Если раскрыть скобки и расположить всѣ члены по вхождающимъ степенямъ буквы v , то получится

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

Уравненіе это третьей степени относительно v и потому, смотря по величинѣ постоянныхъ, имѣетъ либо три дѣйствительныхъ, либо одинъ дѣйствительный и два мнимыхъ корни. Это означаетъ, что для каждаго значенія p и T система можетъ имѣть либо

одинакъ объемъ, либо три. Первый случай очевидно имѣеть мѣсто для газообразнаго состоянія при малыхъ давленіяхъ и для жидкаго состоянія при сильномъ давленіи; въ этомъ случаѣ каждой величинѣ давленія и температуры соответствуетъ вполне опредѣленный объемъ. Для температуръ, при которыхъ вещество можетъ существовать какъ въ жидкомъ, такъ и въ газообразномъ состояніи, система очевидно можетъ имѣть два различныхъ объема: одинъ—въ жидкомъ, другой—въ парообразномъ состояніи; что касается третьяго объема, то онъ неизвѣстенъ.

Если нанести изотермы, выражаемыя этимъ уравненіемъ на координаты p и v , опредѣливъ предварительно величины постоянныхъ a и b , то получатся кривыя, которыя по виду своему будутъ походить на гипотетическія непрерывныя кривыя Д. Томсона (смот. фиг. 10). Третій объемъ въ такомъ случаѣ будетъ соответствовать точкѣ c ; легко понять, почему онъ не получается на опытѣ: онъ лежитъ въ неустойчивой области и потому не можетъ быть наблюдаемъ непосредственно.

Замѣчательное примѣненіе находитъ себѣ эта формула въ томъ случаѣ, если поставитъ себѣ задачей опредѣлить значенія p и T , при которыхъ всѣ три объема имѣють одинаковую величину. Объемы жидкой и газообразной фазы совпадаютъ въ критической точкѣ; такъ какъ третій объемъ, лежитъ между ними, то очевидно, онъ долженъ совпадать съ ними въ той же точкѣ.

Итакъ, положимъ, что всѣ три корня нашего уравненія будутъ одинаковы. Мы знаемъ, что въ уравненіи состава $v^3 - qv^2 + rv - s = 0$, всѣ три корня будутъ равны въ томъ случаѣ, если $\varphi = \frac{q}{3}$, $\varphi^2 = \frac{r}{3}$ и $\varphi^3 = s$.

Такимъ образомъ, мы имѣемъ $3\varphi = b + \frac{RT}{p}$; $3\varphi^2 = \frac{a}{p}$ и $\varphi^3 = \frac{ab}{p}$. Обозначивъ частныя значенія p и T для этого случая черезъ π и ϑ , имѣемъ

$$\text{критическій объемъ } \varphi = 3b,$$

$$\text{критическое давленіе } \pi = \frac{a}{27b^2},$$

$$\text{критическая температура } \vartheta = \frac{8}{27} \cdot \frac{a}{Rb}.$$

Равенства эти весьма примѣчательны. Величины a и b , введенныя въ уравненіе въ качествѣ поправки, могутъ быть вычислены, напримѣръ, по кривымъ представленнымъ на стр. 40—42, такъ что онѣ съ достаточною степенью точности представляютъ отклоненіи отъ газовыхъ законовъ. Разъ онѣ вычислены, легко найти по нимъ и критическія постоянныя: давленіе, объемъ и температуру, и притомъ не пропуская ни одного непосредственнаго опыта.

Другое не менѣ замѣчательное свидѣствіе этой формулы было выведено также Вальдеръ-Ваальсомъ. Если въ уравненіи

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

выразитъ переменныя не въ обыкновенныхъ единицахъ, а въ доляхъ ихъ критическихъ значеній, положивъ $p = r\pi$, $v = n\varphi$ и $T = m\vartheta$, то получимъ

$$\left(r + \frac{3}{n^2}\right) (3n - 1) = 6m.$$

Въ этомъ уравненіи исключено рѣшительно все, что зависитъ отъ характерныхъ особенностей каждаго вещества, и потому, подобно газовымъ уравненіямъ, оно пріобрѣтаетъ общій характеръ. Уравненіе состоянія всѣхъ веществъ оказывается одинаковымъ, если выразитъ давленіе, объемъ и температуру въ доляхъ ихъ критическихъ величинъ.

Опытная проверка этого замѣчательнаго соотношенія показала, что здѣсь мы имѣемъ дѣло съ предѣльнымъ закономъ, который носитъ аналогичный характеръ съ уравненіемъ идеальныхъ газовъ, но подлѣжить еще большимъ ограниченіямъ. Хотя и нельзя спорить съ тѣмъ, что въ дѣйствительности свойства многихъ веществъ могутъ быть прибли-

зительно представляемы этой формулой, однако фактическія данныя почти всегда обнаруживают отклоненія слишкомъ значительныя, чтобы ихъ можно было приписать ошибкамъ опыта.

Такимъ образомъ, хотя законъ „соответственныхъ состояній“ и оказывается весьма удобнымъ средствомъ для общаго обзора веществъ, однако его нельзя считать точнымъ закономъ.

Прямыеяніи этого закона весьма разнообразны, такъ какъ на основаніи его можно ожидать, что всякая особенность состоянія, замеченная въ какомъ нибудь одномъ веществѣ, должна повториться и во всѣхъ другихъ веществахъ въ соответственныхъ условіяхъ. Такъ, всея линіи упругости паровъ должны совпадать между собою, если давленіе и температура будутъ въ нихъ выражены въ доляхъ критическихъ величинъ. Здѣсь въ сущности заключается рѣшеніе задачи, поставленной нами на страницѣ 75, касательно взаимнаго отношенія линій упругости паровъ различныхъ веществъ.

Если разсмотрѣть съ этой точки зрѣнія формулы Дюринга, Рамсея и Юнга, то мы замѣтимъ, что онѣ не удовлетворяютъ теоріи Ванъ-деръ-Ваальса. Наиболее удовлетворительной оказывается самая простая формула, по которой температуры одинаковой упругости пара для различныхъ веществъ пропорціональны между собою. Теорія требуетъ, чтобы равнымъ долямъ критическаго давленія соответствовали равныя доли критической температуры; требованіе это переходитъ въ только что указанное правило, когда критическія давленія сравниваемыхъ веществъ одинаковы. Но критическія давленія веществъ вообще близки между собою; отсюда легко видѣть, отчего приведенная простая формула даетъ результаты, довольно близкіе къ истинѣ.

Вычисленія Ванъ-деръ-Ваальса показываютъ, что и въ действительности существуетъ взаимное соотношеніе между линіями упругости паровъ различныхъ веществъ, требуемое по смыслу его уравненія. Однако позднѣйшіи измѣренія различныхъ изслѣдователей показали, что въ сущности не можетъ быть и рѣчи о полномъ совпаденіи между опытомъ и теоріей. Хотя формула и даетъ довольно близкое совпаденіе, но его нужно считать лишь какъ первое приближеніе, а не какъ точное изображеніе фактической действительности.

Вслѣдствіи мы будемъ не разъ имѣть случай руководствоваться въ изслѣдованіи аналогичныхъ вопросовъ теоріей соответственныхъ состояній. Припомнивъ сказанное раньше, мы видимъ, что сравнимыя съ точки зрѣнія Коппа надо считать точки кипѣнія не при одинаковыхъ давленіяхъ, но при одинаковыхъ доляхъ критическаго давленія. Легко видѣть что, при малыхъ разницяхъ критическихъ давленій, которыя къ тому же несомнѣнно находятся въ извѣстной зависимости отъ строенія вещества, картина, полученная при разсмотрѣніи обычныхъ точекъ кипѣнія, измѣнится сравнительно мало при переходѣ къ сравнимымъ температурамъ.

ГЛАВА ПЯТАЯ.

Теплота испаренія. Второй законъ ученія объ энергіи.

Понямо измѣненія объема, при переходѣ жидкости въ паръ, имѣетъ мѣсто измѣненіе тепловаго состоянія—въ томъ смыслѣ, что при этомъ исчезаетъ извѣстное количество тепла; оно пропорціонально массѣ жидкости и въ прочихъ отношеніяхъ зависитъ отъ ея природы и температуры. Такъ какъ при обратномъ превращеніи пара въ жидкость выдѣляется точно такое же количество тепла, то прежнія теоріи теплоты принимали, что при первомъ процессѣ исчезающая теплота поглощается веществомъ и перестаетъ реагировать на термометръ, превращаясь въ такъ называемое „скрытое“ состояніе (latent). Въ настоящее время нѣтъ нужды въ подобныхъ бездоказательныхъ толкованіяхъ; мы теперь принимаемъ, что поглощеніе энергіи является необходимымъ условіемъ всякаго измѣненія состоянія, такъ какъ каждое состояніе характеризуется какъ разъ тѣмъ запасомъ энергіи, который тѣло должно поглотить или отдать, чтобы изъ произвольно выбраннаго начальнаго состоянія перейти въ данное состояніе.

Для опредѣленія теплоты испаренія обыкновенно паръ, нагрѣтый до опредѣленной температуры, спускаютъ въ подходящемъ сосудѣ, опущенномъ въ калориметръ, т. е. въ

особаго рода приборъ, частью наполненный отвѣшеннымъ количествомъ воды; происходящее при этомъ повышение температуры измѣряется чувствительнымъ термометромъ. Произведеніе изъ количества воды на повышение температуры (съ необходимыми поправками) опредѣляетъ количество отнятыхъ у тѣла калорий. Изъ полученнаго такимъ образомъ числа слѣдуетъ еще вычесть теплоту, которую отдаетъ жидкость при своемъ охлажденіи отъ температуры сгущенія пара (т. е. отъ точки кипѣнія при данномъ давленіи) до температуры калориметра; величину эту опредѣляютъ изъ особаго опыта.

Теплоту испаренія обыкновенно относятъ къ одному грамму вещества, однако для насъ рациональнѣе будетъ относить ее къ граммъ-молекуль. Первую изъ этихъ величинъ называютъ удѣльной теплотой испаренія или просто теплотой испаренія, отличая ее отъ молекулярной теплоты испаренія, которая получается изъ первой умноженіемъ на молекулярный вѣсъ вещества. Мы будемъ впредь употреблять въ нашихъ вычисленіяхъ молекулярныя теплоты испаренія, и вообще, говоря о теплотѣ испаренія, мы будемъ подразумѣвать молекулярную величину ея.

Теплота испаренія вещества убываетъ съ повышеніемъ температуры и въ критической точкѣ дѣлается равной нулю. Въ этой точкѣ исчезаетъ различіе обоихъ состояній, а потому переходъ одного состоянія въ другое не влечетъ за собою никакого измѣненія энергіи системы. Непосредственными измѣреніями Матіасъ (1897) показалъ, что по мѣрѣ приближенія къ критической точкѣ теплота испаренія убываетъ, и дальнѣйшая экстраполяція опытныхъ данныхъ позволяетъ съ увѣренностью заключить, что теплота испаренія дѣлается равной нулю какъ разъ въ критической точкѣ.

Законъ убыванія теплоты испаренія въ его общей формѣ неизвѣстенъ, да и вообще въ этомъ отношеніи болѣе или менѣе подробно изслѣдованы лишь немногія вещества.

Величина молекулярной теплоты испаренія W для различныхъ веществъ можетъ быть выражена формулой, которая даетъ приблизительно вѣрные результаты и находитъ себѣ довольно широкое примѣненіе. Если T абсолютная температура точки кипѣнія какой-нибудь жидкости, то $W = AT$, гдѣ A постоянная, не зависящая отъ природы вещества. Величина ея для атмосфернаго давленія круглымъ числомъ равна 20 cal. , или $83,7 \text{ j.}$, что можно округлить въ 84 j. такъ что формула принимаетъ видъ: $W = 84 T \text{ j.}$

Равенство это годится только для сравненія теплотъ испаренія при атмосферномъ давленіи, и ему ни въ какомъ случаѣ не слѣдуетъ придавать общаго характера. Оно пригодно не для всѣхъ температуръ, и это видно уже изъ того, что для критической температуры, когда $W = 0$, изъ этого равенства получается совсѣмъ другой результатъ. Такимъ образомъ, коэффициентъ 84 въ свою очередь есть функція давленія, видъ которой пока остается неизвѣстнымъ.

Пользуясь свойствами пара, тепловую энергію, полученную при сжиганіи каменнаго угля, можно, какъ извѣстно, превратить въ механическую. Разсматривая эти соотношенія, мы придемъ къ общимъ законамъ превращенія энергіи. Для лучшаго пониманія ихъ мы остановимся сперва съ большею подробностью вообще на вопросѣ о превращеніи энергіи.

Первый законъ ученія объ энергіи, или законъ сохраненія энергіи, позволяетъ подвести балансъ энергіи для любого превращенія, однако онъ не даетъ рѣшительно никакого указанія касательно того, можетъ ли вообще совершаться данное превращеніе, и если можетъ, то какіе оно даетъ количественные результаты. Отвѣтъ на эти вопросы даетъ второй законъ. Прежде, чѣмъ дать изложеніе этого закона въ его самомъ широкомъ видѣ, мы изучимъ сперва наиболѣе важные частные случаи.

Данное количество тепла можетъ быть превращено въ механическую работу далеко не во всѣхъ условіяхъ: такъ, между прочимъ, въ данномъ объемѣ съ равномерной одинаковой температурой нельзя произвести такого измѣненія,

которое бы сводилось къ исчезновенію известнаго количества теплоты и къ появленію на ея мѣсто эквивалентнаго количества другой формы энергіи.

Всякое превращеніе этого рода требуетъ наличности разницы температуръ (Carnot 1824); мы можемъ къ этому прибавить, что количество превращенной въ работу теплоты увеличивается съ увеличеніемъ разницы температуръ, и что въ работу можетъ быть превращена лишь нѣкоторая доля x теплоты.

Далѣе, можно доказать, что максимальная величина той части теплоты, которая можетъ быть превращена въ другую форму энергіи. (напр., въ механическую работу, о которой мы и будемъ говорить исключительно) зависитъ только отъ температуръ.

Представимъ себѣ какую-нибудь машину способную превращать теплоту въ работу, и положимъ, что она выполнена съ возможнымъ совершенствомъ, такъ что въ ней треніе и другія подобныя непроизводительныя траты энергіи сведены къ нулю. Подобная машина была бы обратимой, т. е. при совершеніи процесса въ обратномъ направленіи она потребляла бы работу, а теплоту, которую въ прямомъ процессѣ она получаетъ и отдаетъ при данныхъ температурахъ, она будетъ отдавать и получать, но въ обратномъ порядкѣ.

Относительно такой идеальной машины необходимо одѣлать еще одно замѣчаніе. Вещества, изъ которыхъ построена сама машина, при измѣненіяхъ температуры и давленія сами должны испытывать извѣстныя измѣненія внутренней энергіи; возможно, что нѣкоторая часть послѣдней перейдетъ въ теплоту или работу; чтобы исключить возможность подобнаго осложненія, мы ставимъ дальнѣйшимъ условіемъ разсматривать только такіе процессы, въ которыхъ всѣ вещества снова возвращаются къ исходному состоянію, такъ что содержаніе энергіи въ нихъ остается неизмѣннымъ. Подобные процессы называютъ круговыми, и нужно твердо помнить, что все сказанное ниже, будетъ относиться только къ обратимымъ круговымъ процессамъ. Чтобы примѣнить къ наслѣдующему процессу приведенные ниже законы, необходимо представить его, какъ часть подобнаго обратимаго круговаго процесса.

Итакъ, пусть наша машина получаетъ Q_1 единицъ тепла при температурѣ T_1 , и изъ нихъ Q единицъ превращаетъ въ работу, а остатокъ $Q_2 = Q_1 - Q$ отдаетъ при болѣе низкой температурѣ T_2 . При обратномъ теченіи процесса машина будетъ потреблять работу Q , теплоту Q_2 будетъ получать при температурѣ T_2 и все это, т. е. $Q_2 + Q = Q_1$, будетъ отдавать въ видѣ теплоты при болѣе высокой температурѣ T_1 .

Возьмемъ такую же вторую совершенную или обратимую машину и пусть она работаетъ между тѣми же температурами; въ прочихъ отношеніяхъ она можетъ произвольно отличаться отъ первой. Тепловые количества, приводимыя въ дѣйствіе этой машиной, мы будемъ означать такъ же, какъ и въ первомъ случаѣ, но со знакомъ наверху. Требуется доказать, что $\frac{Q}{Q_1} = \frac{Q'}{Q'_1}$, т. е. отношеніе теплоты, превращенной въ работу, къ теплотѣ, полученной машиною извнѣ, не зависитъ отъ рода машины.

Положимъ, что отношенія эти не равны. Въ такомъ случаѣ ту машину, которая большую часть теплоты превращаетъ въ работу, заставимъ работать въ прямомъ направленіи и полученной работой воспользуемся для того, чтобы привести вторую машину въ обратное дѣйствіе. Въ результатѣ окажется, что на переносъ теплоты Q_1 къ мѣсту болѣе высокой температуры T_1 истрачена будетъ не вся работа, доставленная первой машиной, но останется нѣкоторый избытокъ ея $Q - Q'$. Повторяя этотъ процессъ произвольное число разъ, избытокъ этотъ можно одѣлать произвольно большимъ.

Если вторая машина дастъ больше работы, то мы заставимъ ее работать въ прямомъ направленіи, а первую въ обратномъ, и въ концѣ концовъ придемъ къ тому же результату.

По положенію, теплота, получаемая одной машиной при болѣе высокой температурѣ, приводится второй машиной въ начальное состояніе, и притомъ

въ томъ же самомъ количествѣ; слѣдовательно, $Q_1 = Q_1'$, а потому $Q_2 - Q = Q_2' - Q'$. Далѣе, такъ какъ работа, потребляемая второй машиной, должна быть меньше работы, производимой первой машиной, то $Q' < Q$, а потому $Q_2' < Q_2$. Отсюда слѣдуетъ, что въ принятомъ нами случаѣ въ работу можно было бы превратить при низшей температурѣ машины произвольно большія количества тепла.

Опытъ показываетъ, что подобнаго рода превращеніе невозможно. Неравенство наше, очевидно, неправильно и слѣдовательно, должно имѣть мѣсто равенство $\frac{Q}{Q_1} = \frac{Q'}{Q_1'}$.

Законъ этотъ, выведенный на основаніи опыта, носить такой же общій характеръ, какъ и законъ сохраненія энергіи, и называется вторымъ закономъ ученія объ энергіи. Его можно формулировать въ различныхъ формахъ; съ точки зрѣнія проводимыхъ здѣсь идей, можно сказать, что покоящаяся энергія никогда сама собой не приходитъ въ движеніе и не превращается въ другія формы.

Идея о невозможности осуществить perpetual mobile въ формѣ машины, способной производить работу изъ ничего, представляетъ наглядную форму выраженія перваго закона. Однако, осуществить идею perpetual mobile, т. е. создать работу безъ затратъ, возможно, и не нарушая перваго закона. Работа, которую совершаетъ гигантская машина океанскаго парохода, снова цѣлкомъ превращается въ теплоту, такъ какъ даже энергія движенія, которою обладаетъ пароходъ на ходу, съ прибытіемъ на мѣсто дѣлается равной нулю и переходитъ въ теплоту. Вся эта теплота передается морской водѣ, и если бы ее можно было снова превратить въ энергію движенія, то пароходъ могъ бы совершить свое обратное плаваніе безъ угля, что, конечно, невозможно. Вообще, небольшой доли энергіи, сосредоточенной въ океанѣ въ видѣ теплоты, съ избыткомъ хватило бы на приведеніе въ движеніе всѣхъ двигателей въ мѣрѣ. Осуществленіе этой идеи было бы равносильно созданію perpetual mobile, хотя при этомъ и не было бы мѣста созданію энергіи изъ ничего. Такъ какъ въ этомъ случаѣ можно было бы пустать въ ходъ постоянно одно и то же количество энергіи, то этимъ вполне рѣшалась бы техническая задача полученія работы безъ затратъ. Задача эта оказывается невыполнимой, и потому мы можемъ сказать: perpetual mobile второго рода невозможно. Здѣсь подъ perpetual mobile второго рода разумѣется такая машина, которая способна приводить покоящуюся энергію въ движеніе или переводить ее въ другія формы. Perpetuum mobile перваго рода будетъ вообще приспособленіе для созданія энергіи.

Употребляемое нами здѣсь понятіе „положающаяся энергія“ требуетъ болѣе подробныхъ объясненій; однако имѣть мѣсто не здѣсь, а нѣсколько позже въ связи съ особенностями другихъ формъ энергіи. Во всякомъ случаѣ для характеристики состояній покоящейся энергіи можетъ служить тотъ фактъ, что состоянія эти самъ собою получаютъ изъ другихъ состояній.

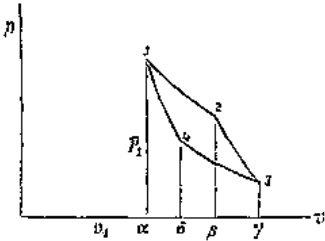
Количество тепла, способное превратиться въ работу въ данномъ обратномъ круговомъ процессѣ, функционирующемъ между температурами T_1 и T_2 , зависитъ только отъ этихъ температуръ и не зависитъ отъ свойствъ самой машины. Этимъ обуславливается широкое примѣненіе втораго начала, которое расширяется еще болѣе тѣмъ, что аналогичные же законы управляютъ другими превращеніями энергіи, въ которыхъ теплота не принимаетъ участія. Законъ этотъ даетъ возможность для каждаго подобнаго превращенія тотчасъ же установить опредѣленные соотношенія между входящими въ его составъ величинами; такимъ образомъ, для каждаго подобнаго случая сразу получается какъ бы готовое рѣшеніе.

Температурная функція, регулирующая превращеніе теплоты въ механическую работу, можетъ быть легко найдена. Для этого стоитъ только вычислить одинъ какой-нибудь круговой обратимый процессъ; всего лучше выбрать такой, который изученъ особенно хорошо. Возьмемъ для этого совершенный газъ и произведемъ съ нимъ круговой процессъ Карно (1824).

Возьмемъ граммъ-молекулу какого-нибудь газа (напримѣръ, 32 грамма ки-

слорода), и заставим ее совершить слѣдующій круговой процессъ, который въ то же время мы будемъ изображать графически на фиг. 11.

Пусть газъ имѣетъ первоначальное давление p_1 и объемъ v_1 при температурѣ T_1 . Положимъ, что сперва газъ нѣсколько расширяется при постоянной температурѣ; для этого ему необходимо сообщить количество тепла Q_1 , соответствующее совершаемой работѣ. Давленіе и объемъ газа при этомъ сдѣлаются равными p_2 и v_2 . Затѣмъ, удаливъ источникъ теплоты, заставимъ газъ расширяться далѣе; какъ и прежде, онъ совершаетъ при этомъ работу, но не получа



Фиг. 11.

чая извне теплоты, онъ долженъ будетъ поспѣвать ее изъ собственнаго запаса. Положимъ, что онъ охладился при этомъ до температурѣ T_2 , тогда какъ давленіе и объемъ сдѣлались равными p_3 и v_3 . Будемъ теперь сжимать нашъ газъ снова; при этомъ потребуется затратить нѣкоторую работу, получающуюся же теплоту мы станемъ отнимать отъ газа такъ, чтобы температура его оставалась равной T_2 (p_4, v_4). Въ заключеніе снова изолируемъ нашъ газъ и будемъ сжимать его далѣе. Теперь получающаяся теплота будетъ оставаться въ газѣ и станетъ повышать его температуру. Точку 4 мы выберемъ

такъ, чтобы газъ, достигнувъ температурѣ T_1 , обладалъ вмѣстѣ съ тѣмъ и первоначальнымъ давленіемъ и объемомъ, p_1 и v_1 , что всегда возможно.

Работа, которую совершаетъ газъ въ этомъ круговомъ процессѣ, выражается площадью криволинейнаго четырехугольника 1 2 3 4, такъ какъ работа эта всегда равна произведенію давленія на измѣненія объема. На пути 1 2 газъ совершаетъ работу, представляемую площадью $\alpha 1 2 \beta$, потому что высота безчисленныхъ мелкихъ полосъ, на которыя можетъ быть разбита эта площадь линіями параллельными p , равна давленію p , а ширина ихъ равна соответственнымъ измѣненіямъ объема. Точно также работа на пути 2 3 численно равна площади $\beta 2 3 \gamma$. Работа на пути 3 4 равна площади $\delta 4 3 \gamma$, а на пути 4 1 площади $\alpha 4 1 \delta$. Если сумму послѣднихъ двухъ работъ вычесть изъ суммы первыхъ двухъ, то останется площадь четырехугольника 1 2 3 4, который и будетъ служить мѣрой всей работы, совершенной въ круговомъ процессѣ.

Работа, которую совершаетъ газъ, расширяясь отъ объема v_1 до объема v_2 равна $RT_1 \ln \left(\frac{v_2}{v_1} \right)$, гдѣ R газовая константа, а \ln —натуральный логарифмъ (стр.

65). Теплота Q_1 , поглощаемая газомъ за это время, очевидно, равна тоже $RT_1 \ln \left(\frac{v_2}{v_1} \right)$, такъ какъ при простомъ увеличеніи объема газъ вовсе не поглощаетъ тепла. На пути 2 3, по положенію, газъ не поглощаетъ тепла. При сжатіи

газа на пути 3 4 выдѣляется количество тепла Q_2 , которое по аналогіи съ предыдущимъ случаемъ, выражается формулой $Q_2 = RT_2 \ln \left(\frac{v_3}{v_4} \right)$; между точками 4 и

1 снова нѣтъ ни поглощенія, ни выдѣленія теплоты. Такимъ образомъ, между поглощенной въ круговомъ процессѣ теплотой Q_1 и выдѣлившейся теплотой Q_2 существуетъ соотношеніе:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1 \ln \left(\frac{v_2}{v_1} \right)}{T_2 \ln \left(\frac{v_3}{v_4} \right)}$$

Легко доказать, что $v_1/v_2 = v_3/v_4$. Къ процессамъ 2 3 и 4 1 можно примѣнить формулы, выведенныя на стр. 92 для случая, когда газъ не обмѣнивается теплотой съ внѣшней средой.

$$\left(\frac{v_2}{v_1} \right)^k = \frac{p_2}{p_1} \quad \text{и} \quad \left(\frac{v_4}{v_3} \right)^k = \frac{p_4}{p_3}$$

Но $p v = RT$, въ частномъ случаѣ $p_2 v_2 = RT_1$, и $p_3 v_3 = RT_2$. Отсюда слѣдуетъ, что $\frac{p_2}{p_3} = \frac{v_3}{v_2} \cdot \frac{T_2}{T_1}$, а также, что $\frac{p_4}{p_1} = \frac{v_1}{v_4} \cdot \frac{T_2}{T_1}$. Вставляя эти выраженія въ наши уравненія, получимъ послѣ небольшого преобразованія

$$\left(\frac{v_1}{v_3}\right)^{k-1} = \frac{T_2}{T_1} \quad \text{и} \quad \left(\frac{v_1}{v_4}\right)^{k-1} = \frac{T_2}{T_1}, \quad \text{слѣдовательно,}$$

$$\frac{v_3}{v_2} = \frac{v_1}{v_4} \quad \text{или} \quad \frac{v_1}{v_2} = \frac{v_4}{v_3}.$$

Теперь искомое отношеніе теплотъ приметъ видъ:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}.$$

Количества теплоты, поглощенной круговымъ процессомъ и выдѣленной имъ, относятся между собой, какъ абсолютныя температуры, при которыхъ происходитъ это поглощеніе и выдѣленіе тепла.

Небольшое преобразованіе позволяетъ намъ представить это равенство въ слѣдующемъ видѣ:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad \text{и} \quad \frac{Q_1 - Q_2}{Q_2} = \frac{T_1 - T_2}{T_2}.$$

Но $Q_1 - Q_2 = Q$ есть теплота, превращенная въ работу; такимъ образомъ, теплота превращенная въ работу, относится ко всему количеству поглощенной теплоты, какъ разниця температуръ, въ которыхъ совершается круговой процессъ, относится къ температурѣ, при которой совершается поглощеніе. Точно также теплота, превращенная въ работу, относится къ выдѣляющейся теплотѣ, какъ разниця температуръ къ температурѣ отдачи тепла. Если принимать во вниманіе лишь небольшія разницы температуръ, то работа, которую можетъ совершить теплота въ обратимомъ круговомъ процессѣ при одинаковой разности температуръ, обратно-пропорціональна абсолютной температурѣ, при которой совершается работа.

Еслибы было возможно достигнуть абсолютнаго нуля, то въ уравненіи $\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$, T_2 было бы равно нулю, и потому правая часть уравненія была бы равна единицѣ, слѣдовательно, Q_2 было бы равно нулю, т. е. еслибы ижднюю температуру можно было сдѣлать равною абсолютному нулю, то вся поглощенная процессомъ теплота могла бы быть превращена въ работу.

Дробь $\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$ называютъ обыкновенно экономическимъ коэффициентомъ. Такъ какъ описанный выше круговой процессъ является самымъ совершеннымъ изъ всѣхъ возможныхъ, то отсюда слѣдуетъ, что экономическій коэффициентъ какой-нибудь машины никогда не можетъ быть больше дроби $\frac{T_1 - T_2}{T_1}$. Такъ, паровая машина, работающая паромъ въ 150°C ., при конденсаторѣ въ 17°C ., можетъ превратить въ работу самое большее $\frac{150 - 17}{273 + 150} = 0,31$ поглощенной теплоты, т. е. нѣсколько меньше одной трети. На практикѣ получаютъ результаты, значительно меньше благоприятныя.

При одной и той же конечной температурѣ коэффициентъ тѣмъ больше, чѣмъ выше начальная температура. Между 1000°C . и 0°C . въ работу можно было бы превратить $0,785$, т. е. около $\frac{1}{2}$ всей теплоты.

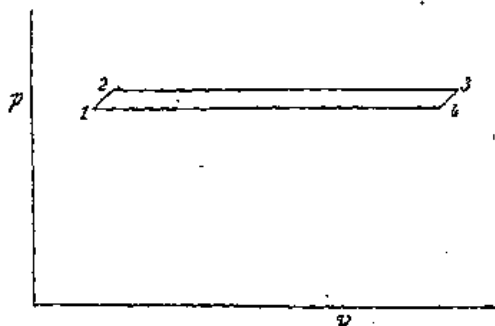
Итакъ, количество работы, которое можно получить изъ даннаго количества теплоты, обратно пропорціонально абсолютной температурѣ. Законъ этотъ приводитъ къ цѣлому ряду весьма плодотворныхъ слѣдствій.

Такъ, напримѣръ, съ его помощью можно получить весьма важное соотношеніе, касающееся процесса испаренія жидкостей.

Возьмемъ граммъ - молекулу какой-нибудь жидкости; пусть ея объемъ будетъ v_1 , а упругость паровъ p_1 при температурѣ T .

Повысимъ температуру на весьма малую величину dT , такъ что вмѣсто прежней температуры T мы получимъ новую $T+dT$. При этомъ давление возрастетъ на dp . Затѣмъ заставимъ жидкость цѣликомъ превратиться въ паръ и

для этого сообщимъ ей количество теплоты W , гдѣ W молекулярная теплота испаренія. При этомъ давление будетъ постоянно, объемъ же возрастетъ въ значительной степени; это приращеніе объема, равное разности между объемомъ пара и объемомъ жидкости, обозначимъ черезъ u . Охладимъ теперь снова паръ на dT и, когда онъ достигнетъ температуры T и давления p , сгустимъ его въ жидкость, пока вся система не придетъ снова къ начальному состоянію. Графическое изображеніе этого кругового процесса представлено на фиг. 12,



Фиг. 12.

причемъ совершенная работа изображена четырехугольникомъ 1 2 3 4. Согласно выведенной выше формулѣ,

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

гдѣ $Q_1 - Q_2$ представляетъ количество теплоты, превращенной въ работу, которая, какъ мы видѣли, равна площади четырехугольника 1 2 3 4. Площадь эта въ свою очередь равна произведенію основанія на высоту, т. е. приращенія объема u на приращеніе давления dp ; отсюда $Q_1 - Q_2 = u dp$. Поглощенная въ процессѣ теплота равна скрытой теплотѣ испаренія W ; наконецъ, вмѣсто $T_1 - T_2$ можно подставить dT , разницу температуръ различныхъ частей кругового процесса. Сдѣлавъ всѣ эти подстановки, мы можемъ представить наше уравненіе въ видѣ:

$$\frac{u dp}{W} = \frac{dT}{T}.$$

Его можно написать также въ одной изъ двухъ слѣдующихъ формъ:

$$W = T u dp / dT \text{ или } dp / dT = W / T u.$$

Значеніе этого уравненія таково.

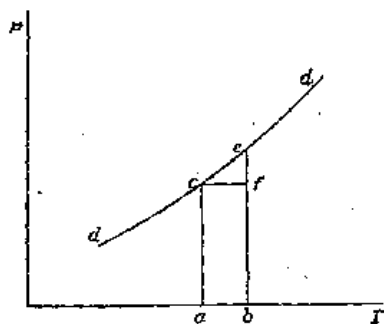
Если температуру измѣнить на небольшую величину dT , то при этомъ упругость пара p измѣнится на dp . Пусть линія cd (фиг. 13) представляетъ упругость пара; въ такомъ случаѣ приращенію температуры $dT = ab$ соответствуетъ приращеніе давления $dp = fc$. Отношеніе этихъ величинъ $fc/ab = dp/dT$, согласно предыдущему уравненію, прямо пропорціонально теплотѣ испаренія и обратно пропорціонально объему пара. Зная двѣ изъ этихъ величинъ, легко вычислить третью. Такъ, на примѣръ, нѣтъ нужды измѣрять теплоту испаренія, если извѣстны измѣненіе упругости пара съ температурой и плотность насыщеннаго пара. Особенно удобную для приложенія форму принимаетъ это уравненіе въ томъ случаѣ, если допустить,

что пары слѣдуютъ газовымъ законамъ. Тогда вмѣсто u можно ввести объемъ одной граммъ-молекула пара, опредѣливъ его изъ уравненія $pv = RT$; $u = RT/p$, а потому

$$\frac{dp}{dT} = \frac{pW}{RT^2}$$

вмѣсто u можно ввести объемъ одной граммъ-молекула пара, опредѣливъ его изъ уравненія $pv = RT$; $u = RT/p$, а потому

Фиг. 13.



вмѣсто u можно ввести объемъ одной граммъ-молекула пара, опредѣливъ его изъ уравненія $pv = RT$; $u = RT/p$, а потому

Въ этой формѣ уравненіе находитъ себѣ весьма широкое примѣненіе, которое далеко не ограничивается приведеннымъ здѣсь, такъ сказать, простѣйшимъ случаемъ. Пользуясь приемами дифференціального вычисленія, это уравненіе можно представить въ видѣ

$$\frac{dlnp}{dT} = \frac{W}{RT^2}$$

Чтобы показать, какъ примѣнить это уравненіе, вычислимъ теплоту испаренія воды при 20° С., замѣтивъ, что при этой температурѣ водяной паръ довольно точно слѣдуетъ газовымъ законамъ. Въ равенствѣ $W = \frac{RT^2 dp}{p dT}$, $R = 8,41 \times 10^7$, $T = 273 + 20$. Упругость пара воды при 19° равна 16,819 см. ртутнаго столба, при 20°—17,363, при 21°—18,466; слѣдовательно, разница давленія dp между 19° и 21° равна 2,147, при чемъ $dT = 2$; наконецъ, давленіе $p = 17,363$ для средней температуры въ 20°. Сдѣлавъ подстановку, получаемъ:

$$W = 8,41 \times 10^7 \times 293^2 \times \frac{2,147}{17,363 \times 2} = 44,7 \times 10^{10} = 44,7 \text{ J.}$$

Непосредственное наблюденіе даетъ числа между 44,4 и 45,0 J.

Но если уравненіе это позволяетъ вычислить теплоту испаренія по возрастанію упругости пара съ температурой, то зато оно не даетъ возможности найти упругость паровъ изъ теплоты испаренія; этимъ путемъ можно найти лишь возрастаніе упругости съ температурой.

Въ заключеніе этой главы замѣтимъ, что равенство $\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$ даетъ возможность опредѣлить экспериментальнымъ путемъ истинную абсолютную, т. е. независящую отъ свойствъ вещества температурную скалу. Выводъ этого равенства, какъ извѣстно, основанъ на допущеніи существованія идеальнаго газа, строго слѣдующаго закону $pv = RT$. Опредѣляя отклоненія какого-нибудь реального газа отъ идеальнаго уравненія, можно опредѣлить разницу между температурными показаніями, основанными на расширеніи этого газа и идеальнаго газа. Пользуясь для этого приведеннымъ выше равенствомъ, легко показать, что показанія какого-нибудь газоваго термометра, напр., водороднаго, весьма мало уклоняются отъ абсолютной скалы.

ГЛАВА ШЕСТАЯ.

Объемныя отношенія жидкихъ веществъ.

Отношеніе между объемомъ и массой обыкновенно выражается плотностью, или массой единицы объема. Мы видѣли при газахъ, что величина эта мало пригодна для выраженія химическихъ закономерностей, и что отношенія принимаютъ болѣе простую и наглядную форму, если сравнивать между собою не плотности, но объемы молекулярныхъ количествъ веществъ, короче говоря, ихъ молекулярные объемы.

Этотъ способъ оказался наиболѣе удобнымъ и при сравненіи жидкихъ веществъ, поэтому мы исключительно будемъ говорить о молекулярныхъ объемахъ.

Подъ молекулярнымъ объемомъ разумѣютъ выраженный въ кубическихъ сантиметрахъ объемъ одной граммъ-молекулы вещества. Такъ какъ объемъ одного грамма воды при 4° равенъ одному кубическому сантиметру, а молекулярный вѣсъ ея 18,02, то молекулярный объемъ воды при 4° равенъ 18,02.

Вообще, если плотность жидкости, или удѣльный вѣсъ ея, т. е. вѣсъ одного

1) Нѣтъ нужды приводить давленія къ абсолютнымъ единицамъ, такъ какъ въ формулу величины давленія входятъ какъ въ числитель, такъ и въ знаменатель, а потому результатъ ея не зависитъ отъ единицъ, въ которыхъ выражено давленіе.

кубическаго сантиметра равенъ d , то объемъ одного грамма жидкости будетъ $1/d$, а молекулярный объемъ m/d , гдѣ m молекулярный вѣсъ вещества.

Первыя правильности въ области молекулярныхъ объемовъ были найдены Коппомъ (1842) одновременно съ соотношеніями между точками кипѣнія, и выражены имъ приблизительно въ той же формѣ: одинаковымъ разницамъ въ составѣ соответствуетъ одинаковая разница молекулярныхъ объемовъ. Но молекулярныя объемы органическихъ соединений, о которыхъ здѣсь идетъ главнымъ образомъ рѣчь, въ значительной степени зависятъ отъ температуры, а потому прежде, чѣмъ приступить къ какому бы то ни было сравненію, необходимо было рѣшить, при какихъ температурахъ возможно это сравненіе. Коппъ скоро нашелъ, что получаются гораздо болѣе общіе результаты, если сравнивать молекулярные объемы не при какой-нибудь одной температурѣ, напр. при 0° , но при точкахъ кипѣнія жидкостей подъ одинаковымъ давленіемъ.

Послѣ перваго открытія выступающихъ здѣсь соотношеній Коппъ произвелъ длинный рядъ тщательныхъ экспериментальныхъ изслѣдованій, которыя частью подтвердили его первыя наблюденія, частью расширили или даже ограничили ихъ. Въ концѣ концовъ оказалось, что молекулярный объемъ при точкѣ кипѣнія есть аддитивное свойство: молекулярный объемъ соединений равенъ суммѣ молекулярныхъ объемовъ его частей. При другихъ температурахъ отношенія эти выступаютъ менѣе ясно.

Въ аналогичныхъ соединеніяхъ молекулярный объемъ измѣняется на каждую группу CH_2 въ среднемъ на 22 единицы. Это было доказано на углеводородахъ, алкоголяхъ, эфирахъ, кислотахъ, альдегидахъ и кетонахъ.

Изомерныя жидкости имѣютъ одинаковыя молекулярныя объемы, что доказано сравненіемъ изомерныхъ эфировъ и кислотъ.

При замѣнѣ двухъ атомовъ водорода однимъ атомомъ кислорода молекулярный объемъ почти не мѣняется. Это справедливо при переходѣ отъ алкоголей къ кислотамъ, а также для другихъ случаевъ.

Одинъ атомъ углерода и два атома водорода могутъ замѣнять другъ друга, не вызывая измѣненія объема; соотношеніе это доказано исключительно сравненіемъ жирныхъ и ароматическихъ рядовъ.

Наложенныя здѣсь закономерности наводятъ на мысль приписать углероду, водороду и кислороду, которые входятъ въ составъ разсматриваемыхъ здѣсь соединений, опредѣленные атомные объемы, сумма которыхъ представляетъ молекулярный объемъ даннаго соединенія. Это оказывается не всегда возможнымъ, такъ какъ часто отклоненія получаются черезчуръ большія; такимъ образомъ, разсматриваемое свойство, повидимому, является не чисто аддитивнымъ. Коппъ показалъ, что эти отклоненія стоятъ въ извѣстномъ отношеніи къ атомности кислорода: если кислородъ соединенъ съ углеродомъ двойной связью (карбонильный кислородъ), то молекулярный объемъ его больше, чѣмъ въ томъ случаѣ, когда кислородъ соединенъ съ углеродомъ одной единицей сростства (гидроксильный или эфирный кислородъ). Если кислороду приписать различные объемы сообразно съ его химической функціей, то молекулярные объемы могутъ быть представлены, какъ суммы атомныхъ объемовъ, при чемъ отклоненія не превосходятъ 4% . Числовая величина этихъ объемовъ такова:

Углеродъ	11
Водородъ	5,5
Карбонильный кислородъ . . .	12,2
Гидроксильный кислородъ . . .	7,8

Такъ, напримѣръ, вычисляя объемъ уксусной кислоты, CH_3COOH , получаемъ

2C	= 22
4H	= 22

<i>O</i> (карбоильный)	= 12,2
<i>O</i> (гидрохильный)	= 7,8
	<hr/>
	64,0

Опытъ даетъ 63,7.

Копля установила атомные объемы и для другихъ элементовъ, именно:

Охра	22,6
Хлоръ	22,8
Бромъ	27,8
Иодъ	37,5
Фосфоръ	25,4
Кремній	32,0
Мышьякъ	26,0
Сурьма	33,0
Олово	40,0
Титанъ	35,0

Последнія числа не вполне точны, такъ какъ они выведены изъ небольшого числа соединений. Для азота, смотря по природѣ извлекаемаго вещества, получались различныя числа, которымъ не удалось дать общее объясненіе. Подобныя же уклопенія обнаруживались въ некоторыхъ соединенияхъ серы. Факты эти приводятъ къ убѣжденію, что вліяніе химической функціи элементовъ на ихъ атомные объемы сказывается не при одномъ только кислородѣ, но вообще во всѣхъ случаяхъ, гдѣ элементы обнаруживаютъ различныя степени атомности.

Такъ, Буссе (1865) показалъ, что непредѣльныя соединенія постоянно обнаруживаютъ нѣсколько большой молекулярный объемъ, сравнительно съ вычисленнымъ на основаніи атомныхъ объемовъ Копля. Позднѣе къ тому же результату пришелъ Шиффъ и Горстманъ; послѣдній въ то же время указалъ на значительное вліяніе химическаго строенія въ такъ называемыхъ замнутыхъ кольцахъ.

Дальнѣйшее развитіе ученія о молекулярныхъ объемахъ долгое время задерживалось тѣмъ, что изслѣдователи пытались удержать аддитивную форму законмѣрностей. Принявъ цѣлый рядъ особыхъ постоянныхъ для атомныхъ объемовъ элементовъ въ различныхъ группахъ, они пытались выразить этимъ путемъ уклоненія отъ Копловскихъ формулъ. Всѣ подобныя попытки въ концѣ концовъ оказались неудачными.

Лишь въ послѣднее время вступили на новый путь, принявъ, что молекулярный объемъ не есть чисто аддитивное свойство, но носить на себѣ отпечатокъ конститутивнаго характера, хотя и въ меньшей степени, чѣмъ точки кипѣнія. Замѣтимъ, что нельзя найти хотя бы двухъ случаевъ, въ которомъ одинаковыя измѣненія химическаго состава веществъ приводили бы къ совершенно одинаковымъ результатамъ. Возьмемъ для примѣра замѣщеніе водорода метиломъ, которое оказываетъ наименьшее и притомъ наиболѣе правильное вліяніе на измѣненіе химическихъ свойствъ. Возникающія при этомъ вещества образуютъ, какъ говорится, гомологическіе ряды.

Переходъ отъ какого-нибудь алкоголя къ его ближайшему гомологу въ соединеніяхъ съ 20 и болѣе углеродными атомами сказывается на характерѣ веществъ въ столь слабой степени, что ихъ съ трудомъ можно отличить другъ отъ друга по ихъ свойствамъ; наоборотъ, измѣненія эти тѣмъ рѣзче, тѣмъ меньше углеродныхъ атомовъ въ соединеніи; они особенно велики при переходѣ отъ метиловаго къ этиловому алкоголю. Это справедливо и во всѣхъ другихъ подобныхъ случаяхъ. Вообще, можно сказать, что одинаковыя замѣщенія и проція химическія измѣненія состава въ различныхъ веществахъ приводятъ не къ одинаковымъ результатамъ и, строго говоря, никогда не могутъ быть названы одинаковыми. Поэтому не можетъ существовать и двухъ вполне одинаковыхъ разницъ въ строеніи вещества, такъ что вліянія конститутивнаго характера въ аналогичныхъ химическихъ веществахъ не могутъ быть совершенно одинаковыми.

Задача изслѣдованія въ этой области сводится не къ установлению каких-нибудь непреложныхъ формулъ, а лишь къ проведенію параллели между тѣми или другими различіями въ строеніи вещества и соответственными укло-неніями ихъ молекулярныхъ объемовъ отъ простой схемы. Въ этомъ направленіи пока еще почти никто не работаетъ.

Все сказанное до сихъ поръ относилось къ молекулярнымъ объемамъ, измѣряемымъ при точкахъ кипѣнія подъ атмосфернымъ давленіемъ. Но можно-ли подобный выборъ температуръ считать вполне удовлетворительнымъ для сравненія объемовъ? Единственная болѣе или менѣе обоснованная критика этого вопроса можетъ быть основана на теоремѣ Ванъ-деръ-Ваальса о сравнимыхъ состояніяхъ (стр. 86). По этой теоремѣ объемы слѣдуетъ сравнивать не при точкахъ кипѣнія подъ одинаковымъ давленіемъ, но подъ давленіемъ, со-ставляющимъ одинаковую доли критическаго. Если извѣстны правильности обнаруживаются и при обыкновенныхъ точкахъ кипѣнія, то обстоятельство это можно объяснить тѣмъ, что критическія давленія вообще мало отличаются другъ отъ друга; поэтому точки кипѣнія подъ одинаковымъ давленіемъ сравнительно мало отличаются отъ „сравнимыхъ со-стояній“.

Изслѣдованія молекулярныхъ объемовъ при другихъ температурахъ одинаковаго да-вленія обнаружили, что найденныя закономерности повторяются и въ этомъ случаѣ, только слегка измѣняются ихъ числовыя величины. Съ другой стороны, въ сравнительно немногихъ случаяхъ, гдѣ разсматривались молекулярные объемы, сравнимые съ точки зрѣнія Ванъ-деръ-Ваальса, даже не удалось устранить конститутивныхъ уклоненій отъ аддитивной схемы. Такимъ образомъ, хотя дальнѣйшее изслѣдованіе вопроса въ этомъ направленіи несомнѣнно приведетъ весьма важныя результаты, однако общія картины явленія по существу почти не измѣнятся, они будутъ очерчены только болѣе рѣзко. Не слѣдуетъ также забывать, что законъ соответственныхъ состояній оказался закономъ не вполнѣ строгимъ, а лишь приблизительно точнымъ. Этимъ уменьшается его значеніе въ примѣненіи къ разсматриваемому случаю.

ГЛАВА СЕДЬМАЯ.

Преломленіе свѣта въ жидкостяхъ.

Свѣтъ распространяется въ различныхъ прозрачныхъ веществахъ съ раз-личною скоростью. Относительную величину послѣдней можно опредѣлить, про-слѣдивъ путь свѣтового луча, переходящаго изъ одной среды въ другую подъ, угломъ къ перпендикулярю. При этомъ, какъ извѣстно, синусъ угла паденія обра-зуетъ постоянное отношеніе съ синусомъ угла преломленія; число это равно отношенію скоростей свѣта въ обѣихъ серединахъ и называется коэффициентомъ преломленія.

Для опредѣленія коэффициента преломленія жидкостей пользуются полой призмой, замкнутой плоскопараллельными стеклянными пластинками и наполненной изслѣдуемою жидкостью. Пучокъ параллельныхъ лучей, проходящихъ черезъ щель и линзу, отстоящую отъ нея на фокусномъ разстояніи, пропускаютъ черезъ призму; зрительной трубкой, при-способленной для безконечно большаго разстоянія, стараются найти направленіе отклонен-наго пучка, поворачивая при этомъ призму такъ, чтобы отклоненіе было наименьшее; въ этомъ случаѣ между угломъ отклоненія d , преломляющимъ угломъ призмы w и коэффи-циентомъ преломленія n , существуетъ слѣдующее простое соотношеніе:

$$n = \frac{\sin \frac{1}{2}(w+d)}{\sin \frac{1}{2}w}.$$

Это—обычный методъ опредѣленія коэффициентовъ преломленія; другой гораздо болѣе удобный методъ и столь же точный основанъ на явленіи полного внутренняго отраженія.

Если i уголъ паденія, а r —преломленія, то, какъ извѣстно, $\frac{\sin i}{\sin r} = n$, или $\sin i = n \sin r$. Если свѣтъ идетъ изъ среды, оптически менѣе плотной, въ среду, оптически болѣе плотную, то n больше единицы, а потому i больше r . Въ этомъ случаѣ для каждаго значенія i всегда существуетъ действительное значеніе r . Если же свѣтъ идетъ изъ среды

болѣе плотной въ менѣе плотную, то n меньше единицы и r больше i . Въ этомъ случаѣ не для всякой величины i существуетъ дѣйствительная величина r . Если, напримѣръ, $n=0,8$, то для угловъ паденія, синусъ которыхъ меньше 0,8, возможенъ уголъ преломленія; для угла съ $\sin i=0,8$ синусъ r равенъ 1 и $r=90^\circ$, т. е. лучъ не вступаетъ болѣе во вторую среду, а идетъ параллельно плоскости паденія. Для большихъ угловъ паденія синусъ $i > 0,8$ и потому синусъ r долженъ былъ бы быть больше единицы, что невозможно; тогда преломленіе, вообще говоря, не имѣетъ мѣста и замѣняется полнымъ внутреннимъ отраженіемъ.

Предѣльный уголъ, при которомъ начинается полное внутреннее отраженіе, легко опредѣлить изъ сказаннаго; онъ опредѣляется условіемъ $\sin r=1$, откуда $\sin i=n$. Опредѣливъ этотъ предѣльный уголъ, легко вычислить показатель преломленія.

Приборы, употребляемые для опредѣленія показателя преломленія, обыкновенно называются рефрактометрами. Первый инструментъ этого рода былъ предложенъ Воластопомъ (1801); въ послѣднее время удобные приборы построены Аббе и Пульфрихомъ.

Если наблюдать отклоненіе пучка бѣлыхъ лучей при прохожденіи черезъ призму, наполненную жидкостью, то получается спектръ, такъ какъ различные цвѣта преломляются съ различною силой. Поэтому коэффициентъ нужно опредѣлять для опредѣленнаго луча свѣта. Употребляемые съ этой цѣлью лучи приведены въ прилагаемой таблицѣ, гдѣ вмѣстѣ съ тѣмъ указана и длина волны въ миллионныхъ доляхъ миллиметра.

Литій (красный)	670,6
Водородъ (красный)	656,2
Натрій (желтый)	585,5 и 588,9
Талій (зеленый)	534,5
Водородъ (зеленый)	486,0
Водородъ (фіолетовый)	434,0

Коэффициентъ преломленія данной жидкости зависитъ не только отъ природы луча, но и отъ температуры; съ повышеніемъ температуры онъ вообще уменьшается. Точно также онъ измѣняется, когда благодаря измѣненію внѣшняго давленія измѣняется удѣльный объемъ жидкости. Поэтому можно задать себѣ вопросъ, нельзя ли найти такую функцію коэффициента преломленія, которая выражала бы вліяніе вещества на скорость свѣта, независимо отъ занимаемаго веществомъ объема.

Подобныхъ формулъ было предложено нѣсколько. Сперва Ньютонъ, основываясь на теоріи истеченія свѣта, предложилъ выраженіе $\frac{n^2-1}{d}$, гдѣ d — плотность. Съ введеніемъ теоріи волненія, формула эта потеряла теоретическую основу; къ тому же Гладстонъ и Даль доказали, что она не подтверждается эмпирически. Одновременно съ этимъ (1858) они показали, что подобная же формула, но болѣе простаго состава, $\frac{n-1}{d}$, остается постоянной при измѣненіи температуры гораздо въ большей степени, чѣмъ предыдущая; отсюда они заключили, что формула ихъ можетъ служить истинной мѣрой свѣтопреломляющей способности.

Опытная провѣрка этой формулы, произведенная Ландольтомъ и другими изслѣдователями, обнаружила, что она даетъ числа довольно близкія къ дѣйствительности, однако не вполне постоянныя. Теоретическаго основанія для этой формулы не было установлено.

При попыткахъ найти теоретически обоснованную формулу, хотя бы и на гипотетическихъ основаніяхъ, Л. Лоренцъ и Г. Лоренцъ (1880) пришли къ одному и тому же выраженію $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d} = \text{Const}$, которое должно было служить искомой абсолютной мѣрой свѣтопреломленія. Такъ какъ одинъ изъ этихъ изслѣдователей основывалъ свои выводы на эфирной теоріи свѣта, другой на элек-

ромагнитной теоріи свѣта, то совпаденіе результатовъ какъ бы служить ручательствомъ за то, что выведенная формула имѣетъ болѣе общее значеніе, чѣмъ идеи, легшія въ ея основу.

Значеніе этихъ формулъ заключается въ томъ, что онѣ являются мѣрой воздѣйствія, оказываемаго веществомъ на скорость свѣта, — мѣрой, которая всецѣло зависитъ отъ свойства вещества, а не отъ переменныхъ состояній его, поэтому опытная проверка этихъ формулъ заключается въ томъ, чтобы изслѣдовать вещество по возможности въ различныхъ состояніяхъ и посмотреть, имѣется ли при этомъ константа въ формулѣ, или нѣтъ.

Изслѣдованія производятся различными путями. Можно измѣнять температуру и давленіе, что сказывается въ измѣненіи плотности вещества; можно также смѣшивать изслѣдуемое вещество съ другимъ, коэффициентъ преломленія котораго опредѣленъ заранее, и затѣмъ наблюдать, можно ли показатель преломленія смѣси получить помощью аддитивнаго сложенія изъ показателей преломленія составныхъ частей.

Первые два метода сводятся къ опредѣленію при различныхъ температурахъ и давленіяхъ плотности d и соответственнаго показателя преломленія; числовое значеніе обѣихъ этихъ величинъ вставляются въ формулу и сравниваются полученные результаты.

Методъ смѣшенія покоится на слѣдующемъ основаніи. Если r_1 и r_2 — величины функцій составныхъ частей смѣси, а r — значеніе функціи для смѣси, то при аддитивномъ характерѣ свойства, получаемъ равенство $r = xr_1 + (1-x)r_2$, гдѣ x и $1-x$ — относительныя количества составныхъ частей.

Опытная проверка трехъ предложенныхъ формулъ $\frac{n^2-1}{d}$, $\frac{n-1}{d}$ и $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ показала, что ни одна изъ нихъ не удовлетворяетъ требованію независимости отъ внѣшнихъ условий. Наименѣе удовлетворительна въ этомъ отношеніи первая изъ нихъ, которая поэтому вообще должна быть оставлена. Остальныя два выраженія даютъ приблизительно одинаковые результаты, при чемъ то одно изъ нихъ, то другое даетъ большее согласіе съ опытомъ. Собственно можно было бы предпочесть первое изъ нихъ, какъ болѣе простое; однако послѣдняя формула имѣетъ одно весьма существенное преимущество, не говоря уже о томъ, что она является теоретически обоснованной (хотя и не вполне). Именно, вторая изъ трехъ предложенныхъ формулъ, при сравненіи показателей преломленія веществъ въ жидкомъ и газообразномъ состояніи, даетъ мало согласныя числа, наоборотъ, послѣдняя изъ трехъ формулъ даетъ прекрасные результаты даже при столь рѣзкихъ измѣненіяхъ плотности. Въ приведенной здѣсь таблицѣ указаны величины выраженія $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ въ двухъ различныхъ физическихъ состояніяхъ вещества; величины эти прекрасно совпадаютъ между собою.

Жидкое (20°). Газообразное.

Этиловый эфиръ	0,3029	0,3068
Этиловый спиртъ	0,2807	0,2825
Вода	0,2061	0,2068
Хлороформъ	0,1791	0,1796

Въ виду сказаннаго въ настоящее время употребляется почти исключительно третья формула. Для стехіометрическихъ цѣлей совершенно безразлично, какую употреблять формулу, такъ какъ получаемыя соотношенія могутъ быть получены на основаніи любой изъ этихъ формулъ; правда, числовыя величины получаются различныя, однако общій характеръ закономерностей остается одинаковымъ.

Прежде чѣмъ мы перейдемъ къ рассмотрѣнію стехіометрическихъ соотношеній, замѣтимъ, что величина коэффициента преломленія зависитъ также отъ

длины световой волны, для которой опредѣляется преломленіе. Коэффициентъ преломленія обыкновенно тѣмъ больше, чѣмъ меньше длина волны, и притомъ въ различныхъ веществахъ не въ одинаковой степени; другими словами, дисперсія въ различныхъ веществахъ различна. Если бы она была пропорціональна показателю преломленія, какъ это принималъ Ньютонъ, то влияние дисперсіи можно было бы устранить, относя все числа къ какому-нибудь опредѣленному показателю преломленія; въ этомъ случаѣ легко можно было бы переходить отъ одного къ другому показателю преломленія, введя постоянныхъ множителей. Однако мы имѣемъ здѣсь дѣло съ болѣе сложнымъ соотношеніемъ и потому необходимо разъяснить, какъ удается разобраться въ этомъ разнообразіи явленій.

Шрауфъ (1862) предложилъ вмѣсто того, чтобы брать лучъ опредѣленной длины волны, пользоваться константой A изъ дисперсіонной формулы Коши:

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots, \text{ гдѣ } \lambda \text{—длина волны; когда } \lambda = \infty, \text{ коэффициентъ}$$

преломленія $n=A$. Предложеніемъ этимъ пользовались неоднократно. Казалось, было бы дѣйствительно рациональнымъ, вмѣсто показателя преломленія какой-нибудь опредѣленной длины волны, пользоваться показателемъ для волнъ безконечной длины. Однако оказалось, что дисперсія не вполне строго выражается приведенной формулой; изъ различныхъ наблюденій получаются различныя значенія для A . Къ тому же опытные измѣренія въ ультра - красной части спектра показали съ достаточною вѣрностью, что коэффициентъ преломленія не стремится ни къ какой предѣльной величинѣ.

Въ виду всего этого снова возвратились къ опредѣленнымъ лучамъ; въ большинствѣ случаевъ измѣренія относятъ къ красной линіи водорода съ длиной волны въ 656,2 милліонныхъ милліметра, или къ линіи натрія, совпадающей съ линіей D солнечнаго спектра.

Переходя къ стехиометрическимъ отношеніямъ, укажемъ прежде всего, что въ этомъ случаѣ константу преломленія, отнесенную къ единицѣ массы, умножаютъ на молекулярный вѣсъ, относя ее такимъ образомъ къ химически сравнимымъ количествамъ. Такимъ путемъ получаютъ для молекулярнаго преломленія формулы: $R = \frac{m(n-1)}{d}$ и $R^3 = \frac{m(n^2-1)}{(n^2+2)d}$. Здѣсь прежде всего при-

дется остановиться на вопросѣ о соотношеніи между молекулярной преломляемостью веществъ химически сравнимыхъ и, особенно, на отношеніи между преломляющей способностью соединения и входящихъ въ его составъ элементовъ.

Вопросы эти были подняты впервые Бертелло (1856), который пользовался въ своихъ работахъ еще неудовлетворительной формулой Ньютона. Уже тогда выяснилось, что здѣсь дѣло идетъ со свойствомъ въ общихъ чертахъ аддитивнаго характера. Пользуясь формулой Гладстона, Ландольтъ (1864) показалъ на обширномъ и тщательно собранномъ матеріалѣ, что въ дѣйствительности аддитивная схема явленія хорошо согласуется съ опытными данными.

Дальнѣйшее изслѣдованіе этого вопроса шло совершенно тѣмъ же путемъ, какимъ слѣдовалъ Коши при изслѣдованіи молекулярныхъ объемовъ. Сперва было доказано, что одинаковой разницѣ химическаго состава соответствуетъ одинаковая разниця въ молекулярномъ преломленіи; поэтому опытное изслѣдованіе направилось въ сторону опредѣленія атомной рефракціи элементовъ, чтобы получить числа, которые, будучи умножены на число атомовъ, давали бы въ суммѣ молекулярную рефракцію вещества. Если R —молекулярное преломленіе какого-нибудь соединения, состоящаго изъ n_1, n_2, n_3 атомовъ съ атомной рефракціей R_1, R_2, R_3 , то мы можемъ написать, что

$$R = n_1 R_1 + n_2 R_2 + n_3 R_3$$

Этимъ путемъ были изслѣдованы многія органическія соединенія жирнаго ряда, при чемъ оказалось, что формула хотя и не вполне точно согласуется съ опытными данными, но все-таки довольно близко выражаетъ истинныя соот-

ношенія. Побочныя вліянія, въ родѣ тѣхъ, которыя Копль наблюдалъ въ кислородныхъ соединеніяхъ различной атомности, наблюдались и въ этомъ случаѣ, но не были изучены болѣе подробно.

Пользуясь формулой Гладстона, Ландольтъ вычислилъ изъ своихъ измѣреній для атомной рефракціи числа: $C=5,00$, $H=1,30$, $O=3,00$. Чтобы пояснить, какъ пользоваться этими числами, вычисляя преломляющую способность этилового алкоголя C_2H_5O , для котораго найдено $d=0,8011$, $n=1,361$. Такъ какъ $m=46$, то $m \times (n-1)/d=20,70$, тогда какъ сумма атомныхъ рефракцій дастъ 20,80; разица не превосходитъ $1/20$.

Вполнѣ естественно, что первыя работы въ этой области ставили свою главною цѣлью доказать аддитивный характеръ законмѣрности; однако уже тогда выяснилась сравнительно большая сложность явленія. Уже Гладстонъ и Ландольтъ указали на единичные случаи отклоненія; затѣмъ Брюль (1880) выяснилъ, что значительное и притомъ очень правильное отклоненіе отъ первоначальной схемы вызывается характерной конститутивной особенностью органическихъ веществъ, извѣстной подъ названіемъ двойной связи углерода. Соединенія съ двойной связью постоянно обнаруживаютъ большую молекулярную рефракцію сравнительно съ вычисленною; поѣтому правило Ландольта слѣдуетъ расширить въ томъ же смыслѣ, какъ и Копповскій законъ молекулярныхъ объемовъ. На ряду съ аддитивнымъ сложеніемъ атомной рефракціи извѣстное вліяніе выпадаетъ и на долю конститутивныхъ свойствъ вещества, такъ что одни и тѣ же элементы въ зависимости отъ строенія вещества оказываютъ на молекулярную рефракцію не одинаковое вліяніе. Положеніе это было подробно изслѣдовано сперва на углеродѣ; однако измѣренія показали, что сказанное справедливо и для другихъ элементовъ, и притомъ не только для многоатомныхъ, какъ кислородъ, сѣра и азотъ, но и для одноатомныхъ. Брюль далъ слѣдующую таблицу:

Углеродъ	2,48
Водородъ	1,04
Гидрокс. кислородъ	1,58
Карбоксил. кислородъ	2,34
Хлоръ	6,02
Бромъ	8,95
Іодъ	18,99
Азотъ (одиноч. связь)	3,02
Двойная связь углерода	1,78
Тройная связь углерода	2,18

Послѣднія двѣ строчки показываютъ, что два атома углерода, связанные двойною связью, обладаютъ атомной рефракціей не $2 \times 2,48=4,96$, а на 1,78 больше, т. е. 6,74; точно также 2 углеродныхъ атома съ тройной связью имѣютъ преломленіе $4,96+2,18=7,14$.

При посредствѣ этихъ константъ, которыя относятся къ формулѣ $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{m}{d}$ и къ водородному нулю α , для молекулярнаго преломленія соединеній получаются числа, которыя обыкновенно довольно хорошо согласуются съ опытомъ. Довольно значительное и притомъ постоянное по величинѣ вліяніе двойной связи оказало не мало услугъ при рѣшеніи вопросовъ о строеніи вещества.

Не слѣдуетъ думать, что встречающіяся разногласія между опытомъ и вычисленіемъ зависятъ отъ ошибокъ опытовъ. На основаніи обильнаго опытнаго матеріала можно съ увѣренностью сказать, что разницы эти существуютъ въ действительности. Ихъ пробовали объяснять тѣмъ, что во вниманіе не принимается дисперсія; и действительно, вещества съ сильной дисперсіей обыкновенно обладаютъ большей молекулярной рефракціей, тѣмъ слѣдуетъ изъ вычисленія на основаніи установленныхъ константъ. Однако,

подобныя же отклоненія замѣчены и въ веществахъ, не обладающихъ сильною дисперсией, такъ что приведенное выше замѣчаніе относительно того, что аддитивная схема рефракціонныхъ константъ постоянно слегка затемняется влияніемъ конститутивнаго характера, оказывается вполнѣ вѣрнымъ. Исслѣдованіе характера этого вліянія и величины его—это еще задача будущаго.

Изъ приведенныхъ выше константъ можно между прочимъ, зная коэффициентъ преломленія и плотность, вычислить атомную рефракцію элемента въ свободномъ состояніи. Такъ, найденное изъ опыта преломленія водорода и хлора въ газообразномъ состояніи даетъ для рефракціи числа $H=1,05$, $Cl=5,78$, которыя довольно хорошо согласуются съ приведенными выше числами, полученными изъ исслѣдованія сложныхъ соединеній этихъ элементовъ.

Въ другихъ случаяхъ опять-таки получаются значительныя отклоненія. Точно также при попыткѣ вычислить аддитивнымъ путемъ молекулярное преломленіе веществъ простѣйшаго состава получается не мало противорѣчій. Здѣсь слѣдуетъ сдѣлать то же замѣчаніе, которое было сдѣлано при молекулярныхъ объемахъ.

Въ начальныхъ членахъ различныхъ рядовъ сравнимыхъ веществъ съ особенною рѣзкостью проявляются своеобразныя особенности конститутивнаго характера, поэтому слѣдуетъ остерегаться выводить заключенія объ аддитивныхъ свойствахъ подобныхъ простѣйшихъ веществъ на основаніи соотношеній, подмѣченныхъ при разсмотрѣніи веществъ болѣе сложнаго состава. Эти простѣйшія соединенія слѣдуетъ скорѣе разсматривать въ отдѣльности.

Замѣчаніе это какъ нельзя болѣе примѣнимо къ показателю преломленія газообразныхъ веществъ. Хотя послѣднія являются намъ въ состояніи, болѣе сравнимомъ, однако преломляемость газовъ находится въ противорѣчій съ аддитивной схемой. Зависитъ это отъ того, что здѣсь мы имѣемъ дѣло съ веществами въ большинствѣ случаевъ простѣйшаго состава, такъ что ихъ индивидуальныя свойства рѣзко выступаютъ на первый планъ. Преломляемость паровъ болѣе сложныхъ веществъ, наоборотъ, обнаруживаетъ опять-таки тѣ же правильности, которыя наблюдаются въ этихъ веществахъ въ жидкомъ состояніи.

Гораздо менѣе исслѣдованы въ этомъ отношеніи вещества неорганической химіи. Почти всею, что извѣстно въ этой области, мы обязаны работамъ Гладстона. Здѣсь также былъ найденъ законъ аддитивнаго характера, съ явнымъ выраженнымъ воздѣйствіемъ вліянія конститутивнаго свойства. Такъ, на примѣръ, молекулярное преломленіе свободныхъ кислотъ отличается отъ преломленія ихъ калийныхъ солей на величину, которая для всѣхъ сильныхъ кислотъ приблизительно одинакова; то же имѣемъ и для всѣхъ слабыхъ кислотъ, при чемъ объ эти группы имѣютъ разныя константы. Точно также выяснено, что если металлъ образуетъ нѣсколько рядовъ солей, то атомная рефракція его въ каждомъ ряду иная.

Опредѣленіе молекулярнаго преломленія всѣхъ этихъ веществъ производится въ большинствѣ случаевъ съ водными растворами ихъ. Если на одну молекулу вещества приходится въ растворѣ p молекулъ воды, то мы имѣемъ уравненіе:

$$(18,01p + m) r = 18,01p r_0 + mR,$$

гдѣ 18,01—молекулярный вѣсъ воды, а r , r_0 и R —константы преломленія раствора, воды и вещества $\left[\frac{(n-1)}{d} \right]$ или $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$. Отсюда находимъ молекулярное преломленіе веществъ:

$$mR = (18,01p + m) r - 18,01p r_0.$$

Основываясь на своихъ опытахъ, Гладстонъ думалъ, что для молекулярной рефракціи получаютъ согласные результаты независимо отъ того, производится ли наблюденіе надъ веществами въ твердомъ состояніи (онъ пользовался призмой изъ каменной соли) или надъ ихъ растворами. Новѣйшія исслѣдованія показали, что это не вполнѣ вѣрно.

ГЛАВА ВОСЬМАЯ.

Вращение плоскости поляризации.

Способность вращать плоскость поляризации света, свойственная некоторым жидким веществам, носит чисто конститутивный характер. Она присуща сравнительно весьма немногим веществам и, насколько нам известно, исключительно углеродистым соединениям, при чем, как ниже будет показано, она связана с вполне определенными отношениями.

Уголь, на который вращается плоскость поляризации прямолинейно поляризованного луча при прохождении его через слой жидкости, зависит как от ее природы, так и от длины световой волны. Он пропорционален толщине просвечивающего слоя и меняется с температурой.

Уголь, на который вращается плоскость поляризации луча определенной длины волны при прохождении его через слой, толщина которого обратно пропорциональна удельному вѣсу жидкости, называется удельным вращением. Если его обозначить через $[\alpha]$, то мы имѣем:

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{ld}$$

гдѣ α — наблюдаемый уголъ, l — толщина слоя и d — удельный вѣсъ жидкости. Толщина слоя обыкновенно выражается въ дециметрахъ.

Если эту величину умножить на молекулярный вѣсъ m , то выражение $m[\alpha]$ будетъ молекулярнымъ вращениемъ. Такъ какъ въ этомъ случаѣ получаются числа чересчуръ большія, то ихъ обыкновенно дѣлятъ на 100¹⁾,

такъ что молекулярное вращение $[m] = \frac{m\alpha}{100ld}$.

Если дѣло идетъ объ опредѣленіи вращенія въ жидкостяхъ или сѣсмяхъ, то, допуская, что растворитель не влияетъ на величину вращенія (что въ сущности не вѣрно), легко найти удельное и молекулярное вращеніе раствореннаго вещества. Если p граммовъ вещества растворены въ v кубическихъ сантиметрахъ, то удельное и молекулярное вращеніе выразятся черезъ

$$[\alpha] = \frac{\alpha v}{lp} \text{ и } [m] = \frac{m}{100} \cdot \frac{\alpha v}{lp}$$

Если содержаніе вещества въ растворѣ выражено по вѣсу, такъ что въ 100 гр. раствора содержится K гр. вещества, и если d — удельный вѣсъ раствора, то объемъ его будетъ $\frac{100}{d}$, и приведенныя выраженія примутъ видъ:

$$[\alpha] = \frac{100}{Kd} \cdot \frac{\alpha}{l} \text{ и } [m] = \frac{m\alpha}{Kd}$$

Длина l опять-таки выражена въ дециметрахъ.

Опредѣленіе вращенія въ большинствѣ случаевъ производится для определенного луча, именно, почти исключительно для желтаго свѣта пламени натрія. Получаемыя въ этомъ случаѣ величины обозначаются $[\alpha]_D$ и $[m]_D$, такъ какъ линія натрія совпадаетъ съ линіей D солнечнаго спектра.

Приборы, служащіе для измѣренія вращательной способности, не могутъ быть описаны здѣсь подробно. Въ они состоятъ изъ двухъ поляризаторовъ, между которыми вставляется исследуемая жидкость, заключенная въ стеклянную трубку, замкнутую на кон-

¹⁾ Удобнѣе было бы l выражать въ сантиметрахъ; тогда для молекулярнаго вращенія получались бы удобныя числа и не приходилось бы дѣлить ихъ на 100.

цахъ плоско параллельными стеклинными пластинками. Если поляризаторы установлены въ какое-нибудь опредѣленное положеніе, напр., перпендикулярно другъ другу, такъ что не пропускаютъ вовсе свѣта, то при внесеніи трубки съ активной жидкостью, чтобы возобновить прежнее состояніе, приходится повернуть одинъ изъ поляризаторовъ на опредѣленный уголъ. Различные приборы отличаются другъ отъ друга только приспособленіями, съ помощью которыхъ опредѣляется и устанавливается взаимное положеніе поляризаторовъ. Уголъ, на который нужно повернуть поляризаторъ, и есть уголъ вращения, обозначенный выше черезъ α . Вещества называются право-вращающими, если поляризаторъ, находящійся у глаза, приходится послѣ внесенія жидкости повернуть направо, чтобы возобновить первоначальную картину.

Въ жидкихъ веществахъ измѣреніе производится непосредственно; въ веществахъ же, которые приходится предварительно растворить въ подходящей жидкости, встрѣчаются значительныя затрудненія. Вращеніе плоскости поляризаціи оказывается свойствомъ весьма чувствительнымъ къ самымъ незначительнымъ влияніямъ; часто случается, что опредѣленіе вращательной способности вещества въ различныхъ растворителяхъ, или даже въ одномъ и томъ же растворителѣ, но при различной концентраціи, даетъ для удѣльнаго вращенія совершенно различныя числа.

Что касается законовъ этого явленія, то первыя общія отношенія были обнаружены Пастеромъ (1840) на винныхъ кислотахъ. Кромѣ обыкновенной право-вращающей винной кислоты уже давно была извѣстна кислота виноградная, одинаковаго съ нею состава, но отличающаяся отъ нея по своимъ свойствамъ и, между прочимъ, по отсутствію вращательной способности. Пастеръ открылъ: что виноградная кислота можетъ быть раздѣлена на двѣ различныя кислоты, одна изъ нихъ идентична съ правой винной кислотой; другая похожа на первую во всѣхъ отношеніяхъ, особенно же по своимъ химико-физическимъ свойствамъ, и отличается отъ нея только тѣмъ, что вращаетъ плоскость поляризаціи влево ¹⁾ Смѣшивая одинаковыя количества растворовъ правой и лѣвой кислотъ, получаютъ растворъ, обладающій всѣми свойствами раствора виноградной кислоты.

Такимъ образомъ, на ряду съ обыкновенной правой винной кислотой существуетъ „оптически симметричная“ ей изомерная форма, совершенно одинакова съ ней по свойствамъ, за исключеніемъ того, что она обладаетъ вращеніемъ противоположнаго знака; соединяясь между собою, оба изомера даютъ новую кислоту съ иными свойствами, недѣятельную. Изъ этого факта можно заключить, что обѣ дѣятельныя кислоты въ своихъ оптическихъ свойствахъ совершенно симметричны между собою, такъ какъ въ противномъ случаѣ не могло бы быть полной компенсаціи. Непосредственное наблюденіе приводитъ къ тѣмъ же выводамъ.

Дальнѣйшія работы Пастера и его учениковъ надъ различными дѣятельными веществами показали, что отношеніе это имѣетъ общій характеръ. Всѣ оптически дѣятельныя вещества встрѣчаются въ двухъ формахъ, изъ которыхъ одна—правая, другая—лѣвая; онѣ могутъ соединяться между собой, образуя недѣятельныя соединенія, которыя въ память впервые открытаго случая виноградной кислоты, называютъ рацемическими (*racemische*).

Изъ сказаннаго можно заключить, что химическое свойство, вызывающее оптическое вращеніе, должно находиться въ связи съ явленіями симметріи и можетъ проявиться въ двухъ равныхъ, взаимно противоположныхъ формахъ.

Далѣе, Пастеръ показалъ, что непосредственныя производныя оптически дѣятельнаго вещества (напр., соли кислотъ) также дѣятельны. Болѣе отдаленныя производныя иногда также дѣятельны, однако при нѣкоторыхъ измѣненіяхъ активность исчезаетъ. Отсюда можно заключить, что вращательная способность связана въ этихъ соединеніяхъ съ опредѣленнымъ комплексомъ атомовъ, такъ что появленіе и исчезновеніе вращательной способности можетъ служить средствомъ для характеристики этихъ комплексовъ.

¹⁾ Въ кристаллическомъ состояніи обѣ кислоты образуютъ также „правыя“ и „лѣвыя“ формы.

Фангъ-Гоффъ и Лебель одновременно (1874) высказали гипотезу, что активный комплекс характеризуется присутствием „асимметричнаго атома углерода“, т.-е. такого, который соединенъ съ четырьмя неодинаковыми элементами или радикалами.

Для доказательства того, что оптическое вращеніе и асимметричскій углеродъ находятся между собой въ причинной связи, приходится доказать два различныхъ положенія.

Если асимметричскій углеродъ дѣйствительно есть причина оптическаго вращенія, то всякое вращающее вещество должно заключать асимметричскій уголь; съ другой стороны, всякое соединеніе съ асимметричскимъ углероднымъ атомомъ должно быть оптически дѣятельнымъ.

Первое изъ этихъ двухъ положеній можетъ быть доказано сравнительно легко. За исключеніемъ немногихъ сомнительныхъ случаевъ, которые вскорѣ затѣмъ обратились на пользу теоріи, во всѣхъ активныхъ веществахъ было доказано присутствіе асимметрическаго углерода, что или явствовало уже изъ ихъ строенія, основаннаго на химическихъ свойствахъ вещества, или могло быть принято безъ особой натяжки. Такимъ образомъ, съ этой стороны теорія оказалась вполне удовлетворительной.

Съ другой стороны факты какъ будто говорили не въ ея пользу: извѣстно весьма много веществъ, которыя не обладаютъ вращательной способностью, между тѣмъ какъ химическія соотношенія указываютъ на присутствіе асимметрическаго углерода.

Объясненіе этого факта слѣдуетъ искать въ открытомъ Пастеромъ законѣ симметріи, законѣ, который въ то же время можетъ быть выставленъ, какъ новый постулатъ. Во всѣхъ этихъ случаяхъ допускаютъ, что недѣятельное соединеніе, заключающее асимметричскій уголь, является рацемической формой; поэтому въ каждомъ подобномъ случаѣ слѣдуетъ прежде всего постараться раздѣлить данное соединеніе на дѣятельные компоненты. Исслѣдованіе этого вопроса показало, что дѣйствительно во многихъ случаяхъ удается произвести раздѣленіе изомеровъ. Такимъ образомъ, и въ этомъ отношеніи теорія находитъ себѣ подтвержденіе на опытѣ.

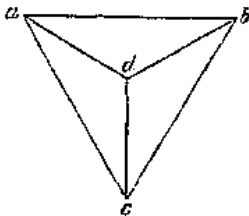
Методы раздѣленія оптическихъ элементовъ основаны на двухъ фактахъ различнаго характера. При соединеніи дѣятельныхъ изомеровъ съ какимъ-нибудь недѣятельнымъ радикаломъ получаются соединенія, вполне тождественныя во всѣхъ своихъ свойствахъ; не то бываетъ въ томъ случаѣ, когда второй радикалъ также дѣятеленъ. Такъ, всѣ соли правой и лѣвой винной кислоты, въ которыхъ металлъ стоитъ на мѣстѣ водорода, одинаковы въ своихъ свойствахъ; наоборотъ, если получить соли винныхъ кислотъ съ оптически дѣятельными алкохолами, то соли правой кислоты будутъ отличны отъ солей лѣвой не только въ отношеніи оптическихъ свойствъ, но и относительно растворимости, содержания воды и т. п. Подобныя соли могутъ быть раздѣлены обычнымъ путемъ съ помощью обычной кристаллизаціи, а слѣдовательно, могутъ быть получены отдѣльно и обѣ кислоты.

Второй методъ основанъ на томъ, что въ извѣстныхъ условіяхъ температуры, которую приходится определять для каждаго случая въ отдѣльности, изъ раствора рацемическаго соединенія, выпадаютъ въ отдѣльности кристаллы дѣятельныхъ компонентовъ. Всѣ физическія свойства этихъ кристалловъ, какъ-то: цвѣтъ, удѣльный вѣсъ, вишнїй видъ, — совершенно одинаковы, за исключеніемъ лишь того, что они въ бошнянствѣ слѣдуютъ различнымъ различнымъ съ точки зрѣнія симметріи. Именно, при совершенномъ равенствѣ всѣхъ угловъ, расположеніе извѣстныхъ плоскостей оказывается обратнымъ, такъ что подобныя кристаллы относятся другъ къ другу, какъ предметъ и его зеркальное изображеніе, или какъ правая и лѣвая рука. Подвергнувъ подобное недѣятельное соединеніе кристаллизаціи, можно отобрать по вишнему виду правыя и лѣвыя кристаллы и, такимъ образомъ, отдѣлить оба изомера.

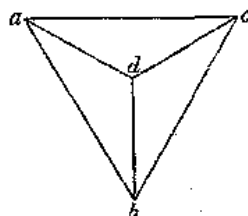
Третій методъ основывается на способности грибовъ и бактерій уничтожать быстрее или даже исключительно одну изъ дѣятельныхъ формъ. По всему вѣроятію, причину этого слѣдуетъ искать въ томъ, что сама протоплазма живыхъ существъ оптически дѣятельна, а потому при ассимиляціи обѣ оптическія формы оказываются не вполне тождественными.

Для нагляднаго изображенія связи между вращательной способностью и асимметрическимъ углеродомъ Фантъ-Гоффъ и Лебель, въ полномъ согласіи между собой, развили гипотезу, которая оказалась весьма цѣлесообразной и наглядной. Они приняли, что четыре различные радикала, связанные съ углероднымъ атомомъ, расположены вокругъ него какъ бы по угламъ тетраэдра. Пока по крайней мѣрѣ два изъ этихъ радикаловъ одинаковы, ихъ можно расположить всего лишь однимъ способомъ: какъ бы мы ихъ ни размѣщали, всегда получаются такіе тетраэдры, которые при извѣстномъ поворотѣ вполне покроютъ другъ друга; но если всѣ четыре радикала различны, то получается два и только два расположенія, которые не могутъ быть совмѣщены и относятся другъ къ другу, какъ предметъ и его зеркальное изображеніе. Обозначимъ эти четыре радикала буквами *a*, *b*, *c*, *d* и помѣстимъ наши тетраэдры такъ, чтобы одна изъ ихъ плоскостей совпадала съ плоскостью бумаги; тогда мы получимъ двѣ конфигураціи, несомнѣвимыя, но симметричныя (фиг. 14 и 15).

Если помѣстить тетраэдры такъ, чтобы радикалъ *d* находился въ вершинѣ, то расположеніе радикаловъ *a*, *b*, *c* въ одномъ случаѣ будетъ по стрѣлкѣ часовъ, въ другомъ противъ.



Фиг. 14.



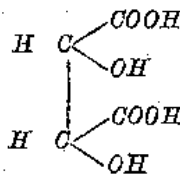
Фиг. 15.

Этимъ путемъ одновременно достигается наглядное представленіе обихъ существенныхъ особенностей, наблюдаемыхъ въ оптически дѣятельныхъ веществахъ: связь съ асимметрическимъ углероднымъ атомомъ и одновременное существованіе активныхъ веществъ въ двухъ симметрическихъ формахъ. Въ виду этого, гипотеза оказывается весьма цѣлесообразной и удобной.

Болѣе сложные отношенія, частью извѣстныя уже раньше, частью найденныя благодаря примѣненію гипотезы, находятъ себѣ въ ней наглядное изображеніе, такъ что сама гипотеза эта оказалась весьма важнымъ орудіемъ въ изслѣдованіи этой области явленій.

Хорошимъ примѣромъ тому можетъ служить четвертая винная кислота. На ряду съ двумя дѣятельными винными кислотами и виноградной кислотой, существуетъ еще одна кислота. Такъ же оптически недѣятельная, какъ и виноградная, кислота эта не можетъ быть раздѣлена на правую и лѣвую, къ тому же она обладаетъ и иными химическими свойствами.

Чтобы объяснить этотъ фактъ съ точки зрѣнія изложенной теоріи, напомнимъ, что винная кислота изображается формулой:



и, следовательно, имѣетъ два асимметрическихъ углерода, совершенно одинаковыхъ по своему положенію. Углероды эти могутъ быть такого рода, что оба поворачиваютъ плоскость поляризаціи въ одну сторону, т. е. либо вправо, либо лѣво; это будетъ конфигурація правой и лѣвой винной кислоты. Но асимметрические углероды могутъ быть и такого характера, что будутъ оказывать на лучъ свѣта взаимно противоположныя дѣйствія. Въ такомъ случаѣ внутри самой молекулы произойдетъ компенсація; такъ какъ строеніе молекулы само по себѣ вполнѣ симметрично, то такое вещество будетъ оптически недѣятельно, и притомъ его нельзя будетъ раздѣлить на дѣятельные компоненты.

Въ виду рѣко выраженнаго конститутивнаго характера оптическаго вращенія исключается всякая возможность присутствія аддитивныхъ соотношеній. Тѣмъ не менѣе возможно ожидать, что въ предѣлахъ болѣе тѣсныхъ группъ сравнимыхъ веществъ могутъ встрѣтиться аддитивныя особенности, какъ это мы видѣли при изученіи точекъ кипѣнія.

Исслѣдованіе подобныхъ случаевъ однако не оправдало этихъ ожиданій. Усложненіе состава въ гомологическомъ ряду не производитъ одинаковыхъ измѣненій вращательной способности; послѣдняя измѣняется своеобразнымъ путемъ, который можно подмѣтить, если просмотрѣть достаточно большое число членовъ ряда: вращеніе сперва возрастаетъ, затѣмъ, достигнувъ нѣкотораго максимума, начинаетъ медленно убывать. Для примѣра приводимъ данныя Франкланда насчетъ эфировъ глицериновой кислоты:

	Молекул. вращеніе.
Метилловый эфиръ глицериновой кислоты	5,76
Этиловый " " " "	12,31
Пропиловый " " " "	19,16
Норм.-бутиловый " " " "	17,85

Когда имѣется лишь небольшое число членовъ подобной группы, то часто кажется, что вращеніе измѣняется все время въ одну сторону. Насколько явленіе это носитъ общій характеръ (Guye 1893), пока еще рѣшить нельзя.

Гораздо болѣе простыя отношенія наблюдаются въ соляхъ, въ разведенныхъ водныхъ растворахъ ихъ. Въ этомъ случаѣ конститутивное свойство молекулярнаго вращенія принимаетъ чисто аддитивный характеръ. Такъ, напримѣръ, всѣ соли дѣятельной кислоты съ любымъ недѣятельнымъ основаніемъ обладаютъ одинаковымъ вращеніемъ. Объясненіе этому замѣчательному факту будетъ дано въ своемъ мѣстѣ.

Въ извѣстной связи съ описаннымъ явленіемъ находится открытое Фарадеемъ (1846) магнитное вращеніе плоскости поляризаціи. Оно состоитъ въ томъ, что прозрачныя тѣла въ магнитномъ полѣ, напримѣръ, внутри проволочной обмотки, по которой проходитъ гальваническій токъ, приобретаютъ временную способность вращать плоскость поляризаціи свѣта, продолжающуюся все время, пока длится магнитное вліяніе. Уголь вращенія пропорціоналенъ напряженію магнитнаго поля, толщинѣ слоя, подверженнаго вліянію, и зависитъ отъ природы вещества и температуры. Явленіе это было изслѣдовано сперва съ физической стороны; съ химической точки зрѣнія на него взглянулъ впервые Перкинъ (1882), которому мы обязаны почти всею, что извѣстно намъ въ этомъ направленіи объ атомъ предметѣ.

Перкинъ называетъ удѣльнымъ вращеніемъ отношеніе вращенія изслѣдуемаго вещества къ вращенію водянаго столба въ одномъ и томъ же магнитномъ полѣ; при чемъ толщина обоихъ столбовъ берется обратно-пропорціональной ихъ удѣльнымъ вѣсамъ. Если ω — уголь вращенія, производимаго столбомъ вещества длиною l , а d — удѣльный вѣсъ его, и если ω_0 , d_0 , l_0 — соответственные величины для воды при той же температурѣ, то удѣльное вращеніе $r = \frac{\omega l d_0}{\omega_0 l d}$.

Молекулярное вращеніе равно отношенію вращеній молекулярныхъ количествъ и выражается формулой:

$$\rho = \frac{M \omega l_0 d_0}{18 \omega_0 l d} \quad \text{или} \quad \frac{M}{18,01} r,$$

гдѣ M — молекулярный вѣсъ вещества, а 18,01 — молекулярный вѣсъ воды. Такимъ образомъ, молекулярное вращеніе воды принимается за единицу.

При сравненіи магнитныхъ молекулярныхъ вращеній различныхъ веществъ, аддитивный характеръ этого явленія проявляется только въ членахъ гомологическихъ рядовъ; здѣсь каждая новая группа OH_2 вызываетъ увеличеніе вращенія на 1,023. Величина эта одна и та же для всѣхъ рядовъ соеди-

ней. Такимъ образомъ, молекулярное вращеніе можетъ быть представлено формулой $C+1,023n$, гдѣ n —число группъ CH_2 , а C —константа, величина которой для каждаго ряда гомологическихъ соединеній различна. Константы C носятъ чисто конститутивный характеръ; онѣ различны, напр., для нормальныхъ и изо-парафиновыхъ, нормальныхъ и изо-алкоголей, равно какъ и для кислотъ. Надо замѣтить также, что формулы эти справедливы только для такихъ соединеній, которыя заключаютъ по меньшей мѣрѣ одну группу метилена (CH_2), такъ что, напр., константа нормальныхъ жирныхъ кислотъ, 0,393, не годится для муравьиной кислоты, $HCOOH$, и уксусной, CH_3COOH , гдѣ въ цѣпи не встрѣчается ни одной метиленной группы.

Магнитное вращеніе, въ виду сказаннаго, не разъ оказывалось полезнымъ при опредѣленіи принадлежности новаго вещества къ той или другой группѣ соединеній.

Гораздо болѣе сложныя, отклоненія обнаруживаются въ веществахъ болѣе сложнаго состава, въ соединеніяхъ ароматическаго ряда и вообще циклическихъ соединеніяхъ. Здѣсь конститутивное вліяніе играетъ настолько первенствующую роль, что отъ аддитивныхъ основъ явленія почти ничего не остается. Такимъ образомъ, магнитное вращеніе по характеру своему можетъ быть помѣщено между молекулярными объемами и преломленіемъ съ одной стороны и точками кипѣнія съ другой. Различія конститутивнаго характера проявляются въ немъ сильнѣе, чѣмъ въ первой группѣ свойствъ, и слабѣе, чѣмъ въ послѣдней. Сравнительное изученіе веществъ съ этой точки зрѣнія пока не было произведено въ систематическомъ порядкѣ. Въ послѣднее время Перкинъ (1896) въ своихъ работахъ сдѣлалъ много новаго.

ГЛАВА ДЕВЯТАЯ.

Поверхностное натяженіе.

Поверхность, которою жидкость отграничивается отъ „свободнаго“, т. е. наполненнаго ею же паромъ пространства, обладаетъ иными свойствами, чѣмъ внутреннія части жидкости. Внутри жидкости каждая частица двигается вполне свободно; наоборотъ, частицы, лежащія на поверхности, могутъ свободно двигаться лишь внутрь жидкости; движеніе частицъ изъ жидкости во внѣшнюю среду задерживается силами значительнаго напряженія. Внутри жидкости каждая частица испытываетъ со всѣхъ сторонъ одинаковое дѣйствіе и потому движется такъ, какъ если бы вовсе не была подержана дѣйствіемъ силъ. Наоборотъ, на поверхности жидкости каждая частица испытываетъ дѣйствіе другихъ частицъ, прилежащихъ къ ней лишь съ одной стороны, и дѣйствіе это образуетъ слагающую, перпендикулярную къ поверхности.

Сила, проявляющая въ этомъ случаѣ свое дѣйствіе, весьма значительна по величинѣ. Ее можно вычислить по способу, предложенному Стефаномъ (Stefan 1886). Представимъ себѣ частицу жидкости, движущуюся изнутри къ поверхности; чтобы достигнуть ея, она должна преодолѣть дѣйствіе половины всѣхъ испытываемыхъ ею притяженій, какъ это видно при взглядѣ на фиг. 16. Если бы частица совсѣмъ перешла во внѣшнее пространство, то она совершенно вышла бы изъ сферы дѣйствія жидкости и превратилась бы въ частицу пара. Такимъ образомъ, чтобы перенести частицу на поверхность нужно затратить половину той работы, которая необходима, чтобы превратить ее въ паръ.

Послѣдняя работа хорошо извѣстна: она равна теплотѣ испаренія жидкости.

Для болѣе яснаго представленія величинъ дѣйствующихъ здѣсь силъ произведемъ слѣдующаго рода приближенное вычисленіе. Если v —объемъ граммъ-молекулы жидкости,

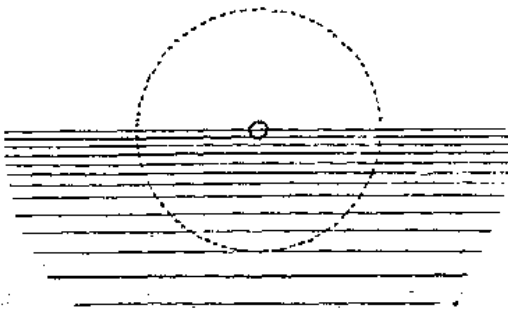
W —теплота ея испаренія, p_2 —искомое внутреннее давленіе жидкости, p_1 —упругость пара, то работа, которую должны преодолѣть частицы, чтобы достигнуть поверхности, равна $(p_2 - p_1) v$, гдѣ v принято постояннымъ для перваго приближенія; отсюда, принявъ во вниманіе сказанное выше, получимъ:

$$(p_2 - p_1) v = \frac{1}{2} W.$$

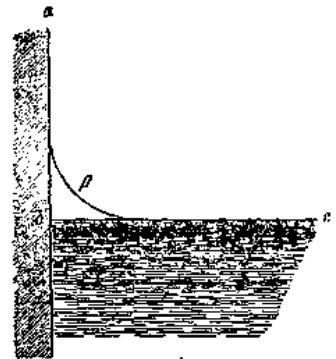
Такъ, для одной граммъ-молекулы воздуха при точкѣ кипенія его имеемъ: $v = 107,4$, $p_1 = 1$ атмосфера и $W = 26,6 J = 26,6 \times 10^{10}$; раздѣливъ последнюю величину на $1,013 \times 10^9$, чтобы выразить давленіе въ атмосферахъ, получаемъ для внутреннего давленія $p_2 = 1264$ атмосферы.

Мы видимъ, что здѣсь дѣло идетъ о давленіяхъ весьма значительной величины, которыя происходятъ между внутренними слоями жидкости и ея поверхностью. Конечно, на погруженный тѣла давленіе это не дѣйствуетъ, такъ какъ вокругъ этихъ тѣлъ въ свою очередь образуется поверхность, давленіе которой направлено отъ погруженного тѣла внутрь жидкости.

Лишь небольшая часть этого сильнаго давленія дѣйствуетъ на поверхности жидкости. Если представить себѣ, что мы увеличиваемъ поверхность жидкости, то при этомъ мы заставимъ нѣкоторое число внутреннихъ частицъ появиться на поверхности, и для этого придется затратить работу. Наоборотъ, во всякой жидкости постоянно наблюдается стремленіе стянуть внутрь, въ силу внутреннего давленія, возможно большее число частицъ и сократить, по возможности, свободную поверхность. Такимъ образомъ, поверхность жидкости ст-



Фиг. 16.



Фиг. 17.

носится такъ, какъ если бы въ ней дѣйствовали стягивающія силы, которыя стремятся довести ее до возможно малыхъ размѣровъ.

Такое представленіе о поверхностномъ натяженіи жидкости ведетъ свое начало отъ Юнга (1804) и оказалось весьма плодотворнымъ. Исходя изъ того принципа, что жидкости стремятся образовать наименьшую поверхность, возможную въ данныхъ условіяхъ, можно вывести теоретически и объяснить всѣ остальные относящіяся сюда явленія, извѣстныя обыкновенно подъ названіемъ капиллярныхъ. При этомъ приходится имѣть дѣло лишь съ затрудненіями, чисто математическаго характера, которыя тѣмъ не менѣе весьма значительны даже въ самыхъ простыхъ случаяхъ.

Исходныя понятія, необходимыя при разсмотрѣніи этихъ явленій, можно добыть, принявъ во вниманіе тотъ фактъ, что для образованія поверхности опредѣленной величины необходимо затратить работу, т.е. энергію. Работа эта пропорціональна величинѣ поверхности; дѣла работу на поверхность, получимъ величину поверхностнаго натяженія.

Чтобы нагляднѣе представить величину наблюдаемыхъ поверхностныхъ натяженій, замѣтимъ, что для воды при 0°, наблюдается одно изъ наибольшихъ по величинѣ натяженій, оно равно 77 абсолютнымъ единицамъ. Это значитъ, что для образованія водяной поверхности въ 1 см² требуется затратить 77 эрговъ.

Для опредѣленія величины поверхностнаго натяженія почти всегда прибѣгаютъ къ смачиваемой стѣнкѣ, т.-е. къ такой стѣнкѣ, по которой слой жидкости разливается свободно. Представимъ себѣ, что подобная вертикальная, смачиваемая стѣнка погружена въ жидкость (фиг. 17), тогда поверхность жидкости abc будетъ стремиться уменьшиться и приметъ форму abc . Равновѣсiе наступитъ тогда, когда вѣсъ поднятой вдоль стѣнки жидкости P одѣлается равнымъ произведенію изъ поверхностнаго натяженія s на длину линіи соприкосновеній l . Изъ равенства $P=sl$ слѣдуетъ $s=\frac{P}{l}$. Чтобы перейти къ абсолютнымъ единицамъ, обозначимъ силу тяжести, дѣйствующую на одинъ граммъ, (круглымъ числомъ 980 динъ) черезъ g ; тогда равенство наше приметъ видъ:

$$sg=\gamma=\frac{Pg}{l}.$$

Если стѣнка имѣетъ форму цилиндра, т.-е. если мы имѣемъ дѣло съ трубкой, то, принимая, что она даетъ въ сѣченіи кругъ съ радиусомъ r , получаемъ для линіи соприкосновенія $l=2\pi r$; въ этомъ случаѣ поднимающая сила будетъ $2\pi r\gamma$. Съ другой стороны, вѣсъ поднятой жидкости $Pg=\pi r^2 hsg$, гдѣ h —высота, πr^2 —площадь сѣченія поднятаго жидкаго столба, $\pi r^2 h$ —объемъ его, а s —удѣльный вѣсъ жидкости. Отсюда получаемъ: $2\pi r\gamma=\pi r^2 hsg$, или $\gamma=\frac{1}{2} h r s g$ и $h=\frac{2\gamma}{r s g}$. Такимъ образомъ, высота поднятія h , обратно-пропорціональна радиусу трубки, а поверхностное натяженіе равно половинѣ произведенія изъ высоты подъема радиуса трубки, удѣльнаго вѣса и постоянной силы тяжести.

Другой методъ измѣренія поверхностнаго натяженія состоитъ въ опредѣленіи вѣса капель, которыя могутъ быть удержаны на концѣ трубки опредѣленнаго діаметра. Если P —вѣсъ наибольшей капли, которая можетъ висѣть на плоской горизонтальной круговой поверхности радиуса r , то $P=2\pi r\gamma$, а потому $\gamma=\frac{P}{2\pi r}$. Неудобство этого метода заключается въ томъ, что капля при паденіи не вполнѣ отдѣляется отъ поверхности, такъ что болѣе или менѣе значительная часть ея остается на жѣстѣ. Правильнѣе было бы взвѣшивать каплю не послѣ ея паденія, а пока она еще виситъ.

Другой методъ, въ принципѣ мало отличающійся отъ предыдущаго, состоитъ въ томъ, что кругъ опредѣленной окружности приводятъ въ соприкосновеніе съ жидкостью и опредѣляютъ вѣсъ, потребный для того, чтобы оторвать его. Въ этому случаю также применимо равенство: $P=2\pi r\gamma$, гдѣ $2\pi r$ —окружность пластинки (предполагается, что она круглой формы).

При всѣхъ этихъ вычисленіяхъ предполагалось, что твердое тѣло можно принимать за часть самой жидкости, поскольку оно вблизи линіи соприкосновенія совершенно покрыто жидкостью, которая примыкаетъ къ нему, образуя непрерывную кривую поверхность. Гауссъ первый указалъ на то, что жидкость можетъ примыкать къ твердому тѣлу подъ некоторымъ угломъ α . Сила, съ которою дѣйствуетъ въ этомъ случаѣ поверхностное натяженіе, меньше π , какъ показываетъ простое геометрическое построеніе, равна $\pi \cos \alpha$, гдѣ α —уголъ между нормалью къ твердому тѣлу и къ последней жидкой частицѣ на пограничной линіи. При хорошо смачивающихъ жидкостяхъ уголъ этотъ, повидимому, ≈ 0 , впрочемъ точное измѣреніе его величинъ очень трудно.

Поверхностное натяженіе γ зависитъ отъ природы жидкости и отъ температуры. Вліяніе послѣдней сказывается въ почти пропорціональномъ уменьшеніи натяженія съ температурой, такъ что вообще поверхностное натяженіе γ_t при температурѣ t можетъ быть выражено формулой $\gamma_t = \gamma_0 (1 - at)$, слѣдовательно, должна существовать температура, при которой $\gamma_t=0$. Еще Франкенгеймъ (1841) указалъ на то, что температура эта, по всему вѣроятію, совпадаетъ съ критической, потому что при критической температурѣ жидкая и газообразная фазы становятся одинаковыми, и потому между ними не можетъ быть никакого поверхностнаго натяженія.

Исслѣдованія касательно зависимости между поверхностнымъ натяженіемъ и химическимъ строеніемъ были впервые произведены Д. И. Менделѣевымъ

(1866), однако они не привели ни къ какимъ общимъ выводамъ. Позднѣе этотъ вопросъ былъ снова поднятъ Шиффомъ (1894). Эти первыя попытки оказались неудачными, главнымъ образомъ потому, что не удалось установить въ этой области явленій величины, которая давала бы сравнимыя въ химическомъ смыслѣ значенія. Чтобы найти эту величину сдѣлаемъ маленькое отступленіе.

Возьмемъ граммъ - молекулярное количество какой - нибудь жидкости и предоставимъ его самому себѣ въ пространствѣ, въ которомъ не дѣйствуетъ сила тяжести; въ силу поверхностнаго натяженія, жидкость приметъ форму шара. Поверхность подобнаго шара можно принять за молекулярную поверхность данной жидкости, а энергію, потребную на ея образованіе, можно назвать молекулярной поверхностной энергіей.

Съ точки зрѣнія молекулярной гипотезы можно сказать, что на поверхности подобныхъ шаровъ, образованныхъ граммъ-молекулярными количествами различныхъ жидкостей, находится одинаковое количество частицъ: общее число частицъ въ подобныхъ шарахъ, по положенію, одинаково, следовательно, и на поверхности ихъ должно быть одинаковое количество частицъ.

Объемы шаровъ относятся какъ кубы, а поверхности какъ квадраты радіусовъ. Такъ какъ объемы у насъ аяты равными молекулярными объемами, то поверхности будутъ относиться какъ молекулярные объемы въ степени $\frac{2}{3}$. Умножая поверхность на величину поверхностнаго натяженія, получаемъ молекулярную поверхностную энергію, которая въ полномъ смыслѣ слова, можетъ быть поставлена въ параллель съ объемной энергіей газа *pv*.

Если V —молекулярный объемъ, а γ —поверхностное натяженіе, то $\left[\frac{2}{3} \gamma V \right]$ —молекулярная поверхностная энергія (общій числовой множитель: $\sqrt[3]{\frac{2}{36} \pi}$ — опускаемъ).

Для молекулярной поверхностной энергіи, величину которой мы только что установили, Эйтвессъ (Eitwess 1896) и Рамсей и Шильдсъ (Ramsay, Shields 1898) нашли слѣдующіе законы.

Молекулярная поверхностная энергія убываетъ пропорціонально температурѣ и въ критической точкѣ дѣлается равной нулю. Температурный коэффициентъ этой убыли одинаковъ для всѣхъ однородныхъ жидкостей. Если W_t —молекулярная поверхностная энергія при температурѣ t , а W_0 —та же энергія при 0° , то

$$W_t = W_0 - Bt,$$

гдѣ коэффициентъ B не зависитъ отъ природы жидкости.

Сходство этого уравненія съ уравненіемъ газовъ можно сдѣлать еще яснѣе, если температуру считать отъ критической точки, въ которой молекулярная поверхностная энергія равна 0. Если отсчитанныя такимъ образомъ температуры обозначимъ черезъ D , молекулярную поверхность черезъ ω и напряженіе черезъ γ , то уравненіе приметъ видъ

$$\gamma \omega = BD.$$

Въ этомъ видѣ оно вполне сходно съ уравненіемъ газовъ: $pv = RT$.

Постоянная B равна 2,121, гдѣ напряженіе выражено въ абсолютныхъ единицахъ.

Слѣдуетъ замѣтить, что уравненіе это не вполне точно выражаетъ дѣйствительныя отношенія. Молекулярная поверхностная энергія вблизи критической точки испытываетъ измѣненія, не строго линейнаго характера, такъ что температуру приходится считать не отъ этой точки, а отъ некотораго другого начальнаго пункта, лежащаго на нѣскольکو градусовъ ниже критической температуры.

Изъ сказаннаго слѣдуетъ, что молекулярная поверхностная энергія, подобно упругости паровъ (стр. 53), есть свойство коллигативнаго характера. Количества матеріи, сравнимыя съ этой новой точки зрѣнія, стоятъ въ простомъ отношеніи къ химически сравнимымъ количествамъ, такъ что свойствомъ этимъ можно пользоваться для опредѣленія „нормальныхъ вѣсовъ“, подобно тому, какъ для этой же цѣли мы пользовались упругостью паровъ. Нормальные вѣса, опредѣленные на основаніи поверхностной энергіи, во многихъ случаяхъ пропорціональны таковымъ же количествамъ, найденнымъ изъ плотности паровъ; при подходящемъ выборѣ константъ величины эти дѣлаются одинаковыми. Съ точки зрѣнія молекулярной гипотезы, опредѣленіе поверхностнаго натяженія можетъ служить средствомъ для опредѣленія молекулярныхъ вѣсовъ однородныхъ жидкостей, подобно тому, какъ плотность пара служитъ для опредѣленія молекулярнаго вѣса паровъ.

Оба эти метода покоятся на основаніяхъ, независимыхъ другъ отъ друга, и потому напередъ нельзя было ожидать, что они дадутъ одинаковыя результаты. Если же оба метода приводятъ насъ къ однимъ и тѣмъ же числамъ, то въ этомъ совпаденіи слѣдуетъ видѣть весьма знаменательный законъ природы.

При болѣе подробномъ изученіи выяснилось, что не всѣ вещества удовлетворяютъ этому простому закону; обычныя отклоненія таковы, что множитель B оказывается меньше 2,121. Нормальную величину множителя можно получить тѣмъ же путемъ, который послужилъ намъ для устранения случаевъ аномальной упругости пара. Въ выраженіи для молекулярной поверхностной энергіи всѣ величины, кромѣ молекулярнаго вѣса, опредѣляются изъ опыта; поэтому въ тѣхъ случаяхъ, когда множитель B не соответствуетъ нормальной величинѣ, нужно выбрать молекулярный вѣсъ такимъ образомъ, чтобы факторъ B имѣлъ величину нормальную. Если постоянное B оказывается слишкомъ малымъ, то, чтобы возстановить его величину, придется молекулярный вѣсъ взять больше. Съ точки зрѣнія молекулярной гипотезы, это надо понимать въ томъ смыслѣ, что данное вещество въ жидкомъ состояніи состоитъ не изъ простыхъ молекулъ, какъ въ парообразномъ, а изъ сложныхъ. При этомъ предполагается, что въ нормальныхъ жидкостяхъ величина молекулъ, опредѣленная изъ поверхностнаго натяженія, совпадаетъ съ молекулярнымъ вѣсомъ, выведеннымъ изъ плотности паровъ (допущеніе, пока недоказанное).

Взглядъ этотъ находитъ себѣ подтвержденіе въ томъ, что многія вещества, признанныя этимъ путемъ за ассоціированныя, обнаруживаютъ вѣкторныя признаки образования сложныхъ молекулъ и въ парообразномъ состояніи. Это справедливо, между прочимъ, для уксусной кислоты, молекулярное строеніе которой въ жидкомъ состояніи выражается формулой $(C_2H_4O_2)_n$, гдѣ n , смотря по температурѣ, колеблется между 1,3 и 2,1. Даже, методы опредѣленія молекулярныхъ вѣсовъ на основаніи свойствъ разбавленныхъ растворовъ точно также обнаруживаютъ въ этихъ веществахъ наклонность къ образованию сложныхъ молекулъ, въ полномъ соответствіи съ тѣмъ, что получается изъ изслѣдованія поверхностнаго натяженія.

Къ такимъ веществамъ, полимеризованнымъ въ жидкомъ состояніи, принадлежатъ спирты, у которыхъ n доходитъ до 2,6, жирныя кислоты, нѣкоторые кетоны, нитрилы, нитропаравины, а также вода, для которой n при 0° равно 1,7, а при 140° спускается до 1,3.

Наоборотъ, нормальными молекулами обладаютъ углеводороды и ихъ галогенныя производныя, простые и сложные эфиры, а также большинство неорганическихъ жидкостей, ангидриды и хлоръ-ангидриды кислотъ, соединенія свръъ, анилины, пиридины, хинолины и т. д.

Изъ понятія о поверхностномъ натяженіи можно вывести слѣдующее заключеніе, имѣющее важное значеніе для общей теоріи жидкости. Работа, потребная для образованія одного см³ поверхности, для воды равна 77 эргамъ. Но имѣя въ своемъ распоряженіи конечное количество воды, нельзя получить поверхность безконечно большой величины, такъ какъ въ такомъ случаѣ конечное количество матеріи было бы связано съ безконечно большимъ количествомъ энергіи, что невозможно. Въ смыслѣ и духѣ воззрѣній, высказанныхъ выше, максимальное количество энергіи, которое можно сообщить жидкости въ видѣ поверхностной энергіи, равно половинѣ теплоты ея испаренія. Для одного грамма воды это составитъ около 25 J , или 25×10^{10} эрговъ. Отсюда слѣ-

дуетъ, что одинъ граммъ воды можетъ покрыть поверхность самое большее въ $16 \times 10^7 \text{ cm}^2$. Толщина этого слоя будетъ $0,6 \times 10^{-8} \text{ cm}$.

Съ точки зрѣнія молекулярной гипотѣзы, подобный слой долженъ состоятъ всего лишь изъ одного ряда молекулъ, такъ что толщина его должна равняться диаметру самихъ молекулъ. Приведенное выше число вполне соответствуетъ такому же числу, найденному на основаніи кинетической гипотезы (стр. 59). Отвлекаясь отъ всѣхъ гипотезъ, мы можемъ сказать, что извѣстныя намъ изъ обычныхъ условий свойства веществъ будутъ совсѣмъ иными при переходѣ къ такимъ количествамъ вещества, которыхъ своими размѣрами не превосходятъ 10^{-8} cm .

Въ заключеніе можно поставить вопросъ, всегда ли поверхностное натяженіе дѣйствуетъ въ сторону уменьшенія поверхности, положеніе, которое мы молча допускали до сихъ поръ. Въ самомъ дѣлѣ, вѣдь быть можетъ существуютъ запряженія противоположнаго знака. Подобнаго рода напряженіе стремилось бы увеличить поверхность. Таки явленія извѣстны на самомъ дѣлѣ: они обнаруживаются при явленіяхъ смачиванія и при взаимномъ раствореніи жидкостей. Когда чистая стеклянная поверхность приходитъ въ соприкосновеніе съ водою или съ алкоголемъ, возникаетъ движеніе жидкости, стремящееся увеличить плоскость соприкосновенія. Такъ какъ при этомъ, между прочимъ, вода поднимается вверхъ, то процессъ совершаетъ работу, и, такимъ образомъ, здѣсь между твердою поверхностью и жидкостью дѣйствуетъ поверхностная энергія, знакъ которой противоположенъ знаку обыкновенной поверхностной энергіи, стремящейся сократить поверхность.

Далѣе, на поверхности соприкосновенія двухъ несмѣшивающихся жидкостей, каковы вода и фенолъ, при низкихъ температурахъ существуетъ обмысловенный видъ поверхностнаго натяженія, стремящійся сократить поверхность. Съ повышеніемъ температуры натяженіе это все болѣе уменьшается (при чемъ жидкости все болѣе и болѣе растворяются другъ въ другъ) и, наконецъ, дѣлается равнымъ нулю. Въ это время обѣ жидкости растворяются другъ въ другъ во всѣхъ пропорціяхъ. Отсюда можно заключить, что жидкости, смѣшивающіяся во всѣхъ пропорціяхъ, обладаютъ поверхностнымъ натяженіемъ противоположнаго знака. Если подобныя двѣ жидкости привести во взаимное соприкосновеніе, то ихъ общая поверхность стремится принять наибольшую величину, а это будетъ тогда, когда обѣ жидкости совершенно смѣшались между собою. Такимъ образомъ, оканчивается возможнымъ связать между собою явленія растворенія и поверхностнаго натяженія.

Поверхностное натяженіе оказываетъ извѣстное вліяніе на упругость пара жидкостей. Въ силу незначительной величины поверхностной энергіи, вліяніе это сказывается лишь въ тѣхъ случаяхъ, когда отношеніе поверхности къ количеству вещества велико, какъ, напримѣръ, въ мелкихъ капляхъ. Въ силу этого вліянія, на выпуклыхъ поверхностяхъ капель упругость пара повышается, при чемъ величина ея для данной жидкости и данной температуры тѣмъ болѣе, чѣмъ меньше размѣръ капель. На вогнутыхъ поверхностяхъ, наоборотъ, давленіе меньше нормальнаго.

Легко убѣдиться въ этомъ, если принять во вниманіе, что общая поверхность двухъ шаровъ болѣе поверхности одного шара, заключающаго такое же количество матеріи и имѣющаго, слѣдовательно, одинъ и тотъ же объемъ. Такъ какъ поверхностное натяженіе стремится по возможности уменьшить поверхность, то его дѣйствіе въ данномъ случаѣ должно проявиться въ томъ, чтобы двѣ рядомъ лежащія капли соединить въ одну. Если принять во вниманіе относительныя измѣненія поверхности при переносѣ жидкости изъ одной капли въ другую, то не трудно видѣть, что болѣе крупная капля должна расти за счетъ болѣе мелкихъ. Но капли могутъ мѣнять свой объемъ и при испареніи жидкости, поэтому въ подобныхъ случаяхъ должна совершаться перегонка жидкости отъ мелкихъ капель къ крупнымъ. Отсюда заключаемъ, что упругость пара жидкости мѣняется съ величиною капель въ указанномъ выше смыслѣ.

Въ существованіи подобной разницы упругостей можно убѣдиться, если заключить въ трубку легкую (не слишкомъ сильно) жидкость, затѣмъ, выкачавъ изъ трубки воз-

духъ, вызвать на сухой поверхности ея образованіе капель. Если трубку эту оставить лежать нѣкоторое время, то можно замѣтить, что тѣ изъ капель, которыя оказались случайно болѣе крупными, будутъ окружены сухимъ пространствомъ; это можетъ служить подтвержденіемъ того, что прилежащія мелкія капельки испарились, и содержимое ихъ перешло къ болѣе крупнымъ каплямъ. Для этого опыта удобно брать сѣру, которая изъ парообразнаго состоянія обыкновенно осѣдаетъ въ видѣ жидкости.

Чтобы количественно опредѣлять разницу упругостей, представимъ себѣ наполненный жидкостью сосудъ съ опущенной въ нее капиллярной трубкой. Жидкость поднимется въ капилляръ до опредѣленной высоты, которая опредѣлится изъ формулы $h = \frac{2\gamma}{rs}$.

Эта система будетъ находиться въ равновѣсїи, и потому упругость пара на мѣняскѣ, ограничивающей жидкость сверху, должна быть равна упругости пара на нижней плоской поверхности безъ гидростатическаго давленія столба пара, заключающагося между двумя поверхностями. Давленіе это равно произведенію (абсолютной) плотности пара D на высоту жидкаго столба h . Называя уменьшеніе упругости пара на мѣняскѣ черезъ dp , имѣемъ $dp = Dh$; вставляя сюда величину h , получаемъ $dp = \frac{2D\gamma}{rs}$. Итакъ, уменьшеніе упругости пара пропорціонально поверхностному натяженію γ , отношенію D/d , плотностей пара и жидкости, и обратно-пропорціонально радіусу трубки, а следовательно, и радіусу ограничивающей шаровой поверхности.

Въ этомъ случаѣ вліяніе капиллярной поверхности сказывается въ уменьшеніи давленія, такъ какъ поверхность вогнута; въ капиллахъ она выпуклая и потому вызываетъ увеличеніе давленія. Для опыта можно взять несмачивающую жидкость, помѣстивъ ее въ двухколенчатую трубку съ короткимъ узкимъ колѣномъ и длиннымъ широкимъ.

ГЛАВА ДЕСЯТАЯ.

Внутреннее треніе.

До сихъ поръ мы разсматривали жидкости, какъ тѣла, способныя принимать всякую форму. Такъ и бываетъ въ большинствѣ случаевъ, но не слѣдуетъ упускать изъ виду, что измѣненіе формы жидкостей связано съ извѣстной работой, которая измѣряется внутреннимъ треніемъ жидкости. Работа эта въ большинствѣ случаевъ весьма мала, однако есть жидкости, обладающія весьма значительнымъ внутреннимъ треніемъ. Чѣмъ значительнѣе его величина, тѣмъ болѣе жидкость по характеру своему приближается къ твердому тѣлу. Въ этой области явленій можно прослѣдить постепенный переходъ отъ веществъ со свойствами теплаго эфира, который жидокъ въ высшей степени, до такихъ веществъ, какъ смола или стекло, которыя въ извѣстныхъ отношеніяхъ могутъ быть отнесены къ твердымъ тѣламъ.

Внутреннее треніе проявляется въ жидкости при всякомъ движеніи ея, даже если оно совершается безъ измѣненія формы,—лишь бы только частицы жидкости измѣняли свое относительное положеніе. Коэффициентъ внутренняго тренія η можно положить равнымъ работѣ, потребной для того, чтобы двѣ плоскости въ одинъ квадратный сантиметръ перемѣстить въ 1 секунду параллельно другъ другу на величину ихъ взаимнаго разстоянія. Для обыкновенныхъ жидкостей η весьма мала; для воды средней температуры она не превосходитъ 0,011 абсолютныхъ единицъ.

Всего удобнѣе опредѣлять внутреннее треніе жидкостей, наблюдая скорость истеченія изъ цилиндрическихъ трубокъ. При этомъ пользуются формулой: $\eta = \frac{pr^4}{8lv}$, гдѣ p —давленіе, r —радіусъ трубки, l —ея длина, v —объемъ жидкости, истекающей въ единицу времени, а π —отношеніе окружности къ діаметру, т.-е. 3,1415. Выводъ формулы требуетъ знанія высшей математики, а потому мы его и опускаемъ.

Формула эта $\eta = \frac{pr^4}{8lv}$ показываетъ, что объемъ истекающей жидкости

пропорционаленъ давленію и четвертой степени радіуса. Отношенія эти были найдены империческимъ путемъ Гагеномъ (1839) и Пуазелемъ (1848). Такое совпаденіе теоріи съ опытомъ можетъ служить къ вѣдшему подтвержденію тѣхъ положеній, на которыхъ основана сама теорія, именно, что внутреннее треніе пропорціонально величинѣ соприкасающихся поверхностей и относительной скорости ихъ движенія.

Приведенная выше формула, строго говоря, справедлива лишь для того случая, когда вся работа, производимая давленіемъ, идетъ непосредственно на преодоленіе тренія. На практикѣ это никогда не наблюдается, такъ какъ жидкость всегда покидаетъ трубку съ нѣкоторою конечною скоростью, т. е. съ определеннымъ запасомъ живой силы. Если черезъ R обозначимъ работу, потраченную на треніе, то полная работа выразится суммой работы тренія и живой силы, которою обладаетъ истекающая жидкость. Для объема V жидкости, которая поступаетъ въ трубку подъ давленіемъ P , полная работа $= PV$; следовательно, $PV = R + L$, гдѣ L —живая сила. Последняя равна половинѣ произведенія массы, Vs , (s —удѣльному вѣсу) на квадратъ скорости, гдѣ скорость равна $\frac{V}{tq}$, причѣмъ t —время, а q —поперечное сѣченіе. Отсюда мы получаемъ:

$$PV = R + \frac{Vs^3}{2t^2q^2}$$

и

$$R = PV \left(1 - \frac{Vs^3}{2P^2q^2} \right)$$

Въ числовой множитель этой формулы нужно ввести еще одну поправку. Формула эта выведена въ предположеніи, что всѣ части истекающей жидкости обладаютъ одинаковою скоростью. Однако, это не такъ: среднія частицы текутъ быстрѣе, вѣшнія—медленнѣе. Если припять во вниманіе это обстоятельство, что можетъ быть сдѣлано лишь съ помощью высшей математики, то окажется, что множитель 2 въ знаменателѣ придется

замѣнять черезъ $\sqrt{2} = 1,260$; въ прочихъ отношеніяхъ формула остается неизмѣнной, и такъ какъ R пропорціонально коэффициенту η , то ее можно написать въ видѣ:

$$\eta = \eta \text{ (наблюд.)} \left(1 - \frac{Vs^3}{1,26 P^2 q^2} \right)$$

Наблюдаемая величина коэффициента тренія должна быть уменьшена на величину второго члена, стоящаго въ скобкахъ, который зависитъ отъ размѣровъ трубки. Этотъ членъ пропорціоналенъ квадрату скорости, и потому всего удобнѣе, по возможности, уменьшить скорость истеченія, употребляя при опытахъ длинныя трубки и небольшое давленіе.

Опредѣленіе абсолютной величины внутреннего тренія довольно затруднительно, особенно благодаря трудности полученія и измѣренія совершенно цилиндрическихъ капилляровъ; поэтому часто довольствуются опредѣленіемъ относительной величины, при чемъ внутреннее треніе воды при 0° (или при температурѣ опыта) принимаютъ за норму; его обыкновенно полагаютъ равнымъ единицѣ или 100. Методъ этотъ имѣетъ много преимуществъ, такъ какъ константа прибора здѣсь можетъ быть опредѣлена приблизительно съ тою же точностью, съ какою производятся и самыя измѣренія, тогда какъ отдѣльныя абсолютныя измѣренія сопряжены съ гораздо болѣе значительной ошибкой. Въ виду этого приходится предоставить дальнѣйшимъ успѣхамъ науки опредѣлить съ достаточною точностью абсолютную величину избранной пока единицы.

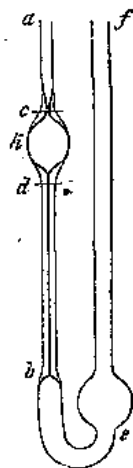
Особенно удобнымъ для опредѣленія относительной величины тренія оказывается изображенный на прилагаемомъ рисункѣ приборъ. Онъ состоитъ изъ трубки $a b$, которая въ верхнемъ концѣ шириною въ нѣсколько миллиметровъ; затѣмъ, суживаясь при c , она переходитъ въ шарикъ K . Къ шарикѣ примыкаетъ капилляръ $d b$, который затѣмъ переходитъ въ болѣе широкую трубку

в е. Приборъ наполняютъ черезъ *f* измѣреннымъ объемомъ жидкости и опредѣляютъ время, въ которое поверхность жидкости послѣдовательно достигаетъ мѣтокъ *d* и *c*, нанесенныхъ ниже и выше шарика *K*. Если для жидкости съ плотностью *s* это время = *t*, а для воды, плотности которой σ , оно τ , то относительное внутреннее треніе $\zeta = \frac{st}{\sigma\tau}$, такъ какъ давленіе въ обоихъ случаяхъ относится, какъ $s : \sigma$.

Что касается стехіометрическихъ результатовъ опредѣленія коэффициентовъ тренія жидкихъ веществъ, то пока ихъ не удалось привести къ какимъ-нибудь общимъ соотношеніямъ съ химическимъ составомъ и строеніемъ, хотя отдѣльные изслѣдователи посвятили этому вопросу не мало трудовъ. Первые опыты въ этой области принадлежатъ Грэму (Graham 1861); затѣмъ назовемъ еще Реальштаба (1868), Прибрама и Гандля (1878); подробныя изслѣдованія произведены Торпе и Роджеромъ (1896). Полученные результаты ограничиваются нѣкоторыми правильностями, справедливыми лишь въ тѣсныхъ предѣлахъ, а потому мы не станемъ останавливаться на нихъ.

Замѣтимъ, что до сихъ поръ еще не удалось найти точки опоры для рѣшенія вопроса, при какихъ температурахъ слѣдуетъ сравнивать коэффициенты тренія. Величины ихъ быстро уменьшаются съ повышеніемъ температуры; законъ этого измѣненія открытъ Грецемъ (Graetz 1888), однако примѣненіе его не привело ни къ какимъ стехіометрическимъ соотношеніямъ.

Плодотворнѣе оказалось изученіе растворовъ, но о нихъ мы не станемъ здѣсь распространяться.



Фиг. 18.

КНИГА ЧЕТВЕРТАЯ.

Стехиометрія твердыхъ веществъ.

ГЛАВА ПЕРВАЯ.

Общее введеніе.

Жидкія и газообразныя тѣла способны воспринимать энергію не только въ видѣ энергіи движенія, но и въ формѣ механической энергіи, связанной съ измѣненіемъ объема. Когда тѣло принимаетъ прежній свой объемъ, поглощенная энергія выдѣляется снова. Газы и жидкости различаются между собою въ этомъ отношеніи лишь тѣмъ, что газамъ указанная способность присуща при всякомъ объемѣ, тогда, какъ жидкости для всякой температуры имѣютъ опредѣленный максимальный объемъ, который при измѣненіи давленія можетъ быть только уменьшенъ, но никакъ не увеличенъ.

Твердыя тѣла въ отношеніи объемной энергіи обладаютъ съ перваго взгляда тѣми же свойствами, что и жидкія: они могутъ быть сжаты, но при уменьшеніи давленія объемъ ихъ не можетъ увеличиваться произвольно, такъ какъ всякое твердое тѣло обладаетъ вполнѣ опредѣленнымъ объемомъ. Кромѣ того твердымъ тѣламъ присуще другое свойство, отъ котораго зависитъ самый характеръ твердаго тѣла. Простое измѣненіе формы, не сопровождающееся измѣненіемъ объема, въ твердыхъ тѣлахъ сопряжено съ извѣстной работой;

работа эта можетъ быть получена обратно, когда тѣло снова принимаетъ свою прежнюю форму.

Эту энергію формы называютъ обыкновенно упругостью. Она является причиной того, что твердое тѣло сохраняетъ свою форму до тѣхъ поръ, пока она не измѣнится подъ вліяніемъ внѣшней работы; съ прекращеніемъ внѣшняго дѣйствія, тѣло снова принимаетъ свой прежній видъ. Упругость является характернымъ признакомъ твердаго состоянія.

На ряду съ этимъ свойствомъ существуетъ другое, которое тѣло переплетается съ первымъ. Твердымъ тѣламъ также присущи свойства жидкостей, именно, способность ихъ частицъ вліять взаимное положеніе. При этомъ также потребляется работа; однако она не можетъ быть получена обратно при освобожденіи тѣла отъ внѣшняго вѣдѣйствія, такъ какъ работа эта потребляется цѣлкомъ, т.-е. вся превращается въ теплоту. Эту „текучесть“ твердыхъ тѣлъ обыкновенно объясняютъ несовершенствомъ упругости, однако лучше не смѣшивать эти два понятія, которыя обозначаютъ свойства, по существу совершенно различнаго характера.

Между жидкимъ и твердымъ состояніемъ существуетъ цѣлый рядъ постепенныхъ переходовъ, замѣтныхъ по меньшей мѣрѣ на нѣкоторыхъ тѣлахъ. Такъ, напримѣръ, расплавленное стекло при высокой температурѣ обладаетъ всѣми свойствами жидкости. Если его охладить, то внутреннее треніе его возрастаетъ; вмѣстѣ съ тѣмъ упругость, столь характерная для твердыхъ тѣлъ и обыкновенно едва замѣтная въ жидкостяхъ, проявляется все яснѣе и замѣтнѣе и, наконецъ, получаетъ преобладающее значеніе. Но и при обыкновенной температурѣ стекло проявляетъ еще нѣкоторыя жидкія свойства. Всѣмъ хорошо извѣстно, что стеклянныя трубы, если онѣ лежатъ долгое время, опираясь лишь на свои концы, выгибаются подъ дѣйствіемъ силы тяжести и становятся изогнутыми. Въ силу того же свойства въ свѣже-приготовленныхъ ртутныхъ термометрахъ, внутри которыхъ имѣется пустота, подъ вліяніемъ внѣшняго давленія положеніе нуля постепенно повышается благодаря медленному суживанію трубки.

Твердыя тѣла могутъ быть раздѣлены на двѣ большія группы, которыя резко отличаются другъ отъ друга въ тѣхъ аморфныхъ и кристаллическія. Тѣ и другія обладаютъ описаннымъ выше свойствомъ, т.-е. упругостью, но различаются другъ отъ друга въ этомъ отношеніи слѣдующимъ образомъ. Аморфныя твердыя тѣла имѣютъ всего лишь одинъ коэффициентъ упругости; цилиндръ изъ аморфнаго матерьяла при одинаковомъ давленіи испытываетъ во всѣхъ направленіяхъ одинаковую деформацію; при этомъ совершенно безразлично, въ какомъ направленіи вырѣзанъ цилиндръ изъ даннаго куска матерьяла. Кристаллическое тѣло, наоборотъ, имѣетъ нѣсколько коэффициентовъ упругости. Если вырѣзать цилиндръ изъ кристалла, то деформація его будетъ различна, смотря по плоскости, въ которой дѣйствуетъ давленіе; при этомъ существуетъ конечное число направленій, въ которыхъ свойства цилиндра будутъ одинаковы. Точно также упругія свойства цилиндра будутъ различны, смотря по тому, въ какомъ направленіи вырѣзать цилиндръ изъ кристалла; одинаковыми свойствами обладаютъ только такіе цилиндры, которые вырѣзаны параллельно другъ другу. Кроме этого направленія существуетъ опять-таки конечное число другихъ направленій, которыя также даютъ одинаковые между собой цилиндры.

Такимъ образомъ, въ кристаллическихъ тѣлахъ упругость неодинакова въ различныхъ направленіяхъ, тогда какъ въ аморфныхъ тѣлахъ она зависитъ только отъ природы вещества и температуры.

Здѣсь не лишнее будетъ замѣтить, что все сказанное относится къ однороднымъ тѣламъ, различныя частями которыхъ, расположенныя тѣмъ лии другимъ способомъ, обладаютъ одинаковыми во всѣхъ отношеніяхъ свойствами. Неоднородность химическаго состава, равно какъ и физическихъ свойствъ, не подлежитъ нашему изслѣдованію на основаніи принциповъ, указанныхъ въ началѣ книги.

ГЛАВА ВТОРАЯ.

Кристаллы.

Мы уже говорили, что твердыя тѣла проявляютъ въ различныхъ направленіяхъ неодинаковыя свойства. Закономѣрность эта обнаруживается во всѣхъ свойствахъ, въ которыхъ играетъ роль направленіе, слѣдовательно, во внѣшнихъ очертаніяхъ, въ упругости, въ оптическихъ свойствахъ и т. д. Въ аморфныхъ тѣлахъ, каково, напр., стекло, свойства эти одинаковы во всѣхъ направленіяхъ, тогда какъ въ кристаллахъ они одинаковы лишь по параллельнымъ между собою направленіямъ, въ другихъ же направленіяхъ они, вообще говоря, различны.

Изъ свойствъ, о которыхъ здѣсь идетъ рѣчь, раньше другихъ обращено было вниманіе на внѣшнее очертаніе и изслѣдованы были наблюдаемыя законности. Первый законъ въ этой области явленій былъ открытъ Н. Стено (1669); онъ гласитъ, что въ различныхъ кристаллахъ даннаго вещества, при всевозможныхъ измѣненіяхъ формы и величины плоскостей, углы, подъ которыми встрѣчаются эти плоскости, всегда одинаковы.

Слѣдующая закономѣрность, касающаяся соотношенія различныхъ плоскостей кристалла, была найдена Галли (Hauy 1781) и формулирована имъ слѣдующимъ образомъ: если представить себѣ (что всегда возможно), что простѣйшія формы кристалла построены изъ призматическихъ элементовъ съ опредѣленными углами и опредѣленнымъ отношеніемъ сторонъ, то съ помощью подобныхъ призматическихъ элементовъ возможно построить все прочія формы, встрѣчающіяся на данномъ кристаллѣ, такъ что плоскости, проведенныя черезъ соответственныя углы элементарныхъ призмъ, представляютъ собою плоскости кристалла.

Дальнѣйшее развитіе кристаллографія получила въ работахъ Вейсса (1809), который свелъ соотношенія кристаллическихъ формъ къ опредѣленнымъ системамъ осей. Приведенные выше законы, съ этой точки зрѣнія, могутъ быть формулированы такъ: каждому веществу свойственна особая система осей, въ которой углы и относительная длина имѣютъ опредѣленную величину; далѣе, если различныя плоскости, встрѣчающіяся въ данномъ кристаллѣ, перемѣстятъ параллельно самимъ себѣ въ какую-нибудь точку оси, то онѣ отсѣкутъ отъ прочихъ осей отрѣзки, находящіяся между собой въ простыхъ рациональныхъ отношеніяхъ.

Наряду съ этими двумя законами существуетъ третій: законъ симметріи, открытіе котораго отчасти также принадлежитъ Галлю. Въ болѣе совершенномъ видѣ онъ былъ формулированъ Гесселемъ (Hessel 1830), однако работы послѣдняго долгое время оставались неизвѣстными. Лишь въ послѣднее время, когда и другіе изслѣдователи, независимо другъ отъ друга, пришли къ тѣмъ же результатамъ, эта новая точка зрѣнія сдѣлалась общимъ достояніемъ.

Законъ симметріи гласитъ, что замѣчаемыя въ кристаллѣ направленія, характериземыя одинаковыми свойствами, расположены такимъ образомъ, что они могутъ быть приведены въ совпаденіе другъ съ другомъ n различными способами, гдѣ n —конечное число. Это положеніе можетъ быть выполнено помощью вращенія кристалла или отраженія его въ зеркалѣ.

Въ колесѣ о шести спицахъ, при вращеніи его вокругъ оси, положеніе можетъ быть произведено послѣдовательно шесть разъ. Если притомъ колесо съ обѣихъ сторонъ одинаково, то положеніе можетъ быть достигнуто также при вращеніи колеса на 180° вокругъ каждаго его диаметра. Наоборотъ, правая и лѣвая рука могутъ быть наложены другъ на друга только при отраженіи въ зеркалѣ.

Если, исходя из приведенных общих свойств кристалловъ, мы зададимся целью найти всѣ возможные кристаллическія формы, то придется сперва рѣшить вопросъ о томъ, сколькими существенно различными способами можно симметрично расположить въ пространствѣ данныя элементы.

Всѣхъ способовъ приведенія кристалла въ совпаденіе съ самимъ собой три: отраженіе въ данной плоскости, вращеніе вокругъ оси и вращеніе съ послѣдующимъ отраженіемъ; послѣдній способъ складается изъ вращенія вокругъ оси и слѣдующаго затѣмъ отраженія въ плоскости, перпендикулярной къ оси. Всѣ прочія возможные комбинаціи вращенія и отраженія могутъ быть сведены къ одной изъ этихъ трехъ операций.

Простѣйшая форма симметріи наблюдается при отраженіи. Въ этомъ случаѣ для каждой точки перваго положенія имѣется соответственная вторая точка; обѣ точки лежатъ на одной и той же линіи, нормальной къ определенной плоскости и притомъ въ равныхъ отъ нея разстояніяхъ. Плоскость эта называется плоскостью симметріи.

Вращеніе предполагаетъ существованіе оси симметріи; такъ называется прямая, вокругъ которой нужно повернуть систему, чтобы достигнуть наложенія. Такъ какъ число возможныхъ вращеній въ кристаллахъ конечно, то уголъ, на который приходится повернуть кристаллъ, долженъ составлять рациональную часть 360°. Можно доказать, что долями этими могутъ быть только $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$ и $\frac{1}{6}$; другія подраздѣленія были бы въ противорѣчій съ закономъ рациональныхъ отношеній отрѣзковъ осей. Различаютъ оси симметріи второго, третьяго, четвертаго и шестаго порядка; это значитъ, что при полномъ оборотѣ системы наложеніе можетъ быть достигнуто 2, 3, 4 или 6 разъ.

Плоскости и оси симметріи являются характерными признаками первыхъ двухъ родовъ симметріи; можно было бы подумать, что центръ симметріи окажется столь же характернымъ свойствомъ третьяго рода симметріи, т. е. вращенія съ послѣдующимъ отраженіемъ. Дѣйствительно, всѣ свойства системы, обладающей центромъ симметріи, могутъ быть получены путемъ вращенія съ послѣдующимъ отраженіемъ, но не наоборотъ. Такимъ образомъ, эти два понятія оказываются не одинаковаго объема.

Вращеніе съ отраженіемъ можетъ быть получено только при осяхъ 2, 4 и 6-го порядковъ; при попыткахъ произвести его съ осями третьяго порядка, кристаллу приходится давать два полныхъ оборота, такъ что получается такой же результатъ, какъ и при осяхъ шестаго порядка.

Изъ этихъ восьми элементовъ симметріи: отраженія, осей 2, 3, 4 и 6-го порядковъ и вращенія съ отраженіемъ 2, 4 и 6-го порядковъ, складаются всѣ свойства симметріи кристалловъ. При попыткѣ получить всѣ возможные комбинаціи этихъ элементовъ, легко убѣдиться, что число ихъ сравнительно не велико; оказывается, что нельзя по произволу соединять между собою любые изъ элементовъ, но лишь съ извѣстнымъ разборомъ. Къ тому же часто различныя комбинаціи ведутъ къ одной и той же формѣ. Общее число всѣхъ возможныхъ кристаллическихъ формъ не превосходитъ 31; если прибавить сюда форму, лишенную всякихъ элементовъ симметріи, то получится всего лишь 32 различныя кристаллическія формы.

Мы не будемъ давать здѣсь вывода всѣхъ 32 формъ, а приведемъ лишь краткое изложеніе результатовъ ¹⁾.

Для болѣе легкаго обзора, всѣ 32 класса можно подраздѣлить на семь кристаллическихъ системъ, которыя мы позаимствуемъ изъ систематики Вейсса.

I. Трилинническая система. Наименѣе симметричныя формы. Система эта заключаетъ два класса: 1) Асимметрическій классъ безъ всякихъ элементовъ симметріи. 2) Пинакоидальный классъ съ одной осью втораго порядка.

¹⁾ Groth, *Physikalische Kristallographie*, 3 Aufl. Leipzig 1896. Русскій переводъ С. П. 1896.

при возможности вращения съ послѣдующимъ отраженіемъ. Въ послѣднемъ случаѣ имѣется центръ симметріи, такъ какъ каждой плоскости соответствуетъ другая ей параллельная, и линіи, соединяющія, соответственныя точки, пересекаются въ одной общей точкѣ, при чемъ дѣлятся въ ней пополамъ.

II. Моноклиническая система. 3) Ортоноидальный классъ: одна ось второго порядка. 4) Ромбоэдрической классъ: одна плоскость симметріи. 5) Призматической классъ: одна плоскость симметріи и перпендикулярная къ ней ось второго порядка.—Кристаллы этой системы обнаруживаютъ высшую степень симметріи, когда плоскость или ось симметріи обуславливаютъ образованіе прямоугольной фигуры.

III. Ромбическая система. 6) Триортоноидальный классъ: три взаимно-перпендикулярныя оси второго порядка. 7) Трипирамидальный классъ: одна ось второго порядка и двѣ параллельныя ей, взаимно-перпендикулярныя плоскости симметріи. 8) Трибипирамидальный классъ: три взаимно-перпендикулярныя плоскости симметріи и три взаимно-перпендикулярныя оси второго порядка.—Кристаллы этой системы характеризуются тремя взаимно-перпендикулярными осями, присутствіе которыхъ обуславливается элементами симметріи.

IV. Квадратная система. 9) Триортоноидальный классъ: одна ось четвертаго порядка при возможности вращения съ отраженіемъ. 10) Трипирамидальный классъ: одна ось четвертаго порядка. 11) Скаленоэдрической классъ: вращеніе съ отраженіемъ четвертаго порядка; перпендикулярно къ его оси двѣ взаимно-перпендикулярныя оси симметріи второго порядка; двѣ плоскости симметріи, дѣлящія пополамъ углы между осями второго порядка. 12) Трапецоэдрической классъ: одна ось четвертаго порядка; въ плоскости, перпендикулярной къ ней, четыре оси второго порядка. 13) Трибипирамидальный классъ: ось четвертаго порядка и перпендикулярно къ ней плоскость симметріи. 14) Дитетрагонально-пирамидальный классъ: ось четвертаго порядка и четыре проходящія черезъ нея плоскости симметріи. 15) Дитетрагонально-бипирамидальный классъ: какъ и 14-й, и кромѣ того перпендикулярно къ оси четвертаго порядка плоскость симметріи и четыре оси второго порядка.—Кристаллы этой системы характеризуются симметрией четвертаго порядка вокругъ главной оси, т.е. особаго направленія, отличнаго отъ всѣхъ прочихъ.

V. Тригональная система. 16) Трипирамидальный классъ: ось третьяго порядка. 17) Ромбоэдрической классъ: ось третьяго порядка, которая въ то же время является осью вращения съ отраженіемъ шестого порядка. 18) Трапецоэдрической классъ: одна ось третьяго порядка и перпендикулярно къ ней три оси второго порядка. 19) Трибипирамидальный классъ: ось третьяго порядка и перпендикулярно къ ней одна плоскость симметріи. 20) Дитригонально-пирамидальный классъ: одна ось третьяго порядка, черезъ которую проходятъ три плоскости симметріи. 21) Дитригонально-скаленоэдрической классъ: какъ и 20-й, и кромѣ того еще три оси второго порядка, перпендикулярныя къ осямъ третьяго порядка. 22) Дитригонально-бипирамидальный классъ: какъ и 20-й, и кромѣ того плоскость симметріи и шесть осей второго порядка, перпендикулярныхъ къ осямъ третьяго порядка.—Кристаллы тригональной системы характеризуются главной осью третьяго порядка.

VI. Гексагональная система. 23) Трипирамидальный классъ: одна ось шестого порядка. 24) Трапецоэдрической классъ: одна ось шестого порядка и перпендикулярно къ ней шесть осей второго порядка. 25) Трибипирамидальный классъ: ось шестого порядка и перпендикулярно къ ней плоскость симметріи. 26) Дигексагонально-пирамидальный классъ: ось шестого порядка и шесть плоскостей симметріи. 27) Дигексагонально-бипирамидальный классъ: какъ и 26-й, и кромѣ того плоскость симметріи и шесть осей второго порядка.—Кристаллы гексагональной системы имѣютъ также одну главную ось, и всѣ плоскости, расположенныя вокругъ нея, представляютъ симметрію шестого порядка.

VII. Кубическая система. 28) Тетраэдрическо-пентагондодекаэдри-

ческій классъ: три равныя взаимно-перпендикулярныя оси второго порядка, подъ равными углами къ нимъ четыре оси третьяго порядка. 29) Пентагоникоситетраэдрическій классъ: три равныя и взаимно-перпендикулярныя оси четвертаго порядка, четыре третьяго порядка и шесть второго порядка, которыя дѣлятся пополамъ углы между осями четвертаго порядка. 30) Діаксидодекaedрическій классъ: какъ и 28-й, и кромѣ того три плоскости симметріи, перпендикулярныя къ осямъ второго порядка. 31) Гексакситетраэдрическій классъ, какъ и 28-й, и еще шесть плоскостей симметріи. 32) Гексаксоктаэдрическій классъ: три равныя взаимно-перпендикулярныя оси четвертаго порядка, четыре третьяго и шесть второго порядка и кромѣ того всѣ плоскости симметріи, имѣвшіяся въ классахъ 30-мъ и 31-мъ.—Кристаллы кубической системы, имѣютъ три равныя, взаимно-перпендикулярныя оси симметріи, къ которымъ присоединяются прочіе элементы симметріи. Это наиболѣе правильныя изъ всѣхъ кристаллическихъ формъ. Классъ 32-й является выразителемъ наибольшей симметріи, какая только возможна въ предѣлахъ кристаллографическихъ законовъ.

Выводъ возможныхъ кристаллическихъ классовъ изъ законовъ симметріи не зависитъ отъ вопроса о внѣшнемъ очертаніи кристалловъ. Но такъ какъ кристаллическая форма бросается въ глаза, какъ первое и наиболѣе характерное свойство кристалловъ, то долгое время склоны были видѣть въ ней важнѣйшее основаніе для систематики. Однако форма не имѣетъ преимуществъ предъ другими свойствами кристалла, обнаруживающими извѣстную правильность строенія его, и потому настоящая систематика должна охватывать всѣ эти свойства.

Итакъ, зададимъ себѣ вопросъ: обнаруживаютъ ли всѣ эти свойства такое же разнообразіе, какое мы видимъ въ 32 классахъ кристаллическихъ формъ? Въ отвѣтъ на это мы можемъ сказать, что 32 класса представляютъ собственно наибольшее разнообразіе, какое только можно представить себѣ на основаніи законовъ симметріи. Между тѣмъ явленія, наблюдаемыя въ кристаллахъ, по большей части сами въ себѣ заключаютъ извѣстные элементы симметріи, поэтому тѣ классы, которые не заключаютъ этихъ элементовъ, съ прибавленіемъ ихъ, дѣлаются сходными съ классами, имѣющими эти элементы симметріи. Такимъ образомъ разнообразіе явленій нѣсколько уменьшается, и 32 класса могутъ быть подраздѣлены на группы, изъ которыхъ каждая заключаетъ по нѣскольку классовъ.

Смотря по роду симметріи, группы эти могутъ быть различны, но во всякомъ случаѣ явленія, обладающія одинаковыми условіями симметріи, образуютъ одинаковыя группы. Опытъ вполне подтверждаетъ сказанное.

Важнѣйшую группу составляютъ явленія, симметріи которыхъ выражается въ самомъ общемъ случаѣ трехоснымъ эллипсоидомъ. Если, напримѣръ, внутри кристалла, съ одинаковой во всѣхъ точкахъ температурой, помѣстить источникъ тепла, то всѣ точки равной температуры будутъ расположены на поверхности трехоснаго эллипсоида.

Это имѣетъ мѣсто въ кристаллахъ триклинической, моноклинической и ромбической системы. Здѣсь въ первомъ случаѣ положеніе эллипсоида не стоитъ ни въ какомъ геометрическомъ отношеніи къ формѣ кристалла. Въ моноклинической системѣ ось и плоскость симметріи совпадаютъ съ одной изъ осей или плоскостей эллипсоида, тогда какъ въ ромбической системѣ всѣ три взаимно-перпендикулярныя оси и плоскости совпадаютъ съ соответственными элементами эллипсоида.

Кристаллы тригональной, квадратной и гексагональной системъ обладаютъ осями третьяго или высшаго порядка. Такихъ элементовъ нѣтъ въ трехосномъ эллипсоидѣ, и потому послѣдній переходитъ въ одноосный эллипсоидъ вращенія. Такимъ образомъ, получается группа одноосныхъ кристалловъ, съ одною главною осью.

Кристаллы кубической системы имѣютъ три взаимно-перпендикулярныя и равныя между собою оси, а потому въ нихъ эллипсоидъ переходитъ въ шаръ.

Въ отношеніи указанныхъ свойствъ всѣ кристаллы подраздѣляются, такимъ образомъ, на три, а если принять во вниманіе подраздѣленіе трехосныхъ кристалловъ, то на пять группъ. Измѣривъ симметрію одного изъ этихъ свойствъ, можно опредѣлить принадлежность кристалла къ той или другой системѣ, даже когда форма его случайно уклоняется отъ нормы.

Изъ этихъ явленій лучше всего изучено распространеніе свѣта и зависящія отъ него явленія преломленія и свѣторазсѣянія. Въ виду важности этихъ явленій мы изложимъ ихъ въ отдѣльной главѣ.

Подобнымъ же характеромъ обладаютъ всѣ прочія явленія, которыя могутъ быть сведены къ постепенному распространенію отъ одной точки къ другой, какъ - то: теплопроводность, электропроводность, распространеніе звука и т. д. Далѣе, сюда же относятся измѣненія формы и объема въ зависимости отъ температуры или всесторонняго давленія, а также вывѣтриваніе и вообще такіа химическія измѣненія, которыя разрушаютъ кристаллы лишь отчасти. Другую группу явленій составляютъ такіа свойства, которыя хотя и измѣняютъ свою величину съ направлениемъ, но въ обѣ стороны въ одинаковой степени. Таковы, напримеръ, упругія силы; натянута палочка стремится сократиться, однако силы дѣйствуютъ въ ней въ обѣ стороны одинаково. Благодаря этой особености явленія эти обладаютъ центромъ симметріи. Въ отношеніи этихъ свойствъ всѣ кристаллы точно также могутъ быть подраздѣлены на нѣсколько группъ; число ихъ опредѣлится, когда мы къ элементамъ симметріи каждаго изъ 32-хъ классовъ присоединимъ еще это условіе и затѣмъ соединимъ вмѣстѣ тѣ классы, которые будутъ обладать одинаковыми свойствами. Мы увидимъ, что такихъ группъ будетъ девять ¹⁾.

Свойства полнаго характера, которыя всегда проявляются неизмѣнно въ двухъ противоположныхъ формахъ, какъ, напримеръ, электрическій зарядъ, могутъ наблюдаться только на такихъ осяхъ, которыя неодинаковы на своихъ концахъ, т.-е. перпендикулярно къ которымъ нельзя провести плоскости симметріи. Точно также явленія эти не обнаруживаются въ кристаллахъ, обладающихъ центромъ симметріи.

Изъ сказаннаго становится ясною тѣсная связь между симметріей кристалловъ и способомъ проявленія въ нихъ различныхъ свойствъ. Дальнѣйшее развитіе этихъ вопросовъ принадлежитъ кристаллофізикѣ.

Предъидущее все покоилось на допущеніи, что кристаллы представляютъ симметрическія системы, равнообразіе формъ которыхъ ограничивается одними лишь кристаллографическими законами. При этомъ мы не вводили никакихъ гипотетическихъ допущеній относительно внутренней структуры кристалловъ и предполагаемаго расположенія въ нихъ частичекъ, изъ которыхъ они, быть можетъ, построены. Однако уже давно, съ первыхъ шаговъ развитія научной кристаллографіи, повлялась попытка развитіе подобнаго рода воззрѣнія на основаніи наблюдаемыхъ закономерностей; попытки эти не прекращаются и по настоящее время. При этомъ выяснилось, что съ помощью подобныхъ вспомогательныхъ представлений облегчается по крайней мѣрѣ усвоеніе началъ кристаллографіи; полное рѣшеніе задачи однако этимъ путемъ не достигается. Гораздо удобнѣе поэтому прибѣгать къ чисто геометрическому методу, который совершенно свободенъ отъ какихъ бы то ни было допущеній этого рода; къ тому же и въ дальнѣйшемъ развитіи своемъ молекулярно-гипотетическія воззрѣнія уступаютъ въ полнотѣ и простотѣ геометрическимъ.

Этого можно было ожидать заранѣе. Всякое гипотетическое воззрѣніе кромѣ элементовъ, существенно необходимыхъ для даннаго явленія, вноситъ въ изложеніе излишніе случайные элементы, обуславливаемые особенностями избранной гипотезы. Наоборотъ, геометрически-математическая теорія заключаетъ лишь элементы, безъ которыхъ нельзя обойтись; поэтому она должна болѣе правдиво изображать действительность, чѣмъ «картинная» гипотеза, обремененная случайными подробностями. Тѣмъ не менѣе въ данномъ случаѣ гипотеза сыграла столь важную роль, что мы считаемъ нужнымъ изложить ее по крайней мѣрѣ въ общихъ чертахъ.

Еще Гаюи, одинъ изъ первыхъ лучныхъ творцовъ кристаллографіи, построилъ всю свою систему на допущеніи, что кристаллы сложены изъ мельчайшихъ частицъ одинаковой формы, расположенныхъ параллельными рядами, подобно тому какъ каменная стѣна сложена изъ кирпичей. Законъ рациональныхъ отрезковъ осей является непосредственнымъ слѣдствіемъ этого допущенія. Если мы представимъ себѣ, что частицы, имѣющія форму параллелепипедовъ, наложены другъ на друга такимъ образомъ, что каждый верхній слой въ длину и ширину менѣе предыдущаго на одну часть, то полу-

¹⁾ Въ случаѣ упругости имѣется еще одно условіе, которое сокращаетъ число группъ до семи.

чимъ пирамиду. Если убывъ частицъ производится черезъ каждые два, три и т. д. слоя, или если слои меньше одного на одну, а на несколькоъ частицъ, то получается другія пирамиды, положеніе которыхъ относительно первой будетъ соответствовать закону рациональныхъ отрезковъ осей (на основаніи этихъ соображеній Гаюи называетъ его закономъ декресцентовъ).

Гаюи считалъ нужнымъ придавать своимъ частицамъ такую форму, чтобы ими можно было заложить пространство. Позднѣе ограниченіе это признано было малоплпмъ и поставлена была болѣе общая задача: расположить въ известной правильности молекулы или матеріальныя точки, независимо отъ ихъ формы, и рассмотреть, нельзя ли привести подобнаго рода расположеніе въ соответствіе съ фактами, наблюдаемыми въ кристаллографіи.

Подобныя представленія неоднократно предлагались Фрауенгеймомъ (1832 — 1856), Браве (1849), Мёбиусомъ (1849) и Зонке (съ 1867) и привели къ желаемымъ результатамъ.

Представимъ себѣ систему точекъ, расположенныхъ въ пространствѣ и удовлетворяющихъ тому условію, что расположеніе точекъ вокругъ каждой изъ нихъ совершенно одинаково. Если соединить какую-нибудь точку съ соседней, то получится прямая, продолженная въ обѣ стороны, будетъ встрѣчать другія точки постоянно на равномъ другъ отъ друга разстояніи, такъ какъ, согласно допущенію, третья точка будетъ лежать относительно второй въ такомъ же положеніи, какъ вторая относительно первой; такимъ образомъ, прямая соединитъ безконечный рядъ точекъ, равно отстоящихъ другъ отъ друга. Если все отъ той же первой точки проведемъ прямую къ другой какой-нибудь точкѣ, то прямая эта будетъ обладать такимъ же свойствомъ, какъ и первая. То же самое можно сказать о всякой прямой, проведенной параллельно первой линіи черезъ какую-нибудь точку второй и наоборотъ. Обѣ системы параллельныхъ линій, получаемыхъ при этомъ построеніи, лежатъ въ одной плоскости, и ихъ пересѣченія заключаютъ все точки, принадлежащія данной системѣ. Такимъ образомъ, характерное для кристалловъ расположеніе приводитъ на плоскости прежде всего къ двумъ системамъ параллельныхъ линій, равно отстоящихъ другъ отъ друга и взаимно пересѣкающихся подъ опредѣленнымъ угломъ. Если прибавить къ тому условію, чтобы обѣ основныя прямыя были проведены изъ начальной точки къ двумъ ближайшимъ къ ней по положенію, то можно доказать, что въ такомъ случаѣ уголъ между параллелями долженъ заключаться между 60° и 90° .

Далѣе, если провести третью прямую опять-таки къ ближайшей по положенію точкѣ, но не лежащей въ прежней плоскости, то все связанное можно будетъ отнести какъ къ этой линіи, такъ и къ параллельнымъ ей линіямъ, проведеннымъ черезъ каждую точку плоскости. Вся совокупность возможныхъ точекъ располагается, такимъ образомъ, въ точкахъ пересѣченія трехъ системъ параллельныхъ плоскостей, равно отстоящихъ другъ отъ друга и взаимно пересѣкающихся подъ углами, которые должны подчиняться указанному выше условію. Если же прибавить къ этому никакихъ дальнѣйшихъ опредѣленій, то получится случай наименьшей симметріи, — асимметрическая системѣ.

Если же прибавить сюда дальнѣйшее условіе, именно, предположить, что должна существовать плоскость симметріи, то послѣдняя должна быть во всякомъ случаѣ перпендикулярна къ одной изъ плоскостей, опредѣляемыхъ двумя рядами точекъ, и должна дѣлать пополамъ уголъ между рядами, такъ какъ въ противномъ случаѣ не будетъ выполнено условіе симметріи, именно, чтобы съ каждой стороны плоскости симметріи расположеніе точекъ представляло зеркальное отраженіе расположенія другой стороны. Далѣе, обѣ системы параллельныхъ линій въ плоскости должны согласоваться и въ отношеніи взаимнаго разстоянія; если представимъ себѣ, что одна система линій проведена въ плоскости до пересѣченія съ плоскостью симметріи, то система должна продолжаться и по другую сторону послѣдней; и если продолжать параллельныя линіи въ обѣ стороны до безконечности, то наша съѣтъ линій получаетъ вполне опредѣленный видъ. Такимъ образомъ, мы приходимъ къ заключенію, что плоскость симметріи обуславливаетъ въ перпендикулярной къ ней плоскости съѣтъ точекъ съ ромбическими петлями, черезъ діагонали которыхъ проходитъ плоскость симметріи. Что касается точекъ, лежащихъ внѣ плоскости, то прежде всего слѣдуетъ вспомнить, что всякая плоскость, проведенная черезъ точку, параллельно только-что описанной, должна заключать совершенно такое же расположеніе точекъ, какъ и первая плоскость. Такимъ образомъ, вторую систему точекъ можно получить, перемѣстивъ въ нѣсколько первую систему параллельно самой себѣ. Но при этомъ долженъ быть соблюденъ законъ симметріи. Такъ какъ въ силу отраженія число точекъ удвоилось бы, если бы передвиженіе было сдѣлано произвольно, то его слѣдуетъ производить такъ, чтобы точки и ихъ зеркальныя отраженія совпадали между собой, это значить, что система должна быть передвинута такъ, чтобы каждая точка передвинулась по прямой параллельной къ плоскости симметріи. Проекція точки внѣ плоскости должна упасть на діагональ

ромбовъ, черезъ который проходитъ плоскости симметріи. Такимъ образомъ, въ качествѣ основной формы рѣшεται получается параллелепипедъ съ ромбическими основаниями, въ которыхъ соседнія плоскости одинаково наклонены къ основанію. Если провести діагонали основанія и соединить ихъ точку пересѣченія съ соответственной точкой противоположной плоскости, то получается система осей, въ которой осяи пересѣкаются два раза подъ прямымъ и одинъ разъ подъ острымъ угломъ. А этимъ и характеризуется моноклиническая система.

Положимъ теперь, что имѣется и вторая плоскость симметріи. Она вызоветъ появленіе третьей, которая окажется ея зеркальнымъ изображеніемъ въ первой: зеркальное изображеніе первой плоскости во второй даетъ четвертую плоскость. Каждая новая плоскость симметріи обуславливаетъ появленіе трехъ другихъ и т. д. Такимъ образомъ, произвольно взятое положеніе двухъ плоскостей симметріи вызываетъ безконечное число новыхъ плоскостей, проходящихъ черезъ тѣ же прямыя, что невозможно. Поэтому мы должны найти такое спеціальное положеніе плоскостей симметріи, при которомъ общее число ихъ конечно, а это имѣетъ мѣсто въ томъ случаѣ, когда онѣ образуютъ уголъ, равный $\frac{180^\circ}{n}$, гдѣ n —цѣлое число.

Положимъ сперва, что $n=2$; тогда обѣ плоскости пересѣкаются подъ прямымъ угломъ. На указанныхъ выше основаніяхъ, обѣ онѣ должны быть перпендикулярны къ плоской сѣти точекъ. Ряды точекъ этой сѣти должны быть симметричны относительно обѣихъ перпендикулярныхъ плоскостей; условіе это окажется выполненнымъ тогда, если точки образуютъ ромбы, черезъ діагонали которыхъ проходятъ плоскости симметріи, а также въ томъ случаѣ, если ряды точекъ расположены перпендикулярно другъ къ другу и параллельно плоскостямъ симметріи. Такимъ образомъ, петли сѣти могутъ имѣть форму либо ромбовъ, либо прямоугольниковъ. Точки параллельной сѣти также могутъ имѣть два положенія: онѣ лежатъ либо одновременно въ обѣихъ плоскостяхъ симметріи, т. е. вертикально надъ нижними точками, либо вертикально надъ серединами діагоналей; въ томъ и другомъ случаѣ расположеніе одинаково какъ надъ разсматриваемой плоскостью, такъ и подъ нею, такъ что сама эта плоскость является вмѣстѣ съ тѣмъ и плоскостью симметріи. Все сказанное справедливо для всякой системы, имѣющей болѣе двухъ плоскостей симметріи, проходящихъ черезъ одну и ту же прямую; и потому мы можемъ вообще сказать: двѣ или болѣе плоскостей симметріи, проходящихъ черезъ одну и ту же прямую, обуславливаютъ появленіе новой плоскости симметріи, перпендикулярной къ нимъ.

Возвратимся снова къ нашимъ сѣткамъ и рѣшеткамъ. Въ томъ случаѣ, когда точки параллельной плоскости лежатъ надъ серединой діагонали, точки третьей плоскости опять лежатъ вертикально надъ точками первой, поэтому подобную систему можно разсматривать, какъ комбинацію двухъ перпендикулярныхъ рѣшетокъ, помѣщенныхъ другъ въ другъ. Во всякомъ случаѣ мы приходимъ къ тремъ взаимно-перпендикулярнымъ осямъ неравной величины; а это какъ-разъ и служитъ характеристикою ромбической системы.

Вторая плоскость симметріи можетъ быть опредѣлена условіемъ, чтобы $n=3$; въ этомъ случаѣ уголъ будетъ равенъ 60° . Здѣсь мы имѣемъ прежде всего третью плоскость наклоненную въ первой и второй подъ угломъ въ 60° ; всѣ онѣ будутъ перпендикулярны къ исходной плоскости точекъ и равнозначны между собою. Здѣсь единственно возможно расположеніе точекъ въ основной плоскости въ видѣ трехъ системъ точекъ, расположенныхъ въ ряды, параллельные плоскостямъ симметріи; точки эти образуютъ ромбы съ углами въ 60° и въ 120° . Точки параллельной плоскости опять-таки могутъ лежать либо вертикально надъ точками первой плоскости, либо вертикально надъ центрами ромбовъ; въ последнемъ случаѣ точки третьей плоскости будутъ лежать вертикально надъ точками первой. По тѣмъ же соображеніямъ, нашія были указаны при предыдущей системѣ, и здѣсь исходная плоскость является вмѣстѣ съ тѣмъ плоскостью симметріи, такъ что система образуетъ четыре плоскости симметріи; три изъ нихъ проходятъ черезъ одну прямую, образуя между собою углы въ 60° , а четвертая расположена перпендикулярно къ этой прямой. Оси опредѣляются линіями пересѣченія четырехъ плоскостей симметріи. Такимъ образомъ, мы получаемъ гексагональную систему съ тремя одинаковыми осями, лежащими въ одной плоскости и пересѣкающимися между собою подъ угломъ въ 60° , и съ четвертою осью, расположенною перпендикулярно къ предыдущимъ.

При $n=4$ вторая плоскость симметріи образуетъ съ первой уголъ въ 45° . Каждая изъ нихъ вызываетъ появленіе двухъ новыхъ плоскостей симметріи, которые перпендикулярны къ нимъ и имъ равнозначны. Такимъ образомъ, получается четыре плоскости симметріи, проходящая черезъ одну прямую; онѣ попарно взаимно-перпендикулярны и равнозначны; тогда какъ соседнія плоскости, образующія между собою уголъ въ 45° , не

равны между собою. Расположеніе точекъ плоскости можетъ быть только квадратное; точно также основная плоскость, перпендикулярная къ четыремъ плоскостямъ симметріи, будетъ также плоскостью симметріи. Положеніе точекъ параллельной плоскости опредѣляется, какъ и въ предыдущихъ случаяхъ. Система имѣетъ пять осей, четыре изъ нихъ лежатъ въ одной плоскости и попеременно равны между собой; пятая ось перпендикулярна къ четыремъ первымъ; обыкновенно въ расчетъ принимаются изъ четырехъ первыхъ осей только двѣ взаимно-перпендикулярныя и равныя, а двѣ другія рассматриваются, какъ второстепенныя оси. Система эта называется квадратной.

Если положить $n=5$ или больше, то оказывается, что подобное число плоскостей симметріи осуществить нельзя. Выше было сказано, что уголъ между двумя прямыми, проведенными къ двумъ соседнимъ точкамъ, не можетъ быть меньше 60° , между тѣмъ какъ при пяти или болѣе плоскостяхъ симметріи онъ былъ бы менше; очевидно, что такое количество плоскостей невозможно.

Остается сдѣлать одинъ шагъ, чтобы достигнуть крайней степени возможной правильности. Для этого пятую плоскость симметріи квадратной системы сдвигаетъ равной дугой другія; тогда мы получимъ три равныя взаимно-перпендикулярныя главныя плоскости симметріи и, кромя нихъ, еще шесть второстепенныхъ плоскостей; это будетъ правильная система.

Изложеніе наше не имѣетъ претензій на строгость и полноту; оно имѣетъ цѣлью лишь указать тѣ средства, которыми можно воспользоваться при развитіи подобныхъ вопросовъ. Систематическое изслѣдованіе этой задачи было выполнено главнымъ образомъ Зонке и показало, что возможное разнообразіе кристаллическихъ формъ не можетъ быть исчерпано этими способами. Полное рѣшеніе задачи, кромя простыхъ рѣшетокъ, выведенныхъ нами выше, требуетъ еще допущенія сложныхъ рѣшетокъ, состоящихъ изъ нѣсколькихъ вставленныхъ другъ въ друга простыхъ.

Далѣе, сравненіе результатовъ, полученныхъ этимъ путемъ, съ результатами чисто геометрическихъ выводовъ показало, что послѣдніе проще и проще, такъ что выводъ, не появившійся ни на какихъ допущеніяхъ, оказался не только лучшимъ въ принципѣ, но и болѣе цѣлесообразнымъ на практикѣ.

Такимъ образомъ, кристаллографія достигла въ этомъ отношеніи болѣе совершеннаго развитія, чѣмъ хлѣбъ съ ея стехіометрическими законами, которые еще идутъ себѣ объясненія въ будущемъ.

ГЛАВА ТРЕТЬЯ.

Оптическія свойства твердыхъ тѣлъ.

Аморфныя твердыя тѣла въ оптическихъ свойствахъ своихъ не отличаются отъ жидкостей. Въ нихъ свѣтовые колебанія распространяются во всѣхъ направленіяхъ одинаково и, главное, съ одинаковою скоростью.

Наоборотъ, въ кристаллахъ неоднородность направленій съ особою ясностью проявляется на свѣтовыхъ явленіяхъ. Благодаря ихъ важности и практическому значенію, въ виду примѣненія для опредѣленія принадлежности кристалла къ той или другой системѣ, оптическія свойства изучены лучше другихъ свойствъ, за исключеніемъ развѣ кристаллической формы; вмѣстѣ съ тѣмъ они представляютъ особенно наглядный примѣръ взаимныхъ соотношеній общихъ законовъ симметріи.

Кристаллы правильной системы въ оптическомъ отношеніи относятся совершенно, какъ аморфныя вещества и жидкости. Падающій лучъ свѣта въ этомъ случаѣ преломляется такъ, что остается въ плоскости паденія, проходящей черезъ направленіе падающаго луча и нормальнаго паденія, и притомъ синусы угловъ паденія и преломленія относятся, какъ скорости распространенія свѣта въ обѣихъ средахъ.

Въ кристаллахъ всѣхъ прочихъ системъ колебаніе свѣта распространяется иначе. Френель (1831) и Нейманъ (1832) показали, что въ подобныхъ кристаллахъ условія распространенія свѣтовыхъ колебаній не по всѣмъ направленіямъ одинаковы, но мѣняются въ известной закономѣрной зависимости отъ формы кристалла. Въ подобной средѣ всякое колебательное движеніе распа-

дается на два независимыя другъ отъ друга движенія, поляризованныя во взаимно-перпендикулярныхъ плоскостяхъ. Въ общемъ случаѣ всякій свѣтовой лучъ распадается на два, которые не слѣдуютъ обычнымъ законамъ преломленія. Математическія наслѣдованія колебательныхъ движеній въ подобныхъ средахъ привели къ теоретическому разъясненію цѣлаго ряда весьма замѣчательныхъ оптическихъ явленій кристалла и дали возможность предсказать новыя явленія, неизвѣстныя до тѣхъ поръ. Важнѣйшія изъ этихъ явленій слѣдующія.

Если черезъ оси наибольшей и наименьшей упругости, которыя всегда перпендикулярны другъ другу, провести плоскость, то окажется, что въ ней имѣется два направленія, въ которыхъ свѣтовые лучи распространяются съ одинаковой скоростью. По этимъ направленіямъ не наблюдается разложенія луча на два. Положеніе этихъ направленій, которыя называются оптическими осями, зависитъ отъ относительной упругости на осяхъ. Онѣ могутъ пересѣкаться подъ любыми углами, но всегда расположены симметрично относительно осей упругости, такъ что послѣднія дѣлятъ пополамъ уголъ между оптическими осями. Если ось наибольшей упругости дѣлитъ пополамъ острый уголъ между оптическими осями, то кристаллъ называется положительнымъ, въ противномъ случаѣ—отрицательнымъ.

Перпендикулярно къ обѣимъ направленіямъ наибольшей и наименьшей упругости лежитъ ось средней упругости, величина которой вполнѣ опредѣляетъ оптическія свойства кристалла. Эта средняя упругость, смотря по природѣ кристалла, можетъ имѣть всѣ величины между наибольшей и наименьшей упругостью. Въ предѣльномъ случаѣ, когда она дѣлается равной той или другой изъ этихъ двухъ упругостей, появляются новыя свойства.

Въ этомъ случаѣ обѣ оптическія оси сливаются въ одну, и направленіе ея совпадаетъ съ направленіемъ неравной оси упругости. Въмѣсто двухъ оптическихъ осей получается всего одна, а вмѣстѣ съ тѣмъ всѣ плоскости, которыя можно провести черезъ оптическую ось, становятся однородными. Тогда какъ въ разсмотрѣнномъ выше общемъ случаѣ лучъ свѣта послѣ преломленія вообще не остается въ плоскости паденія, а выходитъ изъ нея, здѣсь въ оптически одноосныхъ кристаллахъ лишь одинъ изъ лучей подчиняется этому условію; другой же слѣдуетъ обычнымъ законамъ преломленія. Первый лучъ называется необыкновеннымъ, второй—обыкновеннымъ.

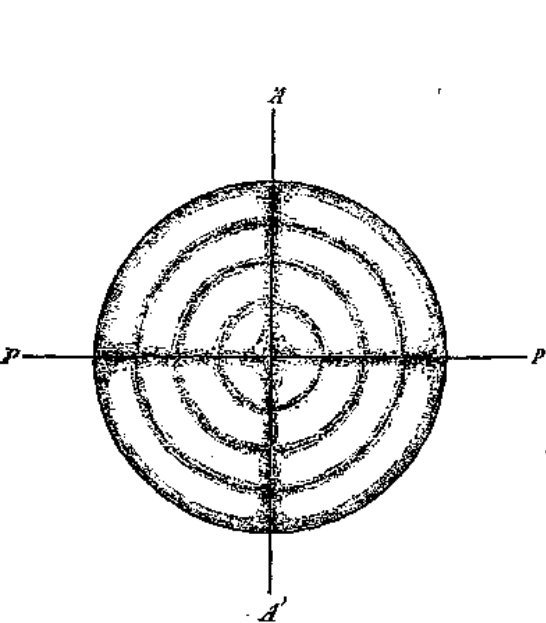
Если при этомъ упругость по третьей оси такая же, какъ и по двумъ другимъ, то колебательныя движенія распространяются во всѣ стороны въ одинаковыхъ условіяхъ, и потому въ этомъ случаѣ двойного преломленія быть не можетъ. Подобные кристаллы называются изотропными; они относятся, какъ аморфныя тѣла.

Эти три группы кристалловъ: изотропныя, оптически одноосныя и оптически двuosныя, совпадаютъ съ тремя кристаллографическими группами: съ группой правильныхъ кристалловъ, съ группой, имѣющей главную ось (три тетра-и гексагональная) и группой, не имѣющей главной оси (ромбическая, моноклиническая и триклиническая). Формы первыхъ двухъ группъ оптически изотропны, второй—одноосны и третьей—двuosны. Въ послѣдней группѣ, въ ромбической системѣ, оси упругости совпадаютъ съ кристаллографическими осями, а оптическія оси расположены по отношенію къ нимъ симметрично. Въ моноклинической системѣ двѣ оси упругости лежатъ въ плоскости симметріи или въ плоскости перпендикулярной къ оси симметріи, а третья ось перпендикулярна къ двумъ первымъ. Обѣ оптическія оси лежатъ поэтому либо въ одной изъ этихъ плоскостей, либо въ плоскости къ нимъ перпендикулярной, въ которой находится также и третья ось упругости. Наконецъ, въ триклинической системѣ не имѣется никакого опредѣленнаго соотношенія между оптическими и кристаллографическими свойствами.

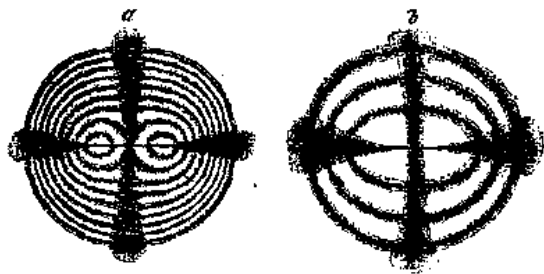
Основываясь на этихъ соотношеніяхъ, легко по оптическимъ свойствамъ кристалловъ вывести заключеніе о кристаллографической природѣ ихъ. При прохожденіи черезъ двупреломляющую пластинку лучъ свѣта, какъ нѣвѣстно,

поляризуется; поэтому если помѣстить кристаллическую пластинку въ поляризаціонный аппаратъ, напримѣръ, между турмалиновыми пластинками или Никколевыми призмами, то легко сразу рѣшить вопросъ о томъ, имѣемъ ли мы дѣло съ правильной системой, или нѣтъ. Когда плоскости поляризаціи Никколей перекрещены, черезъ приборъ свѣтъ вовсе не проходитъ; то же должно быть и въ томъ случаѣ, если въ поляризаціонный аппаратъ внести пластинку правильной системы. Если пластинка будетъ двупреломляющей, то лучъ свѣта, выходящій изъ первой призмы Никколя, при прохожденіи черезъ пластинку будетъ разложенъ на два луча; проходя черезъ вторую призму, они будутъ отчасти интерферировать между собой, такъ что получится вообще окрашенный свѣтъ. Такимъ образомъ, если пластинка, помѣщенная между перекрещенными Никколями или турмалинами, оказывается свѣтлой, то она двупреломляюща.

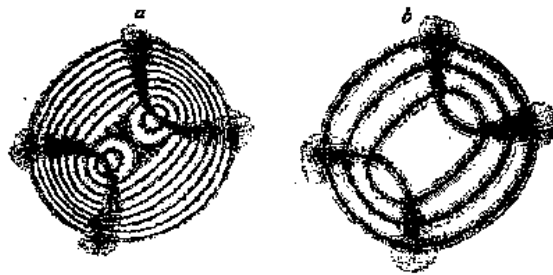
Чтобы отличить другъ отъ друга различные роды двупреломляющихъ кристалловъ, лучше всего пользоваться пластинками, вырѣзанными перпендикулярно къ одной изъ осей упругости, и разсматривать ихъ въ лучахъ сходящихся лучей. Тогда получаются окрашенные фигуры, теоріи которыхъ вполне разработана, хотя мы ее и не станемъ излагать здѣсь. Оптически одноосные кристаллы, если пластинка вырѣзана перпендику-



Фиг. 19.



Фиг. 20.



Фиг. 21.

лярно главной оси, даютъ фигуру, изображенную на рис. 19, и состоящую изъ цветныхъ колецъ, пересекаемыхъ чернымъ крестомъ. Оптически двуосные кристаллы даютъ фигуры, изображенные на рис. 20 и 21; двумя взаимно-перпендикулярными діаметрами оныхъ могутъ быть разбиты на четыре равные квадрата. Въ ромбическихъ кристаллахъ кольца всѣхъ четырехъ квадратовъ окрашены; однообразно; въ моноклинической системѣ окраска колецъ обнаруживаетъ известную симметрію по отношенію къ одному изъ діаметровъ. Наконецъ, въ пластинкахъ триклиническихъ кристалловъ не замѣчается симметріи ни по одному изъ діаметровъ.

Изъ этихъ общихъ законовъ имѣются отдѣльные исключенія, особенно въ правильной системѣ, кристаллы которой часто обнаруживаютъ двойное преломленіе. Объясненіе этому нужно искать въ двухъ различныхъ направленіяхъ. Съ одной стороны, можно показать, что во многихъ случаяхъ въ кристаллахъ замѣчается внутреннее натяженіе, въ силу котораго они дѣлаются двупреломляющими совершенно такъ же, какъ аморфныя тѣла, подвергнутыя одностороннему

растяженію. Съ другой стороны, правильная форма кристалла иногда бываетъ лишь мнимой, а на самомъ дѣлѣ оказывается, что кристаллъ составленъ изъ двусосныхъ двойниковъ такимъ образомъ, что внѣшній видъ его напоминаетъ кристаллъ правильной системы.

Весьма интересное соотношеніе между кристаллической формой и способностью вращать плоскость поляризаціи свѣта было открыто Гершелемъ (1835). Кварцъ кристаллизуется въ гексагональныхъ призмахъ съ шестигранной пирамидальной верхушкой. На углахъ часто замѣчаются добавочныя плоскости, расположенныя лишь съ одной стороны, и притомъ, то съ правой, то съ лѣвой. Въ полномъ соотвѣтствіи съ положеніемъ этихъ правыхъ и лѣвыхъ добавочныхъ плоскостей находится способность кварца вращать вправо или влѣво плоскость поляризаціи луча, идущаго вдоль оптической оси. Такимъ образомъ, оптическія свойства кварца могутъ быть обнаружены по внѣшнему виду кристалловъ.

Эта способность вращать плоскость поляризаціи у кварца непосредственно связана съ кристаллической формой: въ расплавленномъ состояніи кварцъ не вращаетъ плоскости поляризаціи. Другіе кристаллы, вращающіе плоскость поляризаціи, точно также имѣютъ подобныя же несимметрическія плоскости. Если онѣ не ясно замѣтны, то въ своеобразныхъ особенностяхъ кристалла можно убѣдиться съ помощью фигуръ вытравленія; при этомъ получаютъ рѣзко обозначенныя микроскопическія фигуры, которыя въ обыкновенныхъ кристаллахъ имѣютъ симметричную форму, тогда какъ кристаллы, обладающіе описываемымъ нами свойствомъ, даютъ фигуры праваго или лѣваго характера, сообразно съ наблюдаемыми въ кристаллѣ оптическими явленіями.

Итакъ, причина вращенія плоскости поляризаціи связана въ кристаллахъ съ симметрией твердой формы, такъ какъ съ потерей кристаллическаго характера при плавленіи и раствореніи исчезаетъ и вращательная способность. Раньше мы познакомились съ веществами, оптически дѣятельными въ аморфномъ состояніи. При кристаллизаціи вещества эти точно также во всѣхъ безъ исключенія случаяхъ обладаютъ асимметрическимъ строеніемъ, что можетъ быть обнаружено, въ случаѣ надобности, фигурами вытравленія. При исчезновеніи оптической дѣятельности, напримѣръ, при переходѣ винной кислоты въ виноградную, исчезаетъ вмѣстѣ съ тѣмъ и асимметрия кристаллической формы.

Что касается соотношенія этого явленія съ общими явленіями симметріи, то мы можемъ задать себѣ вопросъ, какіе элементы симметріи связаны съ оптическимъ вращеніемъ? Явленіе это, какъ извѣстно, зависитъ отъ того, что по направленію движенія луча распространяется два свѣтовыхъ колебательныхъ движенія, поляризованныхъ по кругу въ противоположныхъ другъ другу направленіяхъ, при чемъ одно изъ нихъ распространяется быстрѣе другого. Симметрия этого явленія выражается, такимъ образомъ, въ видѣ винтовой линіи, направленной либо вправо, либо влѣво. Подобная система не имѣетъ ни центра симметріи, ни плоскости симметріи, но обладаетъ осью симметріи. Описываемое явленіе возможно только въ кристаллахъ, которые удовлетворяютъ этимъ условіямъ. По внѣшнему виду подобныя кристаллы характеризуются тѣмъ, что они энантиморфны, т. е. встрѣчаются въ двухъ различныхъ формахъ, составленныхъ изъ одинаковыхъ элементовъ; формы эти не могутъ быть наложены другъ на друга и относятся одна къ другой, какъ предметъ къ своему зеркальному изображенію. Правая и лѣвая рука представляютъ примѣръ подобной энантиморфной пары.

Если пересмотрѣть съ этой точки зрѣнія всѣ 32 класса кристалловъ, то образованіе подобныхъ энантиморфныхъ формъ окажется возможнымъ въ классахъ 10, 12, 16, 18, 28, 24, 28, принадлежащихъ къ правильнымъ и однооснымъ кристалламъ. Энантиморфныя кристаллы возможны также и въ трехосныхъ формахъ, но здѣсь, благодаря двойному преломленію, отношенія настолько усложняются, что явленіе вращенія плоскости поляризаціи нѣ удается наблюдать на опытѣ.

Теорія согласуется съ опытомъ въ томъ отношеніи, что кристаллы, въ которыхъ обнаружено вращеніе, все принадлежатъ къ одной изъ приведенныхъ группъ. Однако нельзя сказать, чтобы для всехъ классовъ, въ которыхъ слѣдуетъ ожидать вращенія, найдены соответственные примѣры.

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ.

Плавленіе и затвердѣваніе.

Выше было уже указано, что аморфное твердое состояніе представляетъ непосредственное продолженіе жидкаго. Внезапныхъ скачковъ здѣсь не замѣчается; притомъ аморфныя тѣла не имѣютъ опредѣленной точки плавленія. Въ этомъ отношеніи переходъ этотъ можно сравнить съ переходомъ газа въ жидкость подъ давленіемъ, больше критическаго. Наоборотъ, переходъ жидкаго состоянія въ кристаллическое совершается внезапно и происходитъ при исполнѣи опредѣленной температурѣ, при которой оба состоянія могутъ существовать рядомъ другъ съ другомъ; внѣ этой температуры постояннымъ является лишь одно изъ этихъ состояній. Этотъ переходъ можно сравнить съ переходомъ пара въ жидкое состояніе подъ давленіемъ ниже критическаго, и сходство это простирается довольно далеко.

Причины этого сходства лежатъ въ томъ, что въ обоихъ случаяхъ мы имѣемъ дѣло съ равновѣсіемъ двухъ фазъ, которое, согласно общему закону, не зависитъ отъ относительнаго количества веществъ. Мало того, для каждого давленія существуетъ вполне опредѣленная температура, при которой обѣ фазы могутъ существовать одновременно; при великой другой температурѣ одна изъ фазъ исчезаетъ.

Превращеніе одной фазы въ другую сопровождается, какъ всегда, измѣненіемъ энергій. Какъ и при испареніи, при превращеніи твердаго тѣла въ жидкое наблюдается тотъ же законъ, именно: переходъ твердаго состоянія въ жидкое сопровождается поглощеніемъ тепла, или вообще энергій. Количество этой теплоты—въ данномъ случаѣ теплоты плавленія—зависитъ отъ природы вещества. Касательно этой величины пока не найдено никакихъ болѣе или менѣе общихъ законовъ стехіометрическаго характера.

Одновременно съ поглощеніемъ тепла при плавленіи наблюдается измѣненіе объема. И здѣсь нельзя привести никакихъ общихъ законовъ, такъ какъ не только величина этого измѣненія, но и знакъ его мѣняются при переходѣ отъ одного вещества къ другому.

Въ большинствѣ случаевъ объемъ веществъ при плавленіи увеличивается, но есть и такія вещества, въ которыхъ наблюдается обратное. Наиболѣе извѣстный и важный примѣръ этого рода представляетъ вода, которая при плавленіи уменьшаетъ объемъ почти на десять процентовъ.

Плавленіе отличается отъ испаренія тѣмъ, что давленіе здѣсь оказываетъ ничтожное вліяніе на температуру равновѣсія. Вліяніе это такъ мало, что въ началѣ его вовсе не принимали во вниманіе. Теоретически оно было установлено Томсономъ (1849) и независимо отъ него опредѣлено экспериментальнымъ путемъ Буизеномъ (1850).

Теорія разсматриваемаго явленія представляетъ точную копію съ изложенной нами ранѣе теоріи взаимной связи между давленіемъ, температурой и теплотой превращенія въ процессѣ испаренія. Приведенныя тамъ соображенія можно цѣликомъ примѣнить къ этому случаю, стоить только на мѣсто жидкости поставить твердое тѣло, а на мѣсто пара—жидкость. Въ уравненіи $\frac{dp}{dT} = \frac{W}{T\alpha}$, T , какъ и раньше, означаетъ абсолютную температуру, p —давленіе, α dT и

Δp —измѣненія этихъ величинъ при нарушеніи равновѣсія. W въ данномъ случаѣ будетъ теплота плавленія, а v —измѣненіе объема при плавленіи.

Отсюда прежде всего можно заключить, что вліяніе давленія на температуру плавленія должно быть въ дѣйствительности ничтожнымъ. Измѣненіе объема при испареніи было громадно, тогда какъ при плавленіи объемъ измѣняется весьма мало; правда и теплота плавленія также меньше теплоты испаренія, однако далеко не въ такой степени. Далѣе, существеннымъ различіемъ обоихъ процессовъ служитъ то, что при испареніи наблюдается лишь увеличеніе объема, тогда какъ при плавленіи бываетъ и увеличеніе, и уменьшеніе. Слѣдствіемъ этого является то, что при увеличеніи давленія точка плавленія не всегда повышается: она при этомъ можетъ также и падать. Здѣсь дѣло исключительно въ знакѣ измѣненія объема v , такъ какъ другія величины въ правой части уравненія— W и T —всегда положительны.

Поэтому-то при таяніи льда, которое совершается съ уменьшеніемъ объема, наблюдается пониженіе точки плавленія съ увеличеніемъ давленія, тогда какъ въ другихъ веществахъ, объемъ которыхъ при плавленіи увеличивается, точка плавленія съ давленіемъ повышается.

Для проверки теоріи вставимъ въ формулу вмѣсто буквъ соответственныя величины. Молекулярный объемъ воды при $0^\circ=18,02$, а льда $19,66$, откуда $v=-1,66$. Теплота плавленія равна 80 cal. для одного грамма, т.е. $6,03J = 6,03 \times 10^{10}$ эрговъ на каждую граммъ-молекулу; наконецъ, $T=273$. Если dT положить равнымъ -1 , то вопросъ сводится къ опредѣленію давленія, которое производитъ пониженіе точки плавленія воды на одинъ градусъ. Формула даетъ $\Delta p=138 \times 10^6$; раздѣливъ это выраженіе на $1,013 \times 10^6$, получаемъ 136 атмосферъ. Наоборотъ, при увеличеніи давленія на одну атмосферу точка плавленія льда понижается на $0,0074^\circ$.

Если къ двумъ фазамъ, твердой и жидкой, прибавится третья, то получится система, которая можетъ существовать лишь при опредѣленной температурѣ и опредѣленномъ давленіи. Подобное состояніе наблюдается въ томъ случаѣ, когда ледъ и вода существуютъ рядомъ съ водянымъ паромъ.

Упругость пара воды при 0° равна $4,57$ миллиметрамъ ртутнаго столба. Только при этомъ значеніи давленія и температуры могутъ одновременно существовать рядомъ другъ съ другомъ ледъ, вода и паръ.

Подобная тройная точка имѣется для каждаго вещества, способнаго существовать въ трехъ агрегатныхъ состояніяхъ. Но это не единственно возможный случай; одновременное существованіе двухъ аллотропическихъ формъ на ряду съ жидкостью или паромъ даетъ такую же тройную точку, обладающую тѣмъ же свойствомъ неизмѣнности.

Можно задать себѣ вопросъ, не должна ли упругость пара льда и воды при этой температурѣ быть одинаковой. На это можно отвѣтить утвердительно.

Если бы дѣло обстояло иначе, то можно было бы устроить регрессивный mobile второго рода (стр. 89), а такъ какъ это вообще невозможно, то очевидно, что обѣ упругости не могутъ быть различны. Если бы упругость пара льда при той температурѣ, при которой вода и ледъ находятся въ равновѣсіи, была меньше упругости паровъ воды, то пользуясь этой разницей упругостей, можно было бы привести въ движеніе машину, въ которой вода испарялась бы и получалась бы ледъ одинаковой съ ней температуры. Но ледъ можно было бы снова расплавить при той же температурѣ и такимъ образомъ осуществить круговой процессъ, въ которомъ теплота переходила бы въ работу при постоянной температурѣ. Такая машина являлась бы регрессивным mobile второго рода. Къ подобному же заключенію придемъ, рассматривая случай обратный предыдущему, и потому необходимо признать, что упругости паровъ льда и воды должны быть одинаковы.

Выводъ этотъ можно сформулировать вкратцѣ такъ: разъ система находится въ равновѣсїи въ одномъ какомъ-нибудь положенїи, она должна быть въ равновѣсїи и во всѣхъ прочихъ положенїяхъ. Если ледъ и вода находятся въ равновѣсїи при непосредственномъ соприкосновенїи, то они будутъ въ равновѣсїи и въ томъ случаѣ, если мы включимъ ихъ въ какой-нибудь процессъ, при которомъ въ тѣхъ же условїяхъ вода можетъ быть превращена въ ледъ, а ледъ въ воду; это справедливо и для перехода воды въ ледъ при посредствѣ парообразнаго состоянїя. Въ этой возможности на основанїи свойствъ системы въ извѣстномъ положенїи выводить заключенїя о свойствахъ ея въ другихъ положенїяхъ заключается гродмедное значенїе второго начала.

Далѣе мы можемъ поставить вопросъ, не можетъ ли подобное равенство давленїя существовать и при другихъ температурахъ? Вопросъ этотъ, очевидно, имѣеть смыслъ лишь тогда, если ледъ и вода могутъ быть получены одновременно не только при 0°, но и при другой температурѣ. Опытъ показываетъ, что вообще возможно получить воду при температурахъ ниже 0° въ состоянїи такъ называемаго переохлажденїя. Ледъ выше 0° до сихъ поръ не удалось наблюдать. Однако по аналогїи можно думать, что въ этомъ нѣтъ ничего невозможнаго. Каковы же должны быть свойства системъ въ подобныхъ состоянїяхъ?

Еще въ прошломъ столѣтїи Фаренгейтъ (1724) наблюдалъ, что вода, запаянная въ стеклянный шарикъ, можетъ быть охлаждена ниже точки замерзанїя. Явленїе это было признано общимъ свойствомъ жидкихъ тѣлъ. Всякая жидкость можетъ быть охлаждена, если только предохранить ее отъ соприкосновенїя съ твердой фазой, ниже своей точки замерзанїя и можетъ быть сохраняема въ такомъ видѣ произвольно долгое время. Если температуру понижать все ниже и ниже, то наконецъ наступаетъ такой моментъ, когда жидкость затываетъ и безъ участїя твердой фазы.

Такимъ образомъ, здѣсь наблюдается полное сходство со свойствами перегрѣтаго пара. Для большей наглядности и въ этомъ случаѣ можно предположить существованїе для состоянїя переохлажденїя особой колуустойчивой области, въ которой превращенїе одной фазы въ другую происходитъ лишь при дѣйствїи „затравки“. При дальнѣйшемъ переохлажденїи начинается неустойчивая область, въ которой превращенїе происходитъ само собою безъ всякой затравки. Границу этихъ двухъ областей наблюдать на опытѣ чрезвычайно трудно, такъ какъ съ обѣихъ сторонъ дѣйствуютъ едва замѣтныя разницы давленїя и температуры, измѣрить которыя невозможно никакими инструментами. Къ тому же извѣстное влїянїе оказываютъ также и другїя твердыя тѣла, находящїяся въ соприкосновенїи съ жидкостью.

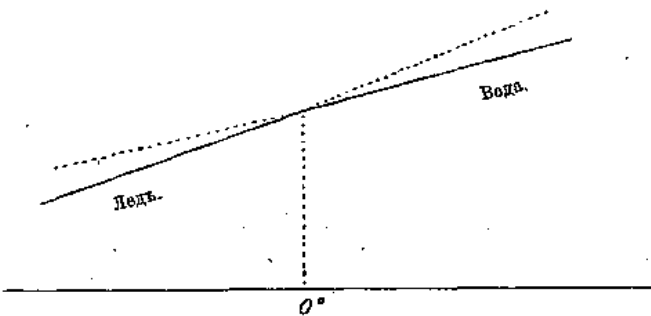
Затвердѣванїе переохлажденной жидкости при соприкосновенїи съ кристалломъ зависитъ исключительно отъ дѣйствїя послѣдняго. Если въ расплавленный и охлажденный до комнатной температуры сѣрноватисто-кислый натръ опустить стеклянную палочку, покрытую кристалликами этой соли, на ней тотчасъ же начинается развѣтыванїе друзъ кристалловъ. Если палочку вынуть изъ жидкости такъ, чтобы въ ней не осталось ни одного кристаллика, — она перестаетъ кристаллизоваться и сохраняетъ жидкое состоянїе. Такимъ образомъ, переохлажденное состоянїе жидкостей нельзя назвать, какъ это часто дѣлають, неустойчивымъ; оно становится неустойчивымъ лишь въ соприкосновенїи съ твердой фазой.

Что касается свойствъ жидкостей въ области переохлажденныхъ состоянїй, то свойства эти представляютъ непрерывное продолженїе обычныхъ свойствъ жидкостей. Ни одно изъ нихъ не испытываетъ внезапныхъ скачковъ. Поэтому состоянїе переохлажденїя нельзя считать обособленной разностью жидкаго состоянїя: оно служитъ лишь выраженїемъ извѣстныхъ соотношенїй между жидкой и твердой фазой.

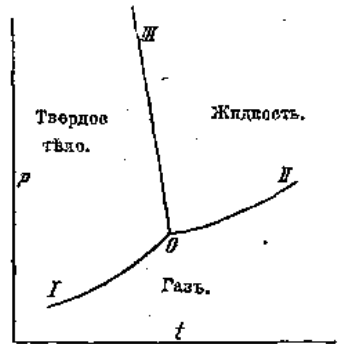
Упругость пара жидкости, какъ функція температуры, выражается строго непрерывной кривой, ходъ которой не испытываетъ никакихъ измѣненїй въ точкѣ замерзанїя. Подобную же непрерывность можно ожидать и въ линїи упругости паровъ твердаго состоянїя. Далѣе, обѣ эти кривыя имѣють общую

точку при температурѣ плавленія; отсюда можно заключить, что обѣ кривыя либо совпадаютъ на всемъ своемъ протяженіи, либо представляютъ двѣ совершенно различныя линіи, пересѣкающіяся въ этой точкѣ.

Первое изъ этихъ положеній принималось раньше за правильное на основаніи нѣкоторыхъ ошибочныхъ опытовъ. Однако истиннымъ оказалось второе положеніе какъ съ теоретической, такъ и съ экспериментальной стороны. Справедливость этого можетъ быть доказана на основаніи формулы $\frac{dp}{dT} = \frac{W}{T\alpha}$. Для случая испаренія воды— W означаетъ теплоту, потребляемую при переходѣ воды въ паръ. Если въ паръ долженъ быть превращенъ ледъ, то процессъ этотъ можно расположить такъ, чтобы сперва ледъ расплавить въ воду, а затѣмъ послѣднюю превратить въ паръ. Теплота, потребная для этого, должна быть равна по величинѣ теплотѣ, потребляемой при непосредственномъ превращеніи льда въ паръ, такъ какъ въ противномъ случаѣ получалось бы образованіе энергіи изъ ничего, что противно первому началу. Далѣе, такъ какъ при точкѣ плавленія обѣ упругости и температуры одинаковы, то различными могутъ быть только теплоты испаренія— W , которые опредѣляютъ наклоненіе линіи упругости пара (стр. 92). При этомъ, такъ какъ теплота испаренія льда



Фиг. 22.



Фиг. 23.

(на одну шестую часть) больше, чѣмъ теплота испаренія воды, то и $\frac{dp}{dT}$ должно быть больше на столько же; слѣдовательно, кривая упругости пара льда поднимается кверху круче, чѣмъ соответственная кривая для воды въ жидкомъ состояніи (фиг. 22).

Чтобы найти числовую величину этой разницы, вставимъ въ формулу соответственныя величины. При 0° упругость пара воды и льда равна всего лишь 4,57 миллим., поэтому можно принять, что пары воды въ этомъ случаѣ будутъ слѣдовать газовымъ законамъ. Такимъ образомъ, наше уравненіе приметъ видъ $\frac{dp}{dT} = \frac{pW}{RT^2}$. Какъ для воды, такъ и для льда форма уравненія будетъ одинакова за исключеніемъ лишь того, что во второмъ случаѣ вмѣсто W слѣдуетъ поставить $W+S$, гдѣ S —теплота плавленія. Если оба уравненія $\frac{dp}{dT} = \frac{pW}{RT^2}$ и $\frac{dp'}{dT} = \frac{p(W+S)}{RT^2}$ вычтемъ одно изъ другаго, то въ лѣвой части уравненія получимъ разницу упругостей паровъ воды и льда для одинаковой температуры (если только T и dT принять въ обоихъ случаяхъ одинаковыми). Положимъ, что $dT=1$; въ такомъ случаѣ мы получимъ разность упругостей при одномъ градусѣ ниже нуля: $dp-dp_1 = \frac{pS}{RT^2}$. Здѣсь $p=4,57$ миллиграммъ, $T=273$, $S=6,07 \times 10^{10}$, $R=8,31 \times 10^7$. Слѣдовательно, $dp-dp_1=0,044$ миллиграммъ. Разница столь незначительная, что можетъ ускользнуть отъ вниманія самаго опытнаго экспериментатора. Тѣмъ не менѣе здѣсь, какъ и въ нѣкоторыхъ другихъ случаяхъ, опытъ подтвердилъ справедливость предсказаній теоріи. Разницу упругостей удалось доказать экспериментальнымъ путемъ, при чемъ опытъ и теорія дали весьма удовлетворительное согласіе въ числовомъ отношеніи.

Состояніе равновѣсія воды въ трехъ ея формахъ, въ видѣ льда, воды и пара, можетъ быть представлено на одномъ и томъ же чертежѣ, если нанести на него величины упругости паровъ и соответственные имъ температуры. Такимъ образомъ получается линія упругости пара воды II и линія упругости пара льда I, которыя пересекаются между собою при 0° (точнѣе при + 0,0075°). Такъ какъ въ этой точкѣ ледъ, вода и паръ могутъ существовать одновременно, то линія, изображающая измѣненіе точки плавленія съ давленіемъ, т.-е. кривая равновѣсія вода — ледъ, должна проходить черезъ эту же точку. Но температура здѣсь мѣняется съ давленіемъ весьма мало, и потому линія эта будетъ подниматься кверху почти вертикально, какъ это видно на чертежѣ III. Для воды, которая расширяется при замерзаніи, линія эта нѣсколько наклонена вправо; для другихъ веществъ она наклонена влево. Всѣ три линіи дѣлятъ поле на три области, изъ которыхъ каждая соответствуетъ одной изъ трехъ формъ: пару, водѣ или льду. Сами линіи характеризуютъ давленіе и температуру, при которыхъ могутъ существовать одновременно обѣ граничащія между собою фазы, а точка пересѣченія этихъ линій представляетъ единственную точку, въ которой возможно одновременное существованіе всѣхъ трехъ фазъ.

Сказанное справедливо только для вполне устойчивыхъ состояній; полустойчивыя состоянія захватываютъ границы сосѣднихъ областей.

ГЛАВА ПЯТАЯ.

Изоморфизмъ и полиморфизмъ.

Въ началѣ XIX-го столѣтія Гаюн установилъ, какъ аксіому, слѣдующія два положенія: всякому веществу свойственна только одна опредѣленная кристаллическая форма, такъ что различныя вещества должны обладать различными формами (кромѣ правильной системы, гдѣ это невозможно).

Опытъ показалъ, что обѣ эти положенія невѣрны. Клапротъ (1798) нашелъ, что известковый шпатъ и арагонитъ при одинаковомъ химическомъ составѣ имѣютъ различную форму; послѣдующая провѣрка этого факта только подтвердила его справедливость. Съ другой стороны, найдены были вещества, какъ квасцы, красная серебряная руда, смѣшанные купоросы, которыя, имѣя совершенно различный составъ, обладали одинаковой кристаллической формой. Для объясненія этого факта пробовали было указывать на то, что названные кристаллы содержатъ постороннія вещества въ видѣ примѣсей, однако возраженіе это опровергалось тѣмъ, что многіе изъ этихъ кристалловъ обладали полной однородностью и прозрачностью.

Противорѣчія эти были разъяснены Митчерлихомъ (1820). Исследуя соли фосфорной и мышьяковой кислотъ, онъ нашелъ, что соли эти имѣютъ одинаковую кристаллическую форму въ томъ случаѣ, если составъ ихъ одинаковъ, т.-е. если ихъ составныя части однѣ и тѣ же за исключеніемъ, конечно, того, что одна соль заключаетъ фосфоръ, а другая мышьякъ. Подобное соотношеніе было найдено и во многихъ другихъ веществахъ, такъ что вообще можно было сказать, что вещества, химически однородныя по составу своему, обладаютъ одинаковой кристаллической формой.

Только въ одномъ случаѣ, именно, въ соляхъ $NaH_2PO_4 + H_2O$ и $NaH_2AsO_4 + H_2O$, не удавалось найти соответствія въ формахъ. Однако случайно удалось получить и фосфорную соль въ кристаллахъ, которые, уклоняясь отъ обыкновенной формы, оказались сходными съ кристаллами мышьяковой соли. Такимъ образомъ, опять-таки было доказано, что одинаковыя вещества могутъ кристаллизоваться въ различныхъ формахъ, и Митчерлихъ высказалъ предположеніе, что это вообще возможно для всѣхъ тѣлъ.

Тотъ фактъ, что химически сходныя вещества кристаллизуются въ одинаковыхъ формахъ, Митчерлихъ назвалъ изоморфизмомъ. Изоморфными прежде всего называются такія тѣла, которыя аналогичны по своему составу, напр., соли $Na_2HPO_4 + 12H_2O$ и $Na_2HAsO_4 + 12H_2O$, но такъ какъ очень многія аналогичныя соединенія фосфора и мышьяка изоморфны между собой, то обыкновенно называютъ изоморфными и самыя элементы эти, такъ что названіе это придаютъ не только веществамъ однороднаго состава, но также и такимъ веществамъ, которыя, соединяясь съ однимъ и тѣмъ же тѣломъ, образуютъ однородныя по составу соединенія.

Сходство угловъ въ изоморфныхъ веществахъ (кроме правильной системы) не полное; строго говоря, названіе изоморфизмъ слѣдовало бы замѣнить гомеоморфизмъ. Уклоненія бываютъ болѣе или менѣе значительныя и иногда простираются до нѣсколькихъ градусовъ.

Болѣе надежнымъ критеріемъ, чѣмъ совпаденіе угловъ, можетъ служить способность изоморфныхъ веществъ давать смѣшанныя кристаллы. Въ подобныхъ кристаллахъ изоморфныя составныя части, замѣщающія другъ-друга, содержатся не въ стехиометрическихъ отношеніяхъ, а въ количествахъ, неопредѣленно мѣняющихся въ зависимости отъ условій образованія кристалла. Только сумма изоморфныхъ элементовъ въ точности эквивалентна количеству, соответствующему формулѣ простого соединенія, такъ что изоморфные элементы замѣщаютъ другъ-друга въ отношеніяхъ, соответствующихъ ихъ эквивалентнымъ вѣсамъ.

Свойства подобныхъ смѣшанныхъ кристалловъ вообще могутъ быть найдены по правилу смѣшенія изъ свойствъ составныхъ частей. Это доказано относительно коэффициента преломленія, удѣльнаго вѣса и угловъ. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ, впрочемъ, оказались уклоненія отъ этого правила, пока еще не разъясненныя.

Изоморфизмъ вызвалъ цѣлый рядъ теоретическихъ спекуляцій касательно формы мельчайшихъ частицъ и т. п. Однако онѣ не привели къ какимъ-нибудь положительнымъ результатамъ. Но съ другой стороны изоморфизмъ оказался весьма полезнымъ для обнаруженія и доказательства соотношеній химической аналогіи, о чемъ будетъ изложено подробнѣе ниже. Замѣтимъ, что въ прежнее время критеріемъ изоморфизма пользовались не всегда съ достаточной осмотрительностью, такъ что изоморфными считались многія вещества, въ которыхъ наблюдалось лишь нѣкоторое сходство угловъ, что часто бываетъ чисто случайнымъ явленіемъ.

Элементы, которые либо изоморфны сами по себѣ, либо образуютъ изоморфныя соединенія, принадлежатъ обыкновенно къ химически сходнымъ группамъ, какъ онѣ представлены большей частью въ періодической системѣ (стр. 32). Дѣйствительно, группы сходственныхъ элементовъ, составленныя чисто эмпирическимъ путемъ, почти всегда совпадаютъ съ группами этой системы, такъ что при первомъ взглядѣ на таблицу (стр. 32) можно опредѣлить, какіе элементы изоморфны.

При этомъ однако необходимо принять во вниманіе слѣдующее обстоятельство. Элементы съ низкимъ атомнымъ вѣсомъ въ общемъ не образуютъ изоморфныхъ группъ, такъ что начальные члены рядовъ, до фтора включительно, оказываются въ этомъ отношеніи какъ бы изолированными. Изоморфныя группы начинаются съ натрія, и притомъ такимъ образомъ, что изоморфными элементами оказываются поочередно элементы парныхъ и непарныхъ группъ.

На ряду съ этими простыми отношеніями существуютъ и другія, въ которыхъ отсутствіе правильности находить себѣ объясненіе, быть можетъ, въ несовершенствѣ періодической системы. Такъ, свинецъ изоморфенъ съ группою Са, Sr, Ва, тогда какъ кадмій имѣетъ весьма мало сходства съ цинкомъ и магніемъ. Металлы желѣзной группы, лежащіе вне системы, а также мѣдь примы-

каютъ въ двухатомныхъ соединеніяхъ къ магнію и цинку, а въ трехатомныхъ, поскольку они ихъ образуютъ, къ алюминію и т. д. Вообще, многіе элементы, какъ извѣстно, обладаютъ различной атомностью; этимъ опредѣляется принадлежность ихъ къ нѣсколькимъ изоморфнымъ группамъ, что въ значительной степени затрудняетъ систематику. Такъ, марганецъ въ двухатомныхъ соединеніяхъ изоморфенъ съ магніемъ, а въ трехатомныхъ съ алюминіемъ. Соли марганцовистой кислоты примыкаютъ къ солямъ сѣрной и сернистой, а соли марганцовой—къ солямъ хлорной, тогда какъ перекись марганца изоморфна съ аналогичными соединеніями титана, циркона, олова и т. д. Такимъ образомъ, элементъ этотъ входитъ по крайней мѣрѣ въ составъ пяти различныхъ изоморфныхъ группъ.

Къ изоморфизму примыкаетъ мерзотропія, въ которую впервые обратилъ вниманіе Гротъ (1870). Извѣстно немало соединеній особенно въ органической химіи, которыя могутъ быть получены замѣною рѣдкаго или нѣсколькихъ атомовъ водорода другими элементами или радикалами. Уже раньше предполагали, что подобныя соединенія должны обладать извѣстнымъ сходствомъ внѣшняго вида. Гротъ показалъ, что сходство это выражается часто въ томъ, что отношеніе осей мѣняется только въ одномъ направленіи. Такъ, бензолъ и его окси- и нитро-производныя въ ромбической системѣ; въ нихъ отношеніе двухъ осей остается довольно постояннымъ, тогда какъ третья ось рѣзко мѣняется. Подобныя же факты неоднократно наблюдались и въ другихъ рядахъ веществъ. Часто замѣненіе обуславливаетъ переходъ въ другую кристаллическую систему, напримеръ, изъ ромбической въ моноклиническую. Но и тогда сохраняются общія очертанія кристалла и близкое соответствіе аналогичныхъ угловъ.

Ясному пониманію явленія изоморфизма немало препятствуетъ то, что многія вещества, какъ было упомянуто выше, обладаютъ способностью кристаллизоваться въ нѣсколькихъ различныхъ формахъ. Явленіе это называется полиморфизмомъ или аллотропіей. Полиморфизмъ встрѣчается гораздо чаще, чѣмъ допускали это прежде. Кристаллографическое изслѣдованіе органическихъ веществъ, особенно съ помощью микроскопа, показало, что почти каждое вещество при соответственномъ измѣненіи условій можетъ быть получено въ двухъ или нѣсколькихъ различныхъ формахъ.

Этотъ фактъ приводитъ насъ къ заключенію, что между составомъ вещества и кристаллической формой его не существуетъ той тѣсной связи, которую неоднократно предполагали раньше, и что знаніе химическаго состава вещества далеко еще не даетъ возможности судить о его кристаллической формѣ.

Что касается законовъ, которымъ подчиняются взаимныя превращенія полиморфныхъ разновидностей, то мы должны замѣтить, что переходъ одной формы въ другую совершенно аналогиченъ переходу одного агрегатнаго состоянія въ другое. Главную роль играетъ здѣсь температура перехода. Уже Митчеллихъ, который открылъ эти соотношенія для сѣры, установилъ, что изъ двухъ формъ этого элемента, ромбической и моноклинической, первая устойчива при температурахъ ниже 100°, вторая—при болѣе высокихъ температурахъ, и подобно тому, какъ ледъ плавится при 0°, такъ ромбическая сѣра переходитъ выше 100° въ моноклиническую; какъ вода замерзаетъ ниже 0°, такъ моноклиническая сѣра переходитъ ниже 100° въ ромбическую. Такимъ образомъ, для каждаго изъ этихъ состояній существуетъ устойчивая область, и обѣ онѣ раздѣлены между собой температурой перехода (Uebergangstemperatur), при которой обѣ формы могутъ существовать одновременно (на ряду съ парами сѣры).

Точно также здѣсь наблюдаются и другія черты, свойственныя измѣненію агрегатнаго состоянія. Таковы явленія переохлажденія, которыя наблюдаются здѣсь весьма легко и притомъ въ обоихъ направленіяхъ. Если ромбическую сѣру нагрѣть выше 100°, то она не превращается мгновенно въ моноклиническую, но остается болѣе или менѣе долгое время въ прежнемъ состояніи, смотря по величинѣ перегрѣва. Это простирается до того, что при быстрой работѣ

удается опредѣлить точку плавленія ромбической сѣры прежде, чѣмъ она успѣетъ перейти въ моноклиническую; точка эта лежитъ при 115° , тогда какъ моноклиническая сѣра плавится при 120° . Наблюдаемое здѣсь отношеніе, именно, тотъ фактъ, что неустойчивая форма плавится ниже устойчивой, носить, повидимому, общій характеръ.

Съ другой стороны, моноклиническая сѣра довольно долго остается устойчивой при низкой температурѣ. Превращеніе ея въ ромбическую характеризуется помутнѣніемъ до тѣхъ поръ прозрачной массы, при чемъ помутнѣніе это распространяется отъ опредѣленныхъ точекъ; это служитъ доказательствомъ того, что образованіе помутнѣнія вызывается соприкосновеніемъ съ „затравкой“ устойчивой формы. Нужно ли здѣсь отличать полуустойчивую область отъ неустойчивой, какъ этого можно ожидать по аналогіи, вопросъ этотъ еще не изученъ подробно, хотя здѣсь нѣтъ ничего невозможнаго.

Точно также разница упругости паровъ, которая наблюдается въ твердой и жидкой фазѣ вещества вѣдъ точки плавленія, обнаруживается и здѣсь, при чемъ упругость устойчивой формы меньше упругости неустойчивой. Въ точкѣ обращенія (*Umwandlungspunkt*) обѣ упругости одинаковы, такъ какъ здѣсь пересѣкаются кривыя упругости.

Взаимное превращеніе формъ въ точкѣ обращенія подчиняется закону, по которому при повышеніи температуры наступаетъ превращеніе, происходящее съ поглощеніемъ тепла, т. е. совершенно то же, что мы видѣли при измѣненіи агрегатнаго состоянія. Здѣсь мы имѣемъ дѣло съ частнымъ случаемъ общаго закона, по которому нарушеніе равновѣсія въ силу какихъ-нибудь внѣшнихъ вoadѣйствій вызываетъ появленіе процесса, оказывающаго сопротивленіе внѣшнимъ вoadѣйствіямъ. Такъ, нагрѣваніе пораждаетъ реакціи, которыя всегда связаны съ поглощеніемъ тепла; увеличеніе давленія вызываетъ реакціи, при которыхъ объемъ уменьшается, благодаря чему и давленіе уменьшается. Дальнѣйшіе примѣры этого закона можно встрѣтить во многихъ уже описанныхъ нами явленіяхъ.

Полиморфныя превращенія характеризуются тѣми же свойствами, какъ и другія подобныя превращенія. Въ нихъ точно также температура перехода можетъ быть измѣнена посредствомъ давленія. Уравненіе, примѣненное нами къ измѣненію точки плавленія (стр. 128), можетъ быть перенесено безъ всякаго измѣненія на этотъ случай. Знакъ измѣненія объема опредѣляетъ, какое вліяніе оказываетъ давленіе на измѣненіе точки перехода того превращенія, которое связано съ поглощеніемъ тепла, т. е. вызывается повышеніемъ температуры.

Подобно сѣрѣ относятая и многія другія вещества, но не воѣ. Существуютъ полиморфныя вещества, въ которыхъ вовсе не наблюдается точка перехода и которыя имѣютъ только одну устойчивую и одну или нѣсколько неустойчивыхъ формъ. Объясняется это тѣмъ, что въ этихъ веществахъ температура точки перехода лежитъ выше, чѣмъ точка плавленія менѣе устойчивой формы. А такъ какъ повысить точку плавленія въ обычныхъ условіяхъ не удается (стр. 129), то въ подобныхъ случаяхъ не удается наблюдать и точку перехода. Отличіе этого случая полиморфизма отъ обыкновеннаго было указано впервые Лемаомъ, который назвалъ вещества первой группы энантиотропными, а второй—монотропными.

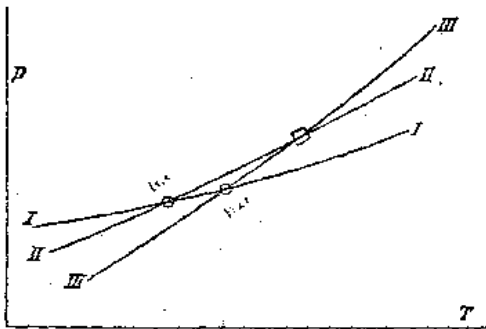
Такъ какъ упругость пара менѣе устойчивой формы всегда больше, чѣмъ устойчивой, и такъ какъ въ точкѣ плавленія пересѣкаются линіи упругости жидкой и твердой фазы, то положеніе линій упругостей для обохъ этихъ случаевъ будетъ имѣть видъ кривыхъ, изображенныхъ на фиг. 24 и 25, гдѣ I относится къ жидкости, а II и III — къ твердымъ формамъ. Пересѣченіе I съ II и III даетъ точки плавленія обохъ формъ, а II съ III—точку ихъ обращенія. Линія упругости пара жидкости пересѣкаетъ двѣ другія либо выше точки перехода (фиг. 25), и тогда обѣ формы обладаютъ устойчивой областью; либо пересѣченіе I съ II и III лежитъ ниже точки обращенія (фиг. 24), тогда форма II во всей области существованія ея, вплоть до точки плавленія,—неустойчива, а форма III—

устойчива. Первый случай представляют энантиотропные вещества, а второй— монокотропные.

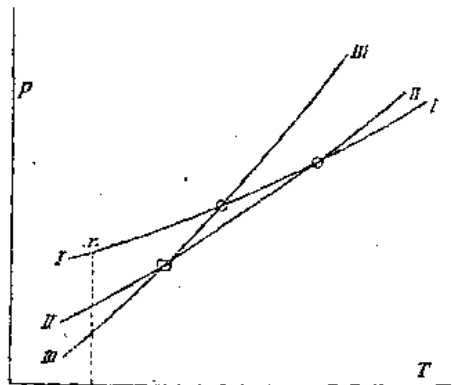
Возможно, что при низких температурах линии снова пересекаются и что указанные отношения изменяются. Однако до сих пор неизвестно подобного случая.

Могут спросить, каким образом вообще удается наблюдать неустойчивую форму монокотропных веществ, для которых вовсе не существует устойчивой области. На это можно ответить, что по общему правилу неустойчивые фазы образуются из жидких и газообразных раньше устойчивых. При застывании переохлажденной жидкости как-раз образуются обыкновенно сперва неустойчивые формы, если только устранено действие зародышей, или затравок устойчивых форм. Если притом неустойчивая форма лежит в полустойчивой области, то она может сохраняться произвольно долгое время.

Превращение неустойчивых форм в устойчивые, какъ и превращение переохлажденной жидкости в полустойчивой области, обуславливается присутствиемъ затравки устойчивой формы. Въ этомъ отношеніи между монокотропными и энантиотропными формами нѣтъ никакого различія.



Фиг. 24.



Фиг. 25.

На основаніи предыдущаго можно заключить, что въ данныхъ условіяхъ изъ различныхъ формъ, въ которыхъ можетъ существовать вещество, постоянной является въ строгомъ смыслѣ слова лишь одна какая-нибудь модификація, и можно бы ожидать, что въ природѣ будетъ находиться лишь одна эта форма (за исключеніемъ случаевъ, гдѣ исключена возможность доступа затравки устойчивой формы). Опытъ не подтверждаетъ этого заключенія; напротивъ того, среди минераловъ имѣется немало полиморфныхъ формъ, которыя безспорно не разъ приходили въ соприкосновеніе съ затравками устойчивой формы. Однимъ изъ наиболее известныхъ примѣровъ можетъ служить углекислый кальцій въ формѣ известкового шпата и арагонита. При началѣ красновальнаго жара арагонитъ самъ по себѣ переходитъ въ шпатъ, при обыкновенной же температурѣ обѣ модификаціи могутъ сохраняться рядомъ произвольно долгое время. Что касается причины этого явленія, то пока въ этой области не имѣется подробныхъ научныхъ изслѣдованій. Можно думать, что здѣсь все дѣло сводится къ скорости превращенія одной формы въ другую. Съ одной стороны, скорость эта тѣмъ меньше, тѣмъ ближе лезать температура къ точкѣ перехода, и въ непосредственномъ соседствѣ съ нею она бесконечно мала. Съ другой стороны, скорость превращенія при температурѣ, лежащей значительно ниже точекъ перехода, можетъ быть незамѣтно малой еще и потому, что съ пониженіемъ температуры всѣ химическіе процессы весьма быстро уменьшаютъ свою скорость. Оба эти обстоятельства могутъ обуславливать кажущееся постоянство формъ, которыя въ силу изложенныхъ выше соображеній должны бы собственно изменяться. И они въ сущности превращаются, но такъ медленно, что подлѣтить это невозможно.

ГЛАВА ШЕСТАЯ.

Объемы твердыхъ веществъ.

Нѣмногія закономѣрности, открытыя до настоящаго времени въ объемныхъ отношеніяхъ твердыхъ тѣлъ, относятся къ той же области явленій, какія мы наблюдали въ жидкостяхъ. Затрудненія, вызываемыя въ жидкостяхъ подыскиваніемъ сравнимыхъ температуръ, почти совершенно устраняются въ твердыхъ тѣлахъ, такъ какъ въ нихъ расширеніе въ большинствѣ случаевъ очень мало. Но зато здѣсь имѣется особое затрудненіе въ томъ, что многія твердыя тѣла кристаллизуются въ нѣсколькихъ различныхъ формахъ, изъ которыхъ каждая имѣетъ свой собственный молекулярный объемъ. Въ подобныхъ случаяхъ правильное сравненіе возможно лишь тогда, если сравниваемыя вещества изоморфны, въ противномъ случаѣ нельзя рѣшить напередъ, какую именно форму слѣдуетъ брать для сравненія.

Къ этимъ принципиальнымъ затрудненіямъ присоединяются еще затрудненія чисто практическаго характера. Опредѣленіе удѣльнаго вѣса твердыхъ веществъ само по себѣ вещь далеко нетрудная; выработанные методы позволяютъ легко получать числа съ точностью до $\frac{1}{10000}$. Но чрезвычайно трудно получить поддекащие изслѣдованію кристаллы въ такомъ состояніи, которое давало бы возможность произвести строго точное опредѣленіе. При кристаллизаціи веществъ изъ растворовъ, образующіеся кристаллы весьма часто заключаютъ пузырьки маточнаго раствора, отчего удѣльный вѣсъ уменьшается тѣмъ въ большей степени, чѣмъ больше его величина. Этимъ объясняются отчасти громадныя несогласія въ числахъ, полученныхъ различными добросовѣстными изслѣдователями для одного и того же вещества. Вообще, наибольшее довѣріе слѣдуетъ оказывать наибольшимъ величинамъ удѣльныхъ вѣсовъ или наименьшимъ величинамъ удѣльныхъ объемовъ, но и при этомъ нужно считаться съ возможностью ошибокъ, доходящихъ до нѣсколькихъ процентовъ.

Что касается прежнихъ работъ Ле-Руаи и Дюма (1821), Гершпата (1823), Карстена (1824) и Булле (1830), то на нихъ нечего останавливаться. Достаточно упомянуть, что послѣдніе два ученые установили, что объемъ химическаго соединенія твердыхъ элементовъ неравенъ суммѣ объемовъ составныхъ частей. Обыкновенно наблюдается сокращеніе объема, въ нѣкоторыхъ случаяхъ однако бываетъ и расширеніе. Первая закономѣрность въ этой области была найдена Аммермюллеромъ (1840), который замѣтилъ, что закись и окись мѣди, Cu_2O и CuO , имѣютъ одинъ и тотъ же молекулярный объемъ, если сравнивать Cu_2O и Cu_2O_2 ; наблюдаемыя отношенія таковы, какъ если бы атомъ кислорода закиси занималъ такой же объемъ, какъ два атома кислорода въ окиси. Въ другихъ примѣрахъ наблюдается та же закономѣрность, хотя встрѣчается немало исключеній.

Вопросъ о томъ, можно ли молекулярный объемъ твердыхъ тѣлъ разсматривать какъ аддитивное свойство, какъ это имѣетъ мѣсто у жидкостей, подробно изученъ Коппомъ (1841), который отвѣтилъ на него, вообще говоря, въ утвердительномъ смыслѣ. Дѣйствительно, молекулярные объемы приблизительно равны суммѣ членовъ, величина которыхъ зависитъ отъ природы входящихъ въ соединеніе атомовъ и атомныхъ группъ. Однако эти частичные объемы не всегда равны атомнымъ объемамъ свободныхъ элементовъ; кромѣ того, слагаемыя постоянны лишь въ предѣлахъ сравнительно тѣсныхъ группъ. Послѣднія состоятъ въ большинствѣ случаевъ изъ изоморфныхъ соединеній, что стоитъ въ известной связи со сдѣланнымъ нами выше замѣчаніемъ.

Въ ближайшемъ отношеніи къ этому можно поставить „параллелостеріамъ“ подобныхъ изоморфныхъ группъ, на который обратилъ впервые внима-

ше Шредеръ (1859). Если аналогичныя солеобразныя соединенія (напр., хлориды, бромиды или йодиды щелочныхъ металловъ или серебра) расположить въ ряды такъ, чтобы соединенія одного и того же элемента находились въ одномъ ряду, то разницы молекулярныхъ объемовъ въ членахъ параллельныхъ рядовъ будутъ постоянны. Такимъ образомъ было найдено:

K Cl	37,4	Na Cl	27,1	Ag Cl	25,6
K Br	44,3	Na Br	33,8	Ag Br	31,8
K J	54,0	Na J	43,5	Ag J	42,0

Въ приведенныхъ здѣсь молекулярныхъ объемахъ дѣйствительно наблюдается указанное соотношеніе; такъ, въ йодистыхъ соединеніяхъ молекулярный объемъ приблизительно на 16 единицъ больше соответственныхъ объемовъ хлоридовъ; точно также соединенія натрія и серебра различаются между собою лишь на одну—двѣ единицы, независимо отъ второй составной части соли.

Подобныя же группы образуютъ сульфаты, карбонаты и нитраты барія, свинца и стронція, но, какъ было замѣчено, соотношеніе это ограничивается изоморфными группами.

Вопросъ о томъ, въ какомъ отношеніи стоятъ атомные объемы элементовъ въ свободномъ состояніи къ атомнымъ объемамъ тѣхъ же элементовъ въ соединеніяхъ, сперва былъ рѣшенъ въ очень несовершенномъ видѣ. Изъ того, напримѣръ, факта, что хлористый калий занимаетъ меньшій объемъ (37,4), чѣмъ заключающійся въ немъ калий (45,2), можно уже вывести заключеніе, что нѣкоторые свободные элементы, вступая въ соединенія, значительно сокращаютъ свой объемъ. Шредеръ принялъ, что объемъ, занимаемый элементомъ въ соединеніи, въ случаѣ конденсаціи представляетъ рациональную дробь атомнаго объема. Дѣйствительно, съ помощью подобнаго допущенія удастся удовлетворительно объяснить нѣкоторые факты. Однако въ настоящее время врядъ ли позволительно допускать, что составная часть твердаго вещества занимаетъ въ немъ опредѣленный объемъ.

Если принять, что въ хлористомъ сарабрѣ серебро занимаетъ такой же объемъ, какъ и въ металлическомъ состояніи, т. е. 10,3, то на хлоръ останется 15,3; вычти это число изъ объема хлористаго калия и натрія, получимъ 22,1 и 11,8. Объемы же калия и натрія въ свободномъ состояніи, 45,2 и 23,8,—почти вдвое больше этихъ чиселъ, полученныхъ на основаніи упомянутаго допущенія касательно объемовъ металловъ.

Дальнѣйшее развитіе подобнахъ соотношеній наталкивается на значительныя трудности.

ГЛАВА СЕДЬМАЯ.

Удѣльная теплота.

Въ своихъ подробныхъ изслѣдованіяхъ законовъ теплоты Дюлонгъ и Пти (1818) открыли одинъ чрезвычайно простой законъ, который они формулировали слѣдующимъ образомъ: атомы всѣхъ простыхъ тѣлъ обладаютъ одинаковою теплоемкостью.

Другими словами, произведеніе изъ удѣльной теплоты на пайный нѣсъ есть величина постоянная, такъ что количества различныхъ элементовъ, взятыхъ въ отношеніи ихъ пайныхъ вѣсовъ, требуютъ одинаковаго количества теплоты для одинаковаго повышенія температуръ.

Важность этого открытія была признана тотчасъ же; однако вскорѣ явилось сомнѣніе въ общей примѣнимости закона, особенно потому, что полученныя числа противорѣчили несомнѣнной аналогіи кобальта и никкеля. Работа не

была доведена до конца, такъ какъ Пти скоро умеръ, а Дюлонгъ за нее болѣе не принимался.

Дальнѣйшее расширеніе законъ Дюлонга и Пти получили въ изслѣдованіяхъ Неймана (1841), который установилъ аналогичный законъ для сложныхъ веществъ, именно: въ веществахъ, химически сходныхъ, теплоемкость обратно-пропорціональна стехиометрическимъ количествамъ; или: стехиометрическія количества веществъ, химически сходныхъ по составу, обладаютъ одинаковою теплоемкостью.

Многочисленныя изслѣдованія въ этой области произведены Реньо (1840) и Коппомъ (1864). Они подтвердили справедливость законовъ Дюлонга и Пти и Неймана въ довольно широкихъ предѣлахъ и въ то же время показали, что оба закона лишь приблизительно точны. Произведеніе изъ удѣльной теплоты на пайный вѣсъ, дѣйствительно, для весьма многихъ элементовъ постоянно, однако далеко не для всѣхъ; получаемыя числа отличаются между собой больше, чѣмъ допускаютъ ошибки опыта.

Что касается соотношеній между атомной теплоемкостью элементовъ въ свободномъ состояніи и ихъ же теплоемкостью въ соединеніяхъ, то старинныя допущенія Авогадро, Германа и Шредера оказались невѣрными. Джауль (1844) высказалъ предположеніе, что теплоемкость соединенія должна быть равна суммѣ теплоемкостей составныхъ частей. Благодаря работамъ Коппа было доказано, что правило это носить въ значительной степени общій характеръ.

По Коппу слѣдующіе элементы имѣютъ нормальную теплоемкость, т.е. въ нихъ произведеніе удѣльной теплоты (вода=1) на пайный вѣсъ равно приблизительно 6,4: *Ag, Al, As, Au, Ba, Bi, Br, Ca, Cd, Cl, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, I, Ir, K, Li, Mg, Mn, Mo, N, Na, Ni, Os, Pb, Pd, Pt, Rb, Rh, Sb, Se, Sn, Sr, Te, Ti, Tl, W, Zn, Zr.*

Меньшею теплоемкостью обладаютъ: *S=5,4, P=5,4, Fl=5,0, O=4,0, Si=3,8, B=2,7, H=2,3, C=1,8.* Сюда же относятся бериллій.

Легко видѣть, что къ послѣдней группѣ относятся элементы съ малымъ атомнымъ вѣсомъ. Какъ только послѣдній переходитъ за 30, элементы слѣдуютъ закону Дюлонга и Пти.

Для многихъ веществъ, названныхъ во второй группѣ, доказано, что ихъ атомная теплоемкость быстро увеличивается съ повышеніемъ температуры и, наконецъ, становится „нормальной“, т.е. дѣлается равной приблизительно 6. Такъ, Веберъ доказалъ это для углерода, кремнія и бора, а Нильсонъ и Петерсонъ для бериллія. Многія изъ приведенныхъ выше чиселъ найдены не прямымъ путемъ, а опредѣлены изъ молекулярной теплоемкости соединеній за вычетомъ теплоемкости прочихъ элементовъ, входящихъ въ составъ этого соединенія.

Благодаря неясности опредѣленія внутренняго содержанія закона Дюлонга и Пти невозможно указать значеніе отклоненій, наблюдаемыхъ въ нѣкоторыхъ случаяхъ. Можно лишь указать на основаніи эмпирическихъ данныхъ, что правило это справедливо и, слѣдовательно, можетъ быть примѣняемо только для элементовъ съ атомнымъ вѣсомъ выше 30. Тѣмъ не менѣе законъ этотъ оказался весьма важнымъ въ практическомъ отношеніи: долгое время, на ряду съ опредѣленіемъ плотности пара и соотношеніями, наблюдавшимися на основаніи періодической системы, законъ этотъ являлся единственнымъ средствомъ для выбора истинной величины пайнаго вѣса вновь открываемыхъ элементовъ.

КНИГА ПЯТАЯ.

Разбавленные растворы.

ГЛАВА ПЕРВАЯ.

Общая часть.

Ученіе о растворахъ, собственно говоря, принадлежитъ ко второй части этой книги, въ которой трактуется о взаимныхъ отношеніяхъ двухъ или нѣсколькихъ веществъ, между тѣмъ какъ первая часть посвящена изслѣдованію веществъ, какъ отдѣльныхъ индивидовъ. Тѣмъ не менѣе удобнѣе будетъ отнести разбавленные растворы къ первой части книги.

Въ состояніи разбавленныхъ растворовъ вещества пріобрѣтаютъ извѣстныя свойства общаго характера, которыя позволяютъ разсматривать растворъ, какъ особое агрегатное состояніе, присоединяя его къ тремъ обычнымъ агрегатнымъ состояніямъ. Соотношенія, которыя будутъ разсмотрѣны въ слѣдующихъ главахъ, представляютъ въ сущности простѣйшій предѣльный случай общихъ законовъ, управляющихъ явленіями равновѣсія двухъ или нѣсколькихъ веществъ. Упрощеніе, испытываемое этими законами при примѣненіи ихъ къ разбавленнымъ растворамъ, равно какъ и важность ихъ столь значительны, что предварительное знакомство съ этими предѣльными случаями можетъ служить лучшимъ средствомъ для ознакомленія и дальнѣйшаго изученія общихъ случаевъ.

Давно было замѣчено, что въ растворенномъ видѣ вещества приходятъ въ „сравнимое“ состояніе. Мало того, многіе изслѣдователи ожидали, что изученіе разбавленныхъ растворовъ приведетъ къ весьма важнымъ результатамъ. Однако теперешняго своего значенія ученіе о растворахъ достигло только въ рукахъ Фантъ-Гоффа (1886), который на мѣсто прежнихъ ненадежныхъ аналогій выдвинулъ стройную обоснованную теорію, которую можно было поддѣргнуть опытной провѣркѣ. Въ основу этой теоріи легла идея о томъ, что растворенныя вещества внутри раствора подчиняются законамъ, аналогичнымъ газовымъ. Благодаря простотѣ и общности свойствъ своихъ газы, какъ извѣстно, играли выдающуюся роль въ развитіи нашей науки, такъ какъ они, съ одной стороны, облегчили установленіе понятія о молекулахъ, а съ другой, способствовали развитію термодинамики. На основаніи этого легко себѣ представить, какое важное значеніе должно имѣть распространеніе газовыхъ законовъ на цѣлый классъ другихъ веществъ. Въ самомъ дѣлѣ, если газовые законы могутъ быть примѣнены въ извѣстномъ отношеніи къ раствореннымъ веществамъ, то благодаря этому у насъ является возможность, наряду съ немногими веществами, доступными въ газообразномъ состояніи, поддѣргнуть теоретическому изслѣдованію массу другихъ веществъ, растворивъ ихъ для этого въ томъ или другомъ растворителѣ; мало того, мы будемъ въ состояніи напередъ предвидѣть нѣкоторыя ихъ свойства съ большею или меньшею степенью точности.

И, дѣйствительно, благодаря теоріи Фантъ-Гоффа въ какіе-нибудь десять лѣтъ, протекшіе со времени установленія ея, быстро развилась общая химія, и вся наша наука сдѣлала значительный шагъ впередъ на пути своего развитія и превратилась въ науку, управляемую общими принципами въ болѣе высокой степени, чѣмъ это было до сихъ поръ. Все это, а также сравнительная новизна этого вопроса, оправдываетъ предпочтительное положеніе, которое мы оказываемъ теоріи разбавленныхъ растворовъ.

Важнѣйшее понятіе, съ которымъ связана теорія растворовъ, это—осмотическое давленіе. Едва ли найдется другое понятіе, которое бы толковалось столь неправильно, несмотря на то, что понятіе это можетъ быть опредѣлено и доказано чисто экспериментальнымъ путемъ. Если прослѣдить всѣ возникшія недоразумѣнія до ихъ исходной точки, то окажется, что большинство ихъ обусловлено тѣми гипотетическими приправами, которыми пытались „объяснить“ или подтвердить указанное понятіе. Поэтому умѣстно будетъ съ самаго начала указать на то, что здѣсь мы имѣемъ дѣло не болѣе, какъ съ извѣстною совокупностью опытныхъ фактовъ, которые никакими гипотетическими объясненіями нельзя сдѣлать болѣе наглядными, чѣмъ это можно достигъ при посредствѣ опыта. Вся теорія растворовъ во всей своей полнотѣ и законченности можетъ быть развита безъ этихъ приправъ, которыя и въ этой области до сихъ поръ въ сущности болѣе служили во вредъ, чѣмъ для объясненія. Въ слѣдующихъ главахъ мы попытаемся изложить теорію растворовъ, основываясь единственно на опытныхъ фактахъ и избѣгая какихъ бы то ни было гипотезъ.

ГЛАВА ВТОРАЯ.

Осмотическое давленіе.

Если поверхъ какого-нибудь раствора, напримѣръ, раствора сахара въ водѣ, осторожно налить слой чистой воды, то система не останется въ прежнемъ положеніи. Подобно тому какъ это бываетъ въ газахъ въ томъ случаѣ, когда плотность не вездѣ одинакова, сахаръ начнетъ подниматься кверху и будетъ распространяться въ водѣ; движеніе это прекратится лишь тогда, когда вещество распределиться по всей массѣ воды равномерно.

Движеніе это можно задержать, помѣстивъ между растворомъ и чистымъ растворителемъ перегородку, которая, пропуская растворитель, не пропускала бы раствореннаго вещества. Подобную „полупроницаемую“ перегородку можно получить, напримѣръ, слѣдующимъ образомъ: пористую глиняную ячейку пропитываютъ сперва растворомъ сѣрнистой мѣди, затѣмъ, тщательно промывъ ее, наполняютъ растворомъ желѣзисто-синеродистаго калия. При этомъ снаружки и внутри глиняной стѣнки образуется сплошная оболочка желѣзисто-синеродистой мѣди, черезъ которую легко фильтруется вода. Если черезъ такую перегородку фильтровать растворъ сахара, то во-первыхъ придется употребить значительно большее давленіе, а во-вторыхъ черезъ нее проходить будетъ не растворъ, а чистая вода.

Вмѣсто осадка желѣзисто-синеродистой мѣди съ такимъ же успѣхомъ можно пользоваться осадками другихъ аморфныхъ веществъ, въ родѣ окиси желѣза, дубильнаго ясла, кремневой кислоты и т. п. Протоплазма органическихъ клетокъ точно также одѣта оболочкой, обладающей подобнымъ же свойствомъ по отношенію ко многимъ раствореннымъ веществамъ.

Если приготовленную такимъ образомъ ячейку наполнить растворомъ сахара и содержимое ея привести въ сообщеніе съ манометромъ, то при опусканіи ячейки въ чистую воду замѣчается внутри ячейки возрастаніе давленія, которое достигаетъ въ концѣ-концовъ опредѣленной максимальной величины. Послѣдняя зависитъ отъ концентрации раствора и температуры.

Если температура постоянна, то давленіе, какъ это показалъ Пфефферъ (1877), пропорціонально концентрации раствора. Окончательная величина этого давленія довольно значительна: однопроцентный растворъ сахара производитъ давленіе болѣе 50 *см.* ртутнаго столба; однопроцентный растворъ селитры производитъ давленіе болѣе трехъ атмосферъ. Пропорціональное отношеніе между

концентраціей и давленіемъ подтверждается слѣдующими числами, полученными Пфефферомъ изъ наблюдений раствора сахара:

Концентрація.	Давленіе.	Отношеніе.
1%	53,5 см.	53,5
2%	101,6 "	50,8
2,74%	151,8 "	55,4
4%	203,2 "	52,1
6%	307,5 "	51,3

Законъ, которому подчиняется осмотическое давленіе, имѣетъ ту же форму, какъ и законъ Бойля для газовъ, для которыхъ точно также давленіе пропорціонально плотности, т. е. концентрации вещества. Законъ осмотического давленія справедливъ для всѣхъ растворенныхъ веществъ независимо отъ ихъ природы. Справедливость этого факта доказана цѣлымъ рядомъ прямыхъ и непрямыхъ измѣреній.

Вліяніе температуры на осмотическое давленіе выражается въ той же формѣ, какъ и для газовъ: давленіе увеличивается пропорціонально температурѣ и притомъ для всѣхъ растворенныхъ веществъ въ одинаковомъ отношеніи. Числовая величина этого отношенія, или температурный коэффициентъ давленія, такой же, какъ и для газовъ.

Такимъ образомъ, если при 0° осмотическое давленіе равно P_0 , то при t^0 оно будетъ равно $P_0 (1 + 0,00367t)$. Поэтому можемъ сказать еще, что осмотическое давленіе пропорціонально абсолютной температурѣ. Для доказательства этого важнаго закона приводимъ числа, полученные Пфефферомъ изъ опыта, и рядомъ съ ними вычисленныя Фантъ-Гоффомъ:

	Давленіе.	t^0	t^0	Найдено.	Вычислено.
Тростниковый сахаръ.	54,4	32,0	14,15	51,0	51,2
" "	56,7	36,0	15,5	52,1	52,9
Виннокислый натрій ..	156,4	36,6	13,3	143,2	144,3
" "	98,3	37,0	13,3	90,8	90,7

Величины, стоящія въ послѣднемъ столбцѣ, вычислены въ предположеніи, что коэффициентъ равняется 0,00367. Разницы не превосходятъ возможныхъ ошибокъ опыта.

Опытъ съ живыми клетками показалъ, что растворы, находящіеся въ осмотическомъ равновѣсіи съ содержащими клеточки при 0°, находится въ равновѣсіи также и при 34°. Такимъ образомъ, прѣращеніе давленія оказывается одинаковымъ, несмотря на то, что употреблялись разнообразныя растворы и что содержимое клетки само по себѣ весьма сложно по составу.

Такимъ образомъ, осмотическое давленіе раствореннаго вещества можетъ быть выражено совершенно той же формулой, какъ и давленіе газовъ, именно, $pv = RT$. Спрашивается теперь, какое значеніе имѣетъ въ растворахъ константа R , которая для молекулярныхъ количествъ различныхъ газовъ имѣетъ, какъ известно, одинаковую величину. Раньше мы нашли (стр. 52), что для газовъ $R = 8,31 \times 10^7$ абсолютныхъ единицъ.

Для однопроцентнаго раствора сахара при 0° Пфефферъ нашелъ давленіе 49,3 см. ртутнаго столба. Молекулярный вѣсъ сахара $C_{12}H_{22}O_{11} = 342$; слѣдовательно, объемъ, занимаемый растворомъ 342 гр. сахару, равняется 34200 см.³. Давленіе 49,3 см. ртутнаго столба $= 49,3 \times 13,59 \times 980 = 6,56 \times 10^6$. Температура 0° C соотвѣтствуетъ 273 A. Такимъ образомъ, для сахара константа $R = \frac{6,56 \times 10^6 \times 34200}{273} = 8,22 \times 10^7$. Мы видимъ, что величина эта согласуется въ предѣлахъ ошибокъ опыта съ газовой константой.

Итакъ, осмотическое давленіе раствора сахара равно давленію, которое произведъ бы сахаръ, если бы онъ занималъ въ газообразномъ состояніи такой же объемъ, какой занимаетъ растворъ. Уравненіе газовъ $p = RT$ примѣнимо съ тою же константой и къ растворамъ, только здѣсь p означаетъ осмотическое давленіе. Открытіемъ этого въ высшей степени важнаго закона мы обязаны Фантъ-Гоффу (1886).

Но для всѣхъ ли концентрацій и для всѣхъ ли температуръ справедливо сказанное? На этотъ вопросъ слѣдуетъ отвѣтить утвердительно, такъ какъ выше уже было доказано, что законы Войля и Гэ-Люссака справедливы для растворовъ. Остается изслѣдовать, примѣнимъ-ли къ растворамъ законъ Авогадро, иначе говоря, для всѣхъ ли веществъ, взятыхъ въ молекулярномъ количествѣ, постоянное R равно газовой константѣ, какъ это имѣетъ мѣсто для сахара. На этотъ вопросъ точно также можно отвѣтить въ утвердительномъ смыслѣ. Правда, у насъ имѣется сравнительно мало непосредственныхъ измѣреній осмотическаго давленія, но съ помощью указаннаго выше метода примѣненія органическихъ вѣттокъ удалось показать, что растворы, содержащіе растворенныя вещества въ отношеніи ихъ молекулярныхъ вѣсовъ, производятъ на вѣточки одинаковое воздѣйствіе.

Итакъ, всѣ тѣ отношенія, которыя раньше были выведены для плотности газовъ и ея связи съ молекулярнымъ вѣсомъ, могутъ быть отнесены непосредственно и къ растворамъ. Вообще, можно сказать, что растворенное вещество находится въ такомъ состояніи, которое весьма близко можно сравнивать съ газообразнымъ состояніемъ.

Отдѣльныя группы веществъ, особенно соли, а также многія кислоты и основанія, обнаруживаютъ нѣкоторыя отклоненія отъ этихъ простыхъ отношеній. Осмотическое давленіе этихъ веществъ значительно больше, чѣмъ слѣдуетъ сообразно ихъ молекулярному вѣсу; для хлористаго калия, напримѣръ, оно почти вдвое больше.

Въ плотностяхъ газовъ въ извѣстныхъ случаяхъ, напримѣръ, въ амплічныхъ соляхъ, наблюдалась такая же неправильность: плотность оказывалась значительно меньше, или, что то же, давленіе было гораздо больше, чѣмъ слѣдовало по теоріи. Тамъ отклоненія мы объяснили тѣмъ, что принимали въ этихъ веществахъ наличность диссоціаціи, т. е. допускали, что они распадаются на болѣе простыя составныя части, такъ что вмѣсто одного соединенія, составъ котораго выражался формулой, у насъ оказывалось нѣсколько продуктовъ распада, а потому давленіе увеличивалось въ томъ же отношеніи, какъ и число молекулъ.

Объясненіе это можно примѣнять и къ растворамъ, допустивъ, что указанныя вещества, обнаруживающія подобныя отклоненія, точно также диссоциируютъ въ растворахъ. Ниже будетъ показано, что допущеніе это находитъ себѣ подтвержденіе на опытѣ и удовлетворительно объясняетъ не только эти явленія, но и цѣлый рядъ другихъ.

ГЛАВА ТРЕТЬЯ.

Диффузія.

Существованіе между двумя растворами различной концентраціи особаго давленія, осмотическаго давленія, было заподозрѣно въ началѣ на основаніи того, что растворенное вещество распространяется само собой изъ мѣстъ болѣе высокой концентраціи въ область меньшей концентраціи. Противопоставляя этому движенію нѣкоторое препятствіе, мы получаемъ возможность подвергнуть величину осмотическаго давленія непосредственному измѣренію. Наоборотъ, исходя изъ понятія объ осмотическомъ давленіи, оказывается возможнымъ развить теорію этихъ движеній вещества; наконецъ, сравнивая теорію съ данными опыта, мы получаемъ дальнѣйшее подтвержденіе пригодности и плодотворности понятія „осмотическое давленіе“ (Нернстъ 1888).

Положимъ, что два раствора съ осмотическимъ давленіемъ p_1 и p_2 соприкасаются другъ съ другомъ. Въ такомъ случаѣ растворенное вещество будетъ стремиться подъ вліяніемъ давленія $p = p_1 - p_2$ проникнуть изъ болѣе концентрированнаго раствора въ менѣе концентрированный. Скорость этого движенія пропорціональна разницѣ давленія p и нѣкоторому коэффициенту, который представляетъ особый видъ тренія, т.-е. помашенія энергіи. Собственно, скорость этого движенія такъ мала, что энергія движенія все время остается безконечно малой, и вся работа превращается въ теплоту.

Мѣрою этого свойства служитъ константа диффузіи. Представимъ себѣ цилиндръ въ одинъ см.² въ поперечникѣ и въ одинъ см. длиною и положимъ, что на концахъ его установилась и все время поддерживается разниця концентрацій, равная единицѣ; количество вещества, проходящаго въ единицу времени, въ секунду, черезъ этотъ цилиндръ, и будетъ искомою единицею мѣры. При этомъ надо замѣтить, что въ цилиндрѣ должно предварительно установиться консервативное (dauernd) состояніе. Тогда концентрація будетъ убывать пропорціонально длинѣ, начиная отъ конца съ большей концентраціей, а протекающее количество вещества будетъ представлять непрерывный токъ вещества.

Сказанное можно воспроизвести и на опытѣ; для этого какой-нибудь полый цилиндръ, напримѣръ, кусокъ стеклянной трубки, наполняютъ желатиной или кремневой кислотой, а на концахъ ея пропускаютъ съ одной стороны струю раствора съ концентраціей, равной единицѣ, а съ другой—струю чистой воды ¹⁾. Если по теченію болѣе или менѣе продолжительнаго времени опредѣлить количество протекшаго вещества, то оно окажется пропорціональнымъ протекшему времени и коэффициенту диффузіи. Если размеры цилиндра не соответствуютъ указаннымъ величинамъ, то придется принять во вниманіе, что количество проходящаго вещества прямо-пропорціонально сѣченію и обратно-пропорціонально длинѣ; а потому число, полученное для единицы времени, придется раздѣлить на величину поперечнаго сѣченія и умножить на длину цилиндра. Такъ какъ числа, отнесенныя къ этимъ единицамъ, оказываются весьма малыми, то обыкновенно за единицу времени принимаютъ не секунду, а сутки, отчего такъ коэффициенты получаются числа въ 86400 разъ большія. О величинѣ этихъ коэффициентовъ можно составить себѣ представленіе на основаніи того, что однопроцентный растворъ сахара черезъ цилиндръ съ размерами единицы диффундируетъ въ одинъ день въ количествѣ 0,312 гр.

Рядомъ съ громадной величиной осмотическаго давленія, вызываемаго сравнительно небольшими концентраціями, получаемыя скорости кажутся чрезвычайно малыми. Мы можемъ уяснить себѣ это съ точки зрѣнія молекулярной гипотезы, замѣтивъ, что въ сопротивляющейся средѣ данное количество вещества испытываетъ тѣмъ большее сопротивленіе; тѣмъ менѣе оно раздроблено. Шаръ съ радиусомъ въ два сантиметра вмѣстѣ въ сѣченіи 4π см.². Если разобьемъ этотъ шаръ на восемь шаровъ съ радиусомъ въ 1 см., то сумма всехъ сѣченій будетъ 8π см.², т.-е. вдвое больше, и такъ далѣе. Полное сѣченіе обратно-пропорціонально числу $q_1 : q_2 = r_2^2 : r_1^2$ полученныхъ (геометрически подобныхъ) частей ²⁾ и быстро возрастаетъ съ увеличеніемъ числа частей. Сопротивленіе, испытываемое веществомъ при движеніи, пропорціонально полному сѣченію.

Константы диффузіи для различныхъ веществъ въ большинствѣ случаевъ сравнительно мало отличаются между собой; въ общемъ онѣ тѣмъ меньше, тѣмъ больше молекулярный вѣсъ вещества. Если константы отнесены, какъ это бываетъ обыкновенно, къ концентраціямъ, выраженнымъ въ вѣсовыхъ процентахъ, то уменьшеніе это находитъ себѣ двойкаго рода оправданіе. Съ одной

1) Большая часть веществъ диффундируетъ въ желатинѣ такъ же быстро, какъ въ чистой водѣ.

2) Если n_1 и n_2 число частей, r_1 и r_2 — ихъ радиусы, или вообще ихъ гомологичные размеры, а q_1 и q_2 — полныя сѣченія, то мы имѣемъ $\frac{n_1}{n_2} = \frac{r_2^3}{r_1^3}$ и $\frac{q_1}{q_2} = \frac{n_1 r_1^2}{n_2 r_2^2}$ от-

куда $\frac{q_1}{q_2} = \frac{r_2}{r_1}$.

стороны, разниця осмотическаго давленія при одинаковой разницѣ концентраціи тѣмъ меньше, чѣмъ больше молекулярный вѣсъ; съ другой стороны, при одинаковой разницѣ осмотическаго давленія высокомолекулярныя вещества диффундируютъ гораздо медленнѣе; они, слѣдовательно, испытываютъ большее треніе, что опять-таки съ точки зрѣнія молекулярной гипотезы можетъ быть отнесено на счетъ большей величины свѣченія двигающихся молекулъ.

Вліяніе температуры въ водныхъ растворахъ различныхъ веществъ представляетъ чрезвычайно мало разнообразіа; константа диффузіи растеть не пропорціонально температурѣ, а нѣсколько быстрѣе. Приращеніе константы на каждый градусъ между 0° и 20° равно въ среднемъ 0,023 величины константы для 20° .

Существуетъ цѣлый рядъ веществъ, растворы которыхъ обнаруживаютъ едва замѣтныя измѣненія точки плавленія или кипѣнія растворителя, слѣдовательно, молекулярный вѣсъ которыхъ очень великъ. Такія вещества диффундируютъ чрезвычайно медленно и въ отлічіе отъ обыкновенныхъ веществъ, кристаллоидовъ, называются коллоидами. Этого рода растворы получаются только изъ веществъ трудно растворимыхъ и, повидимому, встрѣчаются только въ видѣ водныхъ растворовъ ¹⁾. Кремневая кислота, окисъ желѣза, многія сѣрнистыя соединенія тяжелыхъ металловъ, а также нѣкоторые металлы, могутъ быть получены въ этомъ состояніи. Далѣе, въ коллоидальномъ состояніи извѣстны многія вещества животнаго и растительнаго происхожденія, особенно различныя бѣлки, клей (давній названіе цѣлой группѣ) и многія другія вещества.

Выше было сказано, что большинство веществъ, въ особенности настоящіе кристаллоиды, безпрепятственно диффундируютъ черезъ желатину, т. е. черезъ коллоидальныя массы, не измѣняя при этомъ, замѣтнымъ образомъ, скорости своей диффузіи. Нельзя этого сказать про коллоиды: послѣдніе задерживаются коллоидальными стѣнками, такъ что изъ смѣси обоего рода веществъ можно выдѣлеть составныя части, подвергнувъ ее диффузіи черезъ коллоидальныя стѣнки. Подобными стѣнками могутъ служить животныя перегородки, мочевоу пузырь, сердечная сумка, затѣмъ пергаментная бумага, слой клея и т. п. (Staham 1862).

Подобно тому какъ между кристаллоидами и коллоидами существуетъ цѣлый рядъ постепенныхъ переходовъ, которые не позволяютъ провести между ними рѣзкой границы, точно также способность полупроницаемыхъ стѣнокъ пропускать одни вещества и задерживать другія не у всѣхъ стѣнокъ одинакова, такъ что здѣсь тоже наблюдается рядъ постепенныхъ переходовъ. Нѣкоторые изъ названныхъ стѣнокъ въ значительной степени задерживаютъ также скорость диффузіи и кристаллоидовъ. Такія стѣнки, будучи помѣщены между двумя растворами различной концентраціи, способны обнаружить существованіе осмотическаго давленія, однако въ этомъ случаѣ наблюдаемое давленіе составляетъ лишь извѣстную долю полнаго осмотическаго давленія, подобно тому какъ, сосудъ, отчасти проницаемый для воздуха, показываетъ не все давленіе заключеннаго въ него газа, а лишь нѣкоторую часть его. Съ этой точки зрѣнія слѣдуетъ разсматривать и всѣ другія получаемыя на практикѣ полупроницаемыя стѣнки; считая ихъ лишь отчасти непроницаемыми; онѣ никогда не бываютъ безусловно непроницаемыми для даннаго вещества, но всегда пропускаютъ его, хотя часто при этомъ столь сильно задерживаютъ скорость, что отклоненіе наблюдаемаго давленія отъ теоретической предѣльной величины ускользаетъ отъ наблюденія.

Первоначально изслѣдовались главнымъ образомъ подобныя полупроницаемыя перегородки; этимъ и объясняется отсутствіе согласія и значитель-

¹⁾ Стекла, повидимому, обладаютъ способностью растворять въ коллоидальномъ состояніи различныя вещества, какъ - то: золото, серебро, мѣдь, углеродъ и т. д., однако съ этой точки зрѣнія произведено еще мало изслѣдованій о сходствѣ или разницѣ этихъ системъ съ водными растворами коллоидальныхъ веществъ.

нал сложность результатовъ, полученныхъ при изслѣдованіи явленій извѣстныхъ подъ названіемъ діосмоза, діализа и т. д., явленій, которыя изучались много разъ въ интересахъ разрѣшенія нѣкоторыхъ физиологическихъ вопросовъ. Только вернувшись къ явленіямъ свободной диффузіи, изученнымъ впервые Парро (1815), Грамъ (Graham 1851) получили возможность подмѣнить по крайней мѣрѣ общія, главные черты явленія. Позднѣе Пфедферъ (1877), построивъ почти идеально полупроницаемую перегородку, положилъ экспериментальныя основы дальнѣйшаго изученія предмета, на которыхъ Фантъ-Гоффъ (1886) воздвигъ стройное зданіе своей теоріи.

Опыты Грама заключались въ томъ, что онъ помѣщалъ на дно цилиндрическаго сосуда концентрированный растворъ исследуемаго вещества и осторожно покрывалъ его слоемъ чистой воды. По истеченіи болѣе или менѣе продолжительнаго времени верхніе слои жидкости, въ которые между тѣмъ проникало вещество, удалялись съ помощью шпона, и въ нихъ опредѣлялось содержаніе вещества. При равныхъ условіяхъ концентрации вещества была тѣмъ больше, чѣмъ больше коэффициентъ диффузіи, однако она измѣняется не пропорціонально ему. Сложная формула, которая позволяетъ вычислить отношеніе этихъ величинъ, не можетъ быть приведена здѣсь. Количественныя опредѣленія диффузіи въ значительной степени затрудняются тѣмъ, что небольшой измѣненіи температуры легко вызываютъ появленіе въ жидкости токовъ, которые механически смѣшиваютъ слои, такъ что дѣйствіе диффузіи затеняется. Помѣха эта дѣйствуетъ всегда въ томъ смыслѣ, что смѣшеніе простирается далѣе, чѣмъ можетъ произойти въ силу одной лишь диффузіи, поэтому наблюдаемый коэффициентъ оказывается чрезчуръ большимъ.

Удачные результаты получаются въ томъ случаѣ, если на одномъ концѣ столба растворителя поддерживать постоянную концентрацію раствора (присутствіемъ твердаго вещества, которое поддерживаетъ растворъ въ насыщенномъ состояніи). Расстояніе, на которое распространилось вещество, образовать растворъ опредѣленной концентрации (опредѣляемой какиъ-нибудь реактивомъ), оказывается пропорціональнымъ константѣ диффузіи, корню квадратному изъ времени и постоянной концентрации на концѣ столба. То же справедливо и для количества протифундировавшаго вещества.

Болѣе сложный случай имѣемъ при диффузіи раствора электролита. Такъ какъ іоны независимы другъ отъ друга, то каждый изъ нихъ диффундируетъ съ собственной скоростью, а потому получается раздѣленіе ихъ, такъ какъ болѣе скорый іонъ уходитъ впередъ. Вместе съ іонами движутся электрическіе заряды, поэтому одновременно съ этимъ происходитъ и ихъ раздѣленіе, такъ что обѣ жидкія области получаютъ заряды противоположнаго знака: болѣе разбавленный растворъ получаетъ зарядъ болѣе быстрого іона, который въ немъ преобладаетъ, а первоначальный растворъ — зарядъ менѣе быстрого іона. Но здѣсь возникаютъ электростатическія силы, которыя задерживаютъ ушедшіе впередъ іоны и ускоряютъ движеніе отстающихъ. Такъ какъ оба іона благодаря ихъ электрическимъ отношеніямъ могутъ быть раздѣлены лишь въ чрезвычайно маломъ количествѣ, то въ концѣ концовъ устанавливается средняя скорость диффузіи, которую и приходится наблюдать на опытѣ.

Эти соображенія (Нернстъ 1888) повели къ объясненію электродвижущихъ силъ, проявляющихся между двумя растворами различныхъ концентрацій. Здѣсь мы пока не будемъ касаться этого вопроса. Вместе съ тѣмъ соображенія эти были развиты еще и въ другомъ направленіи. Пользуясь электрическими силами въ томъ видѣ, какъ онѣ возникаютъ при пропусканіи электрическаго тока, оказалось возможнымъ количественно измѣнять по произволу величину дѣйствующихъ на іоны силъ, не измѣняя при этомъ сопротивленія ихъ движенію. Этимъ путемъ удается опредѣлить соотношенія между коэффициентомъ диффузіи и коэффициентомъ электропроводности; коэффициенты диффузіи іоновъ оказываются пропорціональными коэффициентамъ электропроводности. Соответственныя вычисленія показали, что этимъ путемъ дѣйствительно можетъ быть представлена сущность обихъ явленій.

Явленія диффузіи весьма распространены въ природѣ и оказываютъ громадное вліяніе на ходъ естественныхъ процессовъ. Они проявляются особенно въ животномъ и растительномъ организмѣ и обезпечиваютъ въ немъ отчасти

переносъ воспринимаемыхъ и выдѣляемыхъ веществъ. Такъ какъ диффузія стремится къ уравненію концентрацій каждаго вещества, т. е. къ уничтоженію химическихъ различій, то въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ является необходимость въ подобныхъ различіяхъ, должны существовать особыя приспособленія. Это достигается или переходомъ веществъ въ трудно-растворимыя формы (напр., крахмалъ), которыя удаляются изъ раствора и потому не могутъ болѣе диффундировать, или образованіемъ коллоидальныхъ соединений, которыя также почти неспособны къ диффузіи (какъ большинство составныхъ частей протоплазмы), или, наконецъ, тѣмъ, что клетка облекается полупроницаемой перепонкой, которая не пропускаетъ тѣхъ или другихъ веществъ.

Слѣдуетъ замѣтить, что въ короткіе промежутки времени диффузія сама по себѣ можетъ распространиться лишь на очень незначительное пространство. Тамъ, гдѣ имѣются въ виду значительныя разстоянія, у организма должны существовать особыя приспособленія для движенія массъ. Это достигается путемъ конвекціи, или механическаго переноса вещества. Примеромъ могутъ служить движеніе крови въ животномъ организмѣ, движеніе соковъ въ растеніяхъ, собираніе раствореннаго въ водѣ кислорода жабрами рыбъ и многое другое. Въ подобныхъ случаяхъ диффузія соединяется съ механическимъ переносомъ, такъ что конечное захватываніе перенесенныхъ механическимъ путемъ веществъ все-таки совершается посредствомъ диффузіи. Легко убѣдиться, что даже такой простой опытъ, какъ полученіе путемъ смѣшиванія раствора равномѣрной концентраціи, не можетъ быть достигнуто простымъ механическимъ перемѣшиваніемъ. Если бы различныя части раствора, приведенныя въ соприкосновеніе путемъ помѣшиванія, не диффундировали между собой, равномѣрное распределеніе вещества потребовало бы очень много времени, да и то было бы весьма несовершеннымъ, въ чемъ легко убѣдиться на смѣсяхъ различныхъ порошковъ.

Въ заключеніе слѣдуетъ упомянуть, что диффузія относится къ общему типу явленій, къ которымъ принадлежитъ теплопроводность, электропроводность, внутреннее треніе и нѣкоторые другіе процессы. Процессы этого рода можно вообще назвать явленіями пространственнаго использования энергіи (*räumliche Verwertung*), такъ какъ все они состоятъ въ томъ, что работоспособная или свободная энергія приходитъ въ равновѣсіе, не производя соотвѣтственной работы. Въ послѣдней стадіи она переходитъ въ теплоту. Для превращенія энергіи необходима наличность разницы ея напряженій. Между двумя точками, въ которыхъ существуетъ подобная разница, наступаетъ переносъ энергіи, который стремится уничтожить это различіе. Явленіе это пропорціонально разницѣ или паденію напряженій; измѣненіе его во времени зависитъ въ прочихъ отношеніяхъ отъ опредѣленныхъ константъ, которыя опредѣляются частью природою среды, въ коей совершается процессъ, а частью геометрической формой проводника.

Для болѣе яснаго представленія аналогичныхъ процессовъ обыкновенно пользуются сравненіемъ ихъ съ текущей жидкостью. Однако, пользуясь подобными образными представленіями, не слѣдуетъ забывать, что текуція вещества въ другихъ отношеніяхъ не имѣютъ ничего сходнаго съ энергіей движенія, и потому подобное сравненіе возможно только тогда, если допустить, что текущая жидкость испытываетъ громадное сопротивленіе, такъ что скорость движенія мала и энергія движенія ничтожна.

Теорія этихъ явленій для случая теплопроводности въ весьма совершенномъ видѣ разработана Фурье (1822). Стоитъ только подыскать, величины, соотвѣтствующія въ другихъ случаяхъ температурѣ, количеству тепла и теплопроводности, и мы, подставивъ ихъ въ уравненіе, получимъ соотвѣтственныя теоріи другихъ аналогичныхъ явленій. Омъ (1827) сдѣлалъ это для электропроводности, а Фиккъ (1855) для диффузіи.

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ.

Упругость пара растворовъ.

Общезвѣстно изъ опыта, что упругость пара жидкостей, заключающихъ въ себѣ раствореннымъ вещества, менше, чѣмъ упругость пара чистаго растворителя. Законы этого явленія были найдены Бабо (1848) и Вюльнеромъ (1856) для растворовъ нелетучихъ веществъ. Пониженіе упругости пара пропорціонально количеству раствореннаго вещества, при чемъ для даннаго раствора пониженіе это при всякой температурѣ составляетъ одну и ту же долю упругости пара чистой жидкости.

Если мы назовемъ упругость пара растворителя черезъ f , а раствора черезъ f_1 и обозначимъ содержаніе раствореннаго вещества въ растворѣ черезъ g , то получаемъ соотношеніе:

$$\frac{f-f_1}{f} = rg,$$

гдѣ постоянная r представляетъ величину отношенія $\frac{f-f_1}{f}$, т. е. величину относительнаго пониженія упругости при концентраціи, равной единицѣ.

Законъ этотъ, какъ и многія другія подобныя ему соотношенія, представляетъ лишь предѣльный случай, къ которому реальные растворы приближаются тѣмъ болѣе, чѣмъ меньше ихъ концентрація. Въ болѣе концентрированныхъ растворахъ обнаруживаются отклоненія, сходныя съ отклоненіями отъ простыхъ законовъ, наблюдаемыми въ газахъ при высокихъ давленіи. Мы не ставимъ пока останавливаться на этомъ.

Константу r , т. е. относительное пониженіе упругости, удобно относить не къ равнымъ вѣсовымъ количествамъ, а къ количествамъ эквимолекулярнымъ. Тогда обнаружится дальнѣйшій общій законъ, именно, что произведеніе изъ относительнаго пониженія упругости на молекулярный вѣсъ для даннаго растворителя величина постоянная. Если, напримѣръ, растворить въ равныхъ количествахъ одного и того же растворителя количества различныхъ веществъ, взятыхъ въ отношеніи молекулярныхъ вѣсовъ, то получаютъ растворы съ одинаковою упругостью пара. Законъ этотъ можно выразить и такъ: молекулярное пониженіе упругости, вызываемое различными веществами въ одномъ и томъ же растворителѣ, величина постоянная.

Наконецъ, если сравнить относительное пониженіе упругости въ различныхъ растворителяхъ, то оно опять-таки окажется одинаковымъ, если только равныя количества одного и того же вещества растворить въ различныхъ растворителяхъ, взятыхъ въ такихъ количествахъ, которыя стоятъ въ отношеніи ихъ молекулярныхъ вѣсовъ. При этомъ упругость пара раствора относится къ упругости пара чистаго растворителя, какъ число молекулъ растворителя къ общему числу молекулъ, заключающихся въ растворѣ.

Если G —вѣсъ растворителя, g —раствореннаго вещества, а M и m —ихъ молекулярные вѣса, то относительное количество молекулъ выразится черезъ $\frac{G}{M} = N$ и $\frac{g}{m} = n$. Далѣе, если обозначить, какъ выше, черезъ f и f_1 упругости чистаго растворителя и раствора, то на основаніи сказаннаго получаемъ уравненіе:

$$\frac{f-f_1}{f} = \frac{N}{N+n}$$

которое легко преобразуется въ

$$\frac{f-f_1}{f} = \frac{n}{N+n}$$

Относительное понижение упругости пара въ каждомъ растворѣ равно отношенію числа молекулъ раствореннаго вещества къ общему количеству молекулъ, заключающихся въ жидкости.

Пользуясь отношеніями $G/M=N$ и $g/m=n$, легко преобразовать наше уравненіе въ

$$\frac{f-f_1}{f} = \frac{gM}{gM + Gm}$$

Приведенные законы открыты большею частью Раулемъ (Raoult 1887).

Въ послѣднее уравненіе, кромѣ молекулярныхъ вѣсовъ растворителя и раствореннаго вещества, входятъ величины, доступныя непосредственнымъ измѣреніямъ. Очевидно, что, зная молекулярный вѣсъ растворителя, легко найти и молекулярный вѣсъ неизвѣстнаго раствореннаго вещества; для этого стоитъ только опредѣлить, относительное пониженіе упругости пара, производимое отвѣшеннымъ количествомъ этого вещества въ опредѣленномъ вѣсовомъ количествѣ растворителя.

Практическое значеніе этой формулы станетъ ясно, если мы вспомнимъ, какую важную роль играетъ знаніе молекулярнаго вѣса вещества для опредѣленія его строенія и, слѣдовательно, его общихъ химическихъ свойствъ. Такимъ образомъ, формула эта позволяетъ опредѣлять молекулярные вѣса не однихъ только летучихъ веществъ, но всѣхъ вообще растворимыхъ тѣлъ. Открытіе этихъ законовъ, пожалуй, не обратило бы на себя особаго вниманія дѣтъ 50 тому назадъ, когда органическая химія изслѣдовала главнымъ образомъ легколетучія соединенія жирнаго ряда, но теперь, когда химики перешли къ изслѣдованію высоко-молекулярныхъ ароматическихъ и циклическихъ соединеній, большею частію недоступныхъ въ парообразномъ состояніи, открытіе это явилось болѣе чѣмъ когда-либо кстати.

Преобразуемъ приведенное выше уравненіе такимъ образомъ, чтобы оно непосредственно давало величину молекулярнаго вѣса раствореннаго вещества. Если мы при этомъ назовемъ ради большей краткости относительное пониженіе упругости $\frac{f-f_1}{f}$ черезъ φ , то получимъ

$$m = \frac{gM(1-\varphi)}{\varphi G}$$

Въ разбавленныхъ растворахъ величина φ весьма мала сравнительно съ единицей; пренебрегши ею въ числитель, получаемъ болѣе простое уравненіе

$$m = \frac{gM}{\varphi G}$$

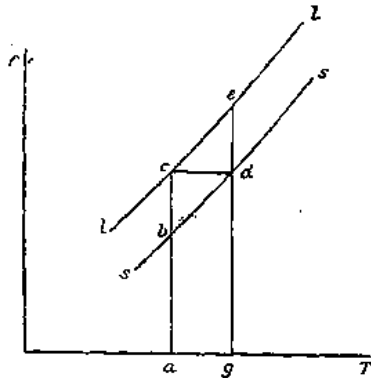
которое можетъ служить для опредѣленія молекулярнаго вѣса по пониженію упругости пара.

Экспериментальное опредѣленіе φ состояло первоначально въ непосредственномъ измѣреніи обоихъ давленій f и f_1 по статическому методу. Трудность и неточность такихъ опредѣленій (стр. 74) заставили обратиться къ динамическому методу, примѣненіе котораго усложнялось во всякомъ случаѣ тѣмъ, что опредѣленіе точки кипѣнія раствора требовало особаго рода предосторожностей. Всѣ эти трудности были устранены, главнымъ образомъ благодаря работамъ Бекмана (1889), и въ настоящее время опредѣленіе молекулярнаго вѣса по этому методу требуетъ гораздо меньше труда, чѣмъ опредѣленіе упругости пара низко-кипящаго вещества.

По методу Бекмана опредѣляются не давленія, при которыхъ растворитель и растворъ имѣютъ одинаковую точку кипѣнія, а температуры ихъ кипѣнія при одномъ и томъ же давленіи—атмосферномъ. Зная соотношеніе между давленіемъ и температурой для чистаго растворителя, можно найти упругость пара раствора при точкѣ кипѣнія; такимъ путемъ получаютъ нужныя величины для опредѣленія относительнаго пониженія упругости.

Пусть U (фиг. 26) представляет кривую упругости пара чистого растворителя, ss — раствора, тогда $f = ac$ и $f_1 = ad$ и относительное понижение упругости $\varphi = \frac{bc}{ac}$. Температуру, при которой растворь кипит под тѣмъ же давлениемъ, какъ и растворитель, легко найти, если провести линію постояннаго давления cd . Температура кипѣнія раствора, очевидно, будетъ выше, чѣмъ растворителя, такъ какъ упругость пара жидкости понижается при раствореніи въ ней постороннихъ веществъ; повышение это будетъ равно cd .

Если извѣстно отношеніе $\frac{cb}{cd}$, которое равно отношенію пониженія упругости къ повышенію точки кипѣнія даннаго раствора, то этимъ можно воспользоваться для опредѣленія молекулярнаго вѣса. Пусть s будетъ повышение точки кипѣнія и d — (абсолютное, не относительное) понижение упругости, а отношеніе между ними $\frac{d}{s}$ пусть будетъ r , тогда относительное понижение упругости $\varphi = \frac{rs}{f}$, и потому наше уравненіе $m = \frac{gM}{\varphi G}$ перейдетъ въ $m = \frac{gMf}{rsG}$; назвавъ величины постоянныя для даннаго растворителя $\frac{Mf}{r}$ одной буквой K , получаемъ



Фиг. 26.

$$m = \frac{Kg}{sG}$$

Отношеніе $\frac{bc}{cd} = r$ (фиг. 26) можно найти изъ кривой упругости чистаго растворителя. Линіи U и ss для малыхъ разницъ можно принять за параллельныя прямыя; въ такомъ случаѣ $\frac{bc}{cd} = \frac{cd}{cd}$, при чемъ последнее отношеніе представляетъ измѣненіе упругости съ температурой для чистаго растворителя $\frac{dp}{dT}$. Отношеніе это можно опредѣлить съ одной стороны изъ теплоты испаренія (стр. 92), а съ другой, на основаніи непосредственнаго опредѣленія кривой упругости пара вблизи точки кипѣнія.

Для примѣра приводимъ опредѣленіе константы K для эфира. По Релье упругость пара эфира при 35° равна 76,33 см., а при $40^\circ = 90,96$ см. ртутнаго столба; ¹⁾ следовательно, отношеніе между приращеніемъ давленія и температуры $r = 2,926$. Въ выраженіи для константы $K = \frac{Mf}{r}$ M есть молекулярный вѣсъ эфира, равный 74,1; давленіе f въ среднемъ (76,33 и 90,96) равно 83,6. Отсюда K равно 2117; болѣе точное вычисленіе даетъ 2110.

Практика метода кипѣнія была выработана главнымъ образомъ Бекманомъ (1889), къ которому примкнули многіе другіе исследователи, предложившіе болѣе или менѣе значительныя измѣненія метода. Самый распространенный приборъ, пригодный почти для всякъхъ цѣлей, изображенъ на фиг. 27; онъ состоитъ изъ сосуда A въ формѣ пробирнаго цилиндра съ боковымъ козломъ. Въ пробирный цилиндръ вставляется термометръ, верхній конецъ котораго изогнутъ нѣсколько разъ и снабженъ небольшою расширеніемъ для помѣщенія измѣненной ртути; это приспособленіе позволяетъ отдѣлять часть ртути, такъ что благодаря этому термометръ, шкала котораго состоитъ всего изъ нѣсколькихъ градусовъ, подраздѣленныхъ на сотыя доли, можетъ быть приспособленъ для любой температуры. Для болѣе равномернаго кипѣнія въ сосудъ A насыпаютъ немного бусовъ или образцовъ платины.

¹⁾ Въ уравненіе для опредѣленія молекулярнаго вѣса входитъ лишь отношеніе давленій, а потому нѣтъ нужды выражать ихъ въ абсолютныхъ единицахъ.

K_1 —холодильникъ, любой формы, въ которомъ пары растворителя сгущаются и стекаютъ обратно.

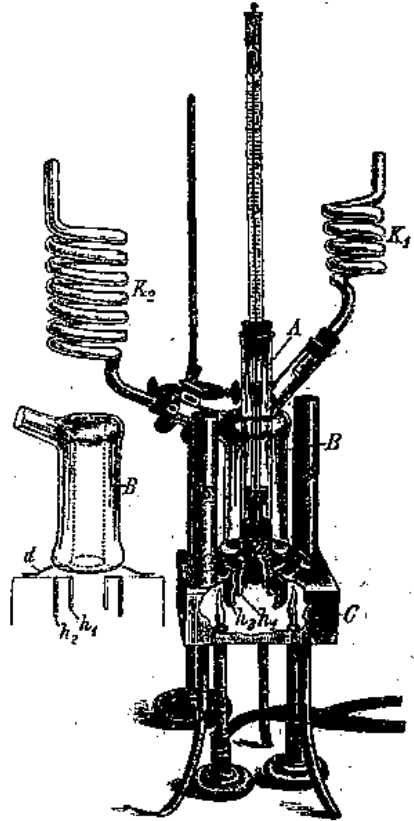
Чтобы по возможности оградить установку температуры отъ вліянія окружающей среды, пробирный цилиндръ A вставляется въ муфту B , внутрь которой налито немного растворителя. Коробка C изъ асбестоваго картона распределяетъ теплоту такимъ образомъ, что въ обоихъ сосудахъ происходитъ равномерное кипѣніе.

Сперва въ пробирный цилиндръ вливаютъ отвлеченное количество растворителя и, установивши, какъ слѣдуетъ, приборъ, наблюдаютъ точку кипѣнія. Подождя, пока температура сдѣлается постоянной, черезъ холодильникъ K_1 (а въ случаѣ надобности черезъ самое боковое колено) вносятъ исследуемое вещество и затѣмъ приступаютъ къ наблюденію происшедшаго повышенія точки кипѣнія. Вводя дальнѣйшія количества вещества, можно сдѣлать несколько опредѣленій для разныхъ концентрацій.

Иногда удобно пользоваться закономъ о томъ, что упругость пара жидкости въ газахъ такова же, какъ и въ пустотѣ. Если пропустить токъ воздуха черезъ растворъ, а затѣмъ черезъ чистый растворитель, то потери въ вѣсѣ первого будетъ относиться къ потерѣ вѣса второго какъ $f_1 : (f - f_1)$. Въ самомъ дѣлѣ воздухъ, при прохожденіи черезъ растворъ насыщается паромъ до давленія f_1 , а затѣмъ этотъ уже частью насыщенный воздухъ, проходя черезъ чистый растворитель, вновь насыщается его парами до давленія f . Если опредѣлять общее количество увлеченнаго воздухомъ пара, то оно будетъ пропорціонально упругости пара f чистаго растворителя.

Если имѣютъ дѣло съ водными растворами, то для опредѣленія относительной влажности f/f_1 можно воспользоваться методами гигрометріи.

Что касается общности приведенныхъ выше законовъ (стр. 148), то здѣсь наблюдаются совершенно такіе же исключенія, которые имѣлись въ законахъ осмотическаго давленія. Всѣ вещества, для которыхъ осмотическое давленіе оказывается слишкомъ высокимъ и въ которыхъ поэтому приходится допустить наличность диссоціаціи, разложенія на болѣе простыя молекулы, — всѣ эти вещества обнаруживаютъ совершенно такіе же отклоненія въ отношеніи пониженія упругости пара. Отношеніе между истиннымъ осмотическимъ давленіемъ и теоретическимъ какъ-разъ равно отношенію между истиннымъ пониженіемъ упругости и теоретическимъ. Фактъ этотъ служитъ вѣскимъ подтвержденіемъ правильности предположенія о томъ, что причина этихъ отклоненій лежитъ въ растворенномъ веществѣ, но никакъ не въ растворителѣ.



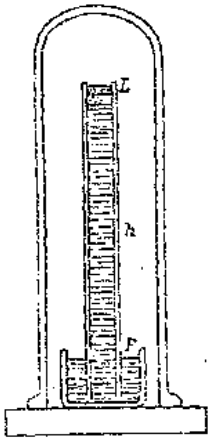
Фиг. 27.

Въ виду полной параллельности обоихъ этихъ явленій, осмотическаго давленія и пониженія упругости пара, можно спросить, не имѣется ли между ними нѣкоторой теоретической зависимости. Такая зависимость дѣйствительно существуетъ, тѣмъ что, зная законы осмотическаго давленія, можно вывести изъ нихъ законы пониженія упругости и наоборотъ.

Представимъ себѣ сосудъ въ видѣ длиннаго цилиндра (фиг. 28), замкнутаго наверху полупроницаемой перепонкой. Положимъ, что онъ наполненъ растворителемъ и опущенъ въ сосудъ F , въ который точно также налитъ чистый растворитель. Пусть въ L помѣщено немного раствора. Все это накрыто колоколомъ, изъ-подъ котораго выкачанъ воздухъ.

Растворъ и растворитель будутъ находиться въ равновѣсіи, если давленіе жидкаго столба FL будетъ равно осмотическому давленію; но жидкость испаряется въ F , равно какъ и растворъ въ L . Упругость пара раствора въ L долж-

на быть такая же, как и давление паровъ чистаго растворителя въ этомъ же мѣстѣ. Вудь она больше или меньше, жидкость въ h должна либо испаряться, либо опускаться; въ обоихъ случаяхъ давленіе на полупроницаемую перегородку измѣнилось бы, и жидкость стала бы либо входить, либо выходить. Процессомъ этимъ можно было бы воспользоваться для приведенія въ движеніе машины при постоянной температурѣ; мы имѣли бы такимъ образомъ регрессивн mobile второго рода, что невозможно.



Фиг. 28.

Давленіе паровъ жидкости F въ точкѣ L должно быть равно упругости пара растворителя безъ вѣса столба пара FL . Это давленіе какъ-равъ должно равняться упругости пара раствора.

Положимъ теперь, что намъ даны законы осмотического давленія. Пусть растворъ состоитъ изъ n граммъ-молекулъ раствореннаго вещества и N граммъ-молекулъ растворителя. Осмотическое давленіе равно, какъ извѣстно (стр. 142), тому давленію, которое произвело бы растворенное вещество, если бы оно выполняло данное пространство въ газообразномъ состояніи. Для нашего случая мы имѣемъ

$$pv = nRT, \text{ откуда } p = \frac{nRT}{v}. \text{ Чтобы найти } v, \text{ замѣтимъ, что } N \text{ мо-}$$

лекулъ растворителя вѣсятъ MN граммовъ, гдѣ M —молекулярный вѣсъ, и занимаютъ объемъ MN/s , гдѣ s —удѣльный вѣсъ растворителя. Отсюда мы имѣемъ

$$p = \frac{nRTs}{MN}. \text{ Высота столба растворителя } h, \text{ соответствующая этому давленію, вы-}$$

ражается равенствомъ $p = hs$, откуда $h = \frac{nRT}{MN}$. Но MN равно вѣсу растворителя,

въ которомъ заключается n молекулъ раствореннаго вещества; поэтому мы можемъ сказать: высота осмотического поднятія въ растворахъ одного и того же вещества при одинаковомъ вѣсовомъ содержаніи его не зависитъ отъ природы растворителя.

Выше было доказано, что упругость пара раствора f_1 меньше упругости пара растворителя f на величину давленія столба пара h , такъ что $f_1 = f - hd$, гдѣ d —плотность пара. Последнюю можно опредѣлить также изъ формулы $pv = RT$; p —упругость пара равна въ нашемъ случаѣ f , а d , такъ какъ формула относится къ одной граммъ-молекулѣ пара, равно вѣсу M дѣленному на объемъ

$$d = M/v. \text{ Отсюда получаемъ } d = \frac{fM}{RT}.$$

Наконецъ, если мы въ уравненіе $f_1 = f - hd$ вставимъ величины $h = \frac{nRT}{MN}$ и $d = \frac{fM}{RT}$, то получимъ $f_1 = f \left(1 - \frac{n}{N}\right)$, или $\frac{f - f_1}{f} = \frac{n}{N}$. Выше мы видѣли, что Рауль

на основаніи опытныхъ изслѣдованій пришелъ къ формулѣ $\frac{f - f_1}{f} = \frac{n}{N + n}$ (стр. 148).

Различіе обѣихъ формулъ зависитъ отъ того, что опыты производились съ растворами конечныхъ концентрацій, тогда какъ вычисленія относятся къ безконечно малой концентраціи. Если n весьма мало сравнительно съ N , то обѣ формулы даютъ одинаковый результатъ.

ГЛАВА ПЯТАЯ.

Точна замерзанія растворовъ.

Еще въ концѣ XVIII столѣтія Бладенъ (1788) въ своей необыкновенно точной для того времени работѣ нашелъ, что температура замерзанія соляныхъ растворовъ стоитъ въ простомъ отношеніи къ содержанію въ нихъ соли, именно, что температура замерзанія пропорціональна концентраціи. Работа эта была совершенно забыта; въ 1861 году Рюдорфъ снова открылъ этотъ же фактъ, а въ 1871 году де-Кювье подтвердилъ его, указавъ вмѣстѣ съ тѣмъ, что вещества, сходныя по своей природѣ, одинаково понижаютъ точку плавленія, если растворены въ водѣ въ количествахъ, пропорціональныхъ ихъ молекулярнымъ вѣсамъ. Дальнѣйшее развитіе этого вопроса долгое время задерживалось тѣмъ, что изслѣдованію подвергались лишь водные растворы, и притомъ почти исключительно растворы солей. Только въ послѣднее время Рауль, изучая растворы индифферентныхъ органическихъ веществъ, нашелъ весьма простой законъ, именно, что эквимолекулярные растворы, т.-е. такіе растворы, въ которыхъ содержаніе растворенныхъ веществъ пропорціонально молекулярнымъ вѣсамъ послѣднихъ, замерзаютъ при одинаковой температурѣ. Когда затѣмъ въ качествѣ растворителя были изслѣдованы, кромѣ воды, и другія вещества, то и для нихъ приведенный законъ оказался вѣрнымъ, только константа была уже другая. Такимъ образомъ, оказывается возможнымъ установить слѣдующую формулу.

Если Δ — пониженіе точки замерзанія растворителя, содержащаго n молекулъ раствореннаго вещества на G граммовъ растворителя, то

$$\Delta = r \frac{n}{G},$$

гдѣ r — константа, зависящая только отъ природы растворителя. Если молекулярный вѣсъ m вещества не извѣстенъ, то его можно найти, опредѣляя точку замерзанія раствора, заключающаго g граммовъ вещества въ G граммахъ растворителя. Въ этомъ случаѣ $n = \frac{g}{m}$, и равенство принимаетъ видъ $\Delta = \frac{rg}{mG}$, откуда получаемъ

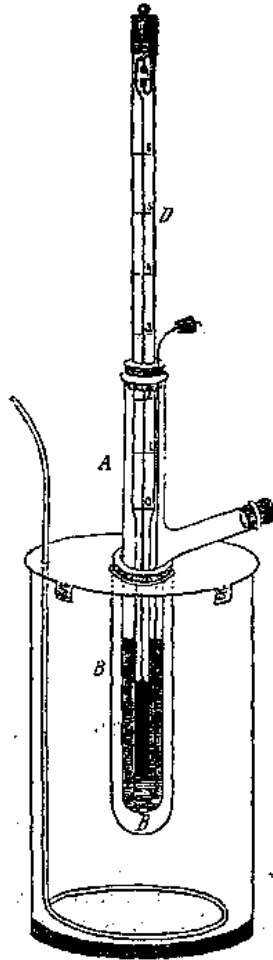
$$m = \frac{rg}{\Delta G}.$$

Константу r , которая, какъ было сказано, зависитъ только отъ природы растворителя, можно опредѣлить, растворявъ въ данной жидкости вещество съ извѣстнымъ молекулярнымъ вѣсомъ и опредѣливъ для него пониженіе точки замерзанія. Вставивъ полученныя величины въ первую формулу, находимъ $r = \frac{\Delta G}{n}$.

Этотъ законъ точно также справедливъ лишь для индифферентныхъ веществъ: соли, сидящія кислоты и основанія представляютъ исключенія. Но исключенія эти опять-таки стоятъ въ тѣснѣйшей связи съ отступленіями отъ законовъ осмотического давления и пониженія упругости; наблюдаемыя на опытѣ пониженія точекъ замерзанія оказываются (больше вычисленныхъ, при чемъ отношеніе между опытными величинами и теоретическими для большинства веществъ такое же, какое получается и въ другихъ явленіяхъ этого порядка).

На практикѣ для опредѣленія молекулярнаго вѣса лучше всего пользоваться изображеннымъ здѣсь приборомъ Векмана (1868). Въ пробирку A вставленъ термометръ D , подраздѣленный на соты доли градуса, и мѣшалка изъ платиновой проволоки. Въ эту пробирку вливаютъ отвѣшенное количество растворителя и вставляютъ ее въ другую болѣе широкую пробирку B , которая служитъ воздушной муфтой. Обѣ пробирки вставляются въ крышку толстостѣннаго стекляннаго сосуда C , наполненнаго водою или охлаждающей смѣсью, температура которой на 2 — 5° ниже точки замерзанія изслѣдуемой жидкости. Затѣмъ, постоянно помѣшывая жидкость (дѣйствіе помѣшыванія усиливается

тъмъ, что въ сосудѣ *A* бросаютъ несколько платиновыхъ обрѣзковъ), приступаютъ къ наблюденію температуры. Вначалѣ термометръ вслѣдствіе переохлажденія падаетъ ниже точки замерзанія, но затѣмъ, когда вещество начинаетъ замерзать, быстро поднимается и останавливается, наконецъ, на точкѣ замерзанія. Опредѣливъ этимъ путемъ совершенно точно точку замерзанія раствора, вносятъ въ *A* чрезъ боковое колѣно (изъ взятой пробы) определенное количество изслѣдуемаго вещества и повторяютъ опредѣленіе. Теперь замерзаніе происходитъ при болѣе низкой температурѣ, при чемъ разница обихъ температуръ представляетъ величину Δ , входящую въ приведенную выше формулу.



Фиг. 29.

Часто въ растворахъ происходитъ весьма сильное переохлажденіе, и при замерзаніи образуется слишкомъ большое количество льда. Въ силу этого остающійся растворъ дѣлается болѣе концентрированнымъ, и наблюдаемая температура оказывается ниже нормальной. Въ такихъ случаяхъ слѣдуетъ немного подогрѣть пробирку, чтобы большая часть льда растаяла, и, когда его останется немного, пробирку *A* снова вносятъ въ охлаждающій стазыгъ.

Легко предвидѣть, что между описаннымъ выше явленіемъ пониженія упругости пара и пониженіемъ точки замерзанія должна существовать подобная же теоретическая зависимость, какую мы имѣли между пониженіемъ упругости и осмотическимъ давленіемъ. Такая зависимость дѣйствительно существуетъ; она была указана впервые Гульдбергомъ (1870). Позднѣе (1886) Фантъ-Гоффъ существенно дополнилъ теорію этой зависимости и показалъ, какимъ образомъ константа r можетъ быть выведена изъ другихъ величинъ.

Прежде всего слѣдуетъ отвѣтить на вопросъ, выдѣляется ли изъ раствора (при его замерзаніи чистый ледъ ¹⁾, или растворъ замерзаетъ цѣликомъ. Опытныя и теоретическія изслѣдованія, посвященные этому вопросу, выяснили, что въ большинствѣ случаевъ выдѣляется чистый ледъ. При этомъ чистый ледъ (за исключеніемъ нѣкоторыхъ случаевъ) будетъ выдѣляться до тѣхъ поръ, пока концентрація раствора не увеличится настолько, что растворенное вещество станетъ выкристаллизовываться въ силу происходящаго пониженія температуры.

Легко доказать методомъ, приведеннымъ на страницѣ 129, что температура, при которой выдѣляется ледъ изъ раствора, какъ-разъ соответствуетъ той точкѣ, въ которой ледъ и растворъ имѣютъ одинаковую упругость пара. Въ этой точкѣ ледъ и растворъ даютъ систему равновѣсія при непосредственномъ соприкосновеніи, а потому равновѣсіе это должно поддерживаться и черезъ посредство пара, такъ что послѣдній долженъ имѣть въ обоихъ случаяхъ одинаковую упругость.

Если бы эта упругость была не одинаковая, можно было бы устроить машину, которая непрестанно превращала бы теплоту въ работу при постоянной температурѣ, что противно второму началу.

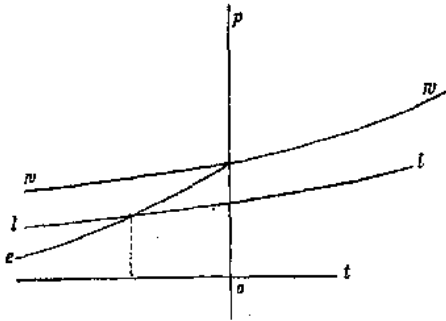
Отсюда слѣдуетъ, что тѣ законы, которые выше мы нашли для упругости паровъ эквимолекулярныхъ растворовъ, должны (быть справедливы и для пониженія ихъ точекъ замерзанія.

Для болѣе нагляднаго представленія имѣющихся здѣсь соотношеній вообразимъ себѣ кривую упругости пара воды *mw* (фиг. 30), гдѣ температуры взяты

¹⁾ Подъ словомъ „ледъ“ здѣсь подразумѣвается вообще замерзшій растворитель, будь то бензолъ, вода и т. д.

за абсциссы, а упругости паровъ за ординаты. Кривая упругости паровъ льда *e* при 0° имѣетъ общую точку съ кривой упругости для воды (стр. 129). Ниже 0° кривая упругости паровъ льда лежитъ ниже соответственной кривой для воды (перехожденной). Наконецъ, кривая упругости пара раствора *l* лежитъ ниже кривой упругости паровъ чистой воды, при чемъ ординаты ея постоянно составляютъ одинаковую долю соответственныхъ ординатъ чистой воды.

Точка замерзанія раствора изобразится абсциссой той точки, въ которой пересѣкаются кривыя упругости пара льда *e* и раствора *l*, такъ какъ упругости эти, какъ было доказано выше, при точкѣ замерзанія должны быть равны.



Фиг. 30.

При тѣхъ незначительныхъ различіяхъ температуръ, съ которыми приходится имѣть здѣсь дѣло, соответственные части кривыхъ упругостей паровъ можно принять за прямыя линіи. Легко видѣть, что точка пересѣченія *e* и *l* должна подвинуться влѣво въ томъ же отношеніи, въ какомъ *l* опустится ниже *w*. Это пониженіе — относительное пониженіе упругости, — какъ это мы уже нашли раньше и экспериментальнымъ, и теоретическимъ путемъ, оказывается пропорціональнымъ содержанію раствореннаго вещества въ растворѣ, а потому пониженіе точки замерзанія точно также должно быть пропорціонально содержанію вещества въ растворѣ, что и подтверждается опытомъ.

Константа γ можетъ быть выведена слѣдующимъ образомъ. Представимъ себѣ, что въ цилиндръ съ полупроницаемой стѣнкой помѣщено большое количество раствора содержащаго n молекулъ раствореннаго вещества на G граммовъ растворителя. Проведя на поршень давленіе, которое весьма мало отличается отъ осмотическаго давленія, вытѣсимъ изъ цилиндра такое количество растворителя, которое содержитъ одну граммъ-молекулу раствореннаго вещества. Если p — осмотическое давленіе, а w — объемъ вытѣсненной жидкости, то потребная на эту оперцію работа выразится черезъ pw , которое въ свою очередь равно RT . Процессъ этотъ совершается при температурѣ плавленія T растворителя. Вытѣсненное при этомъ изъ цилиндра количество растворителя равно G/n граммовъ.

Заморозимъ теперь это количество растворителя; при этомъ выдѣлится $\frac{G}{n} \times w$ единицъ тепла, гдѣ w теплота плавленія одного грамма растворителя. Затѣмъ охладимъ все на Δ° , пока не достигнемъ точки замерзанія раствора и, приведя ледъ въ соприкосновеніе съ растворомъ, дадимъ ему растаять. При этомъ поглотителъ опять $\frac{G}{n} \times w$ единицъ тепла, но уже при болѣе низкой температурѣ $T - \Delta$. Въ заключеніе нагреемъ все до температурѣ T , и приведемъ всю систему снова въ прежнее состояніе.

Процессъ этотъ представляетъ обратимый круговой процессъ. Поэтому вся совершенная теплотой работа должна составлять Δ/T часть всего количества теплоты, перешедшаго съ болѣе высокой къ болѣе низкой температурѣ; при чемъ Δ означаетъ разницу температуръ, а T — абсолютную температуру перехода. Въ нашемъ случаѣ перенесенное количество тепла равно $\frac{G}{n} \times w$, а потому въ работу превратится $\frac{\Delta Gw}{Tn}$. Но выше мы нашли, что работа эта равна pw или RT , а потому

$$\frac{\Delta Gw}{Tn} = RT.$$

Итакъ, мы имѣемъ $\Delta = \frac{RTn}{w} \cdot \frac{n}{G}$

Сравнивая эту величину съ величиною, данной для Δ на стран. 153, мы видимъ, что $r = \frac{RT^2}{w}$. Такимъ образомъ, константа r определяется скрытой теплотой плавленія w и абсолютной температурой плавленія.

Чтобы показать прилаганіе формулы, вычислимъ константу для воды. Въ формулѣ $r = \frac{RT^2}{w}$ константа $R = 8,31 \times 10^7$, $T = 273$, $w = 80$, $cal. = 335 \times 10^7$; откуда $r = 1850$.

Для проверки выраженія $r = \frac{RT^2}{w}$, выведеннаго теоретическимъ путемъ, Фантъ-Гооетъ (1837), которому мы обязаны этимъ выводомъ, вычислялъ цѣлый рядъ константъ изъ величины скрытой теплоты плавленія w и абсолютной температуры плавленія T , полученные результаты онъ сравнилъ съ числами, найденными Раудемъ эмпирическимъ путемъ. Вотъ эти числа:

	T .	w .	RT^2 w	r .
Вода	273	79	1850	1890
Уксусная кислота	290	43,2	3830	3860
Муравьиная кислота	281,5	55,6	2840	2770
Бензолъ	277,9	29,1	5300	5000
Нитробензолъ	278,3	22,3	6950	7070

Совпаденіе весьма удовлетворительно, особенно если принять во вниманіе, что теплоты плавленія опредѣлены съ довольно сомнительной точностью. Дальнѣйшая болѣе обстоятельная проверка этихъ результатовъ, произведенная Эйманномъ и другими, еще болѣе подтвердила точность приведенной формулы.

ГЛАВА ШЕСТАЯ.

Заключеніе.

Законы воздѣйствія раствореннаго вещества на точки кипѣнія и плавленія растворителя до такой степени сходны между собой, что невольно задаетъ себѣ вопросъ, какой общій элементъ ихъ обуславливаетъ это сходство. Если взглянуть съ этой точки зрѣнія на теоретическій выводъ общихъ формулъ, то мы приходимъ къ слѣдующимъ заключеніямъ.

Молекулярный вѣсъ газа опредѣляется работой w , которую приходится совершить, когда газъ образуется въ данномъ пространствѣ подъ какимъ-нибудь давленіемъ p . Работа эта не зависитъ отъ давленія p , она пропорціональна абсолютной температурѣ и количеству газа. Если послѣднее опредѣлить такъ, чтобы при одной и той же температурѣ работа была бы одинакова для всѣхъ газовъ, то получаются такія количества газовъ, которыя стоятъ въ отношеніи ихъ молекулярныхъ вѣсовъ.

Но разбавленные растворы подчиняются тѣмъ же законамъ, что и газы, поэтому только что приведенное опредѣленіе понятія молекулярный вѣсъ годится и для разбавленныхъ растворовъ; мало того, величины работы, получаемыя въ обоихъ этихъ случаяхъ, могутъ быть непосредственно сравниваемы между собой, а потому между молекулярными вѣсами, полученными тѣмъ или другимъ изъ этихъ способовъ, собственно нѣтъ никакого принципиальнаго различія.

Уклоненія, встрѣчающіяся въ растворахъ, имѣютъ то же основаніе, какъ и уклоненія, получаемыя при опредѣленіи молекулярнаго вѣса вещества по плотности его паровъ; уклоненія эти зависятъ отъ измѣненія химическаго состоянія, полимеризаціи и разложенія. Различные растворители дѣйствуютъ на

растворенное вещество подобно тому, какъ различныя температуры и давленія дѣйствуютъ на пары.

Итакъ, опредѣливъ въ растворенномъ веществѣ какимъ-нибудь образомъ величину pv для опредѣленной температуры, мы уже легко находимъ, для какаго количества даннаго вещества въ уравненіи $pv = RT$ константа R имѣетъ нормальную величину, т.-е. $8,31 \times 10^7$ (стр. 52). Такимъ образомъ, опредѣленіе молекулярнаго вѣса въ растворахъ носитъ совершенно тотъ же характеръ, какъ и въ парахъ, гдѣ мы опредѣляемъ величины давленія, объема и температуры, удовлетворяющія уравненію $pv = RT$.

Если взглянуть съ этой точки зрѣнія на все три метода опредѣленія молекулярнаго вѣса, то легко убѣдиться, что все дѣло дѣйствительно сводится къ опредѣленію путемъ болѣе или менѣе непосредственнымъ все тѣхъ же трехъ величинъ. Всего яснѣе это замѣтно при опредѣленіи молекулярнаго вѣса изъ осмотическаго давленія. Здѣсь содержаніе раствореннаго вещества къ раствору даетъ величину объема, давленіе же и температура измѣряются непосредственно.

При двухъ другихъ методахъ температура измѣряется непосредственно, а объемъ находится изъ содержанія. Что касается давленія, то оно опредѣляется посредственно изъ величины осмотической работы, которая производится малыми измѣненіями концентрации раствора. Легко получить формулы, употребляемыя при этомъ, стоитъ только величину этой работы выразить черезъ другія подходящія величины, напримѣръ, черезъ теплоту плавленія или испаренія.

Собственно говоря, всякій приборъ для измѣренія давленія, всякій манометръ, представляетъ изъ себя приспособленіе для измѣренія давленія, именно, но только что указанному приему.

Возьмемъ для примѣра обыкновенный ртутный манометръ, въ которомъ давленіе измѣряется высотой ртутнаго столба. Высота эта пропорциональна давленію, и это зависитъ оттого, что работа поднятія ртути при малыхъ колебаніяхъ манометра равна соотвѣтственной работѣ, производимой давленіемъ при измѣненіи объема въ манометрѣ. Вообще нельзя представить себѣ такой манометръ, въ которомъ измѣряемое давленіе не производило бы измѣненія объема и, слѣдовательно, не совершало бы работы; теорія всякаго манометра покоится на томъ, что работа эта приравнивается къ нѣкоторой другой работѣ, собственно производящей измѣненіе манометра.

Итакъ, вычисляя работу, совершаемую при измѣненіи концентрации раствора, мы опредѣляемъ давленіе и такимъ образомъ находимъ третью искомую величину газоваго уравненія. Всякій процессъ, который совершаетъ измѣненіе концентрации раствора, позволяетъ вычислить величину осмотическаго давленія, необходимо только, чтобы процессъ этотъ можно было совершить обратимымъ путемъ, по крайней мѣрѣ теоретически, чтобы такимъ образомъ можно было вычислить наибольшую величину работы. Всякій подобный процессъ можетъ служить основой для соотвѣтственнаго метода опредѣленія молекулярнаго вѣса.

Съ другой стороны, зная молекулярный вѣсъ вещества, легко на основаніи осмотическихъ законовъ вычислить работу для каждаго процесса, измѣняющаго концентрацію раствора. По второму началу величина этой работы не зависитъ отъ пути, по которому совершается процессъ, если только онъ обратимъ. Такимъ образомъ, опредѣливъ осмотическую работу, мы въ то же время опредѣляемъ вообще общее количество энергіи, которое можетъ быть получено въ видѣ работы изъ данной системы при данномъ измѣненіи концентрации раствора (одного или нѣсколькихъ веществъ). Отсюда вытекаютъ законы, управляющіе превращеніемъ химической энергіи въ другія формы ея, ибо химическіе процессы въ большинствѣ случаевъ могутъ быть сведены къ измѣненію количества даннаго вещества въ данномъ объемѣ, т.-е. къ измѣненію концентрации вещества. Даже въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ не замѣчается непосредственнаго измѣненія концентрации, какъ-то: при возникновеніи или исчезновеніи твердаго ве-

щества, оказывается возможным, основываясь на той же точкѣ зрѣнія, установить истинные законы явленія. Такимъ образомъ, ученіе объ осмотическомъ давленіи находитъ себѣ весьма разнообразныя примѣненія.

Однако, несмотря на громадное значеніе этихъ законовъ, не слѣдуетъ забывать, что воѣ они годны только для *разбавленныхъ растворовъ*; въ случаѣ концентрированныхъ растворовъ ихъ приходится замѣнять болѣе сложными законами, которые изучены пока весьма мало. Въ посредственныхъ и непосредственныхъ отношеніяхъ, вытекающихъ изъ простыхъ формулъ, мы имѣемъ въ сущности дѣло съ предѣльными законами, такъ что въ каждомъ частномъ случаѣ необходимо прежде всего наследовать, въ какихъ предѣлахъ можно пользоваться этими законами для полученія количественныхъ соотношеній.

ГЛАВА СЕДЬМАЯ.

Растворы солей.

Какъ было указано, цѣлая группа веществъ, именно, кислоты, основанія и соли, въ водныхъ растворахъ уклоняются отъ простыхъ законовъ. Этотъ фактъ не представляетъ однако какой-нибудь специфической особенности названныхъ веществъ, такъ какъ въ большинствѣ другихъ растворителей они относятся совершенно нормально, производя дѣйствіе, точно соответствующее вычисленной величинѣ молекулярнаго вѣса. Точно также сравнительно съ другими растворителями вода не представляетъ какихъ-либо исключеній, когда въ ней растворены индифферентныя вещества. Исключенія замѣчаются лишь тогда, когда въ водѣ растворены упомянутыя выше соединенія, и объясняются взаимодѣйствіемъ обихъ факторовъ ¹⁾.

Молекулярный вѣсъ названныхъ веществъ, при опредѣленіи его въ водномъ растворѣ по одному изъ указанныхъ выше методовъ, постоянно оказывается меньше, чѣмъ слѣдуетъ согласно химической формулѣ. Если M —молекулярный вѣсъ, отвѣчающій формулѣ, а M_w —найденный изъ воднаго раствора, то можно положить $M=iM_w$, гдѣ i представляетъ число, постоянно большее единицы; оно можетъ доходить до 4 и даже до 5. Слѣдуетъ замѣтить, что различные методы опредѣленія молекулярнаго вѣса для одного и того же раствора даютъ одну и ту же величину i . Растворъ хлористаго калия, для котораго i равно приблизительно 2, показываетъ вдвое большее, чѣмъ слѣдуетъ по формулѣ, пониженіе точки плавленія; вмѣстѣ съ тѣмъ въ немъ и пониженіе упругости пара, а также осмотическое давленіе оказывается тоже вдвое больше, чѣмъ слѣдуетъ. Число i не зависитъ поэтому отъ метода опредѣленія, но лишь отъ природы раствореннаго вещества, а также до нѣкоторой степени отъ концентраціи и температуры.

Выше мы уже указывали на объясненіе этого факта. Приходится допустить, что названныя вещества въ растворахъ диссоциируютъ, т.-е. распадаются на части болѣе простого состава, подобно тому какъ хлористый аммоній диссоциируетъ въ паробразномъ состояніи. Конечно, здѣсь идетъ дѣло о диссоціаціи особаго рода, которая находится въ тѣснѣйшей связи съ электрическими свойствами этихъ растворовъ; о ней мы будемъ подробно говорить въ главѣ объ электрохиміи. Здѣсь слѣдуетъ только замѣтить, что если принимать во

¹⁾ Не мѣшаетъ здѣсь замѣтить объ одной особенноти, которая, какъ это увидимъ впоследствии, имѣетъ огромное значеніе для теоріи этого явленія, именно: растворы, имѣющіе это исключительное положеніе, и только они одни, оказываются электролитами. Оба эти явленія постоянно связаны другъ съ другомъ. Кромѣ воды, и нѣкоторые другіе растворители, ацетонъ, жидкій амміакъ, чистая азотная кислота, обладаютъ тѣмъ же свойствомъ, но въ значительно меньшей степени.

вниманіе множитель ϵ , то окажется, что растворы солей, кислотъ и основаній точно также подчиняются общимъ законамъ растворовъ.

Въ полямъ согласіи съ этимъ фактомъ находятся и всѣ прочія свойства соляныхъ растворовъ. Для всякаго химическаго соединенія, какъ извѣстно, характерно то, что составныя части его, вступая между собою въ соединеніе, совершенно теряютъ свои первоначальныя свойства или, по крайней мѣрѣ, измѣняютъ ихъ въ болѣе или менѣе значительной степени; наоборотъ, въ разбавленныхъ растворахъ солей наблюдается полная независимость свойствъ одной составной части отъ природы и свойствъ другой части. Такъ, всѣ разбавленные растворы солей никкеля окрашены въ одинъ и тотъ же зеленый цвѣтъ; мало того, ближайшія изслѣдованія интенсивности окраски показали, что степень окраски одинакова въ томъ случаѣ, если растворы содержатъ одинаковое количество никкеля, независимо отъ того, съ какой кислотой онъ связанъ. Точно также всѣ растворимыя двухромокислыя и марганцовистокислыя соли имѣютъ одинаковую окраску, при чемъ природа металла не оказываетъ на нее ни малѣйшаго вліянія ¹⁾.

Сказанное здѣсь насчетъ окраски можетъ быть отнесено и ко всѣмъ прочимъ свойствамъ соляныхъ растворовъ. Фактъ этотъ, правда, еще не въ совершенномъ видѣ, былъ подмѣченъ впервые Вальсономъ (Valson 1874) на удѣльныхъ вѣсахъ растворовъ, заключающихъ эквивалентныя количества различныхъ солей, и былъ выраженъ въ такъ называемомъ законѣ „модулей“.

Если удѣльные вѣса различныхъ растворовъ, содержащихъ на одинаковомъ количество воды эквивалентныя количества солей, расположить въ таблицу такъ, чтобы всѣ соли съ одинаковымъ основаніемъ помѣщались въ вертикальномъ столбцѣ, а всѣ соли съ одинаковой кислотой въ горизонтальномъ, то оказывается, что разность между соответственными членами обонхъ рядовъ въ обонхъ направленіяхъ будетъ постоянна. Отсюда слѣдуетъ, что удѣльный вѣсъ эквивалентныхъ соляныхъ растворовъ получается отъ сложенія двухъ членовъ, изъ которыхъ одинъ зависитъ только отъ кислоты, другой только отъ основанія.

За исходный пунктъ Вальсонъ принялъ нормальный растворъ хлористаго аммонія (53,5 гр. въ литрѣ) съ удѣльнымъ вѣсомъ 1,015 и опредѣлилъ величину слагаемыхъ (въ сотыхъ доляхъ), которыя нужно прибавлять для вычисленія удѣльныхъ вѣсовъ прочихъ растворовъ.

Калій	30	Желѣзо	37	Бромъ	34
Натрій	25	Цинкъ	41	Іодъ	64
Кальцій	27	Мѣдь	42	Сѣрниокислыя соли	20
Магній	20	Кадмій	61	Азотнокислыя „	15
Стронцій	55	Свинецъ	103	Углекислыя „	14
Барій	73	Серебро	105	Двууглекислыя „	16
Марганецъ	37	Хлоръ	0		

Чтобы найти, напримѣръ, плотность нормальнаго раствора азотнокислаго кальція, нужно прибавить къ 1,015 постоянную кальція 27 и азотной кислоты 15; откуда получается 1,057, что близко согласуется съ опытомъ.

На ряду съ только-что описанными свойствами и всѣ другія свойства растворовъ, изслѣдованныя въ этомъ отношеніи, какъ оказывается, слѣдуютъ тому же закону, именно: свойства соляныхъ растворовъ опредѣляются двумя слагаемыми, изъ которыхъ одно зависитъ только отъ металла (или отъ замѣняющаго его радикала, напр., аммонія), а другое только отъ галогена или отвѣщающаго ему радикала.

Иными словами, соли въ разбавленныхъ растворахъ относятся такъ, какъ если бы составныя части ихъ вовсе не были связаны между собой; измѣненіе первоначальныхъ свойствъ составныхъ частей, столь характерное для всякаго

¹⁾ Все-таки кажущіяся исключенія изъ этого правила будутъ объяснены ниже.

соединения, вовсе не наблюдается въ соляныхъ растворахъ. Если прибавить сюда, что соляные растворы, и только они одни, судя по осмотическимъ свойствамъ ихъ, должны заключать больше молекулъ, чѣмъ слѣдуетъ, сообразно ихъ молекулярному вѣсу, то мы придемъ къ заключенію, что такъ оно и есть на самомъ дѣлѣ, и что въ разбавленныхъ водныхъ растворахъ соли действительно являются не въ видѣ сложныхъ соединений, а распадаются на болѣе простые составныя части свои.

Каковы же эти части? Очевидно, что, когда соль состоитъ всего изъ двухъ элементовъ, вопросъ этотъ рѣшается самъ собой. Составными частями хлористаго натрія могутъ быть только хлоръ и натрій или соединенія этихъ элементовъ съ водою ¹⁾. Замѣтимъ, что растворы хлористаго натрія вовсе не обнаруживаютъ никакихъ свойствъ, присущихъ элементарному хлору, да въ этихъ растворахъ и нѣтъ собственно свободнаго хлора. Свободный хлоръ, соотвѣтственно формулѣ Cl_2 , имѣетъ молекулярный вѣсъ 71, тогда какъ молекулярный вѣсъ хлора, присутствіе котораго приходится допустить въ растворѣ хлористаго натрія, долженъ отвѣчать формулѣ Cl , съ числовой величиной 35,5. Итакъ, если въ растворѣ хлористаго натрія дѣйствительно заключается элементарный хлоръ, то онъ долженъ представлять аллотропическую форму обыкновеннаго хлора.

То же самое можно сказать и о другой составной части хлористаго натрія; заключающійся въ растворѣ натрій не обладаетъ свойствами обыкновеннаго металлическаго натрія; его опять-таки мы будемъ разсматривать, какъ аллотропическую форму обыкновеннаго натрія.

Составныя части, на которыя распадаются соли болѣе сложнаго состава, могутъ быть опредѣлены по аналогіи съ предыдущимъ. Всѣ натронныя соли, очевидно, должны заключать аллотропическій натрій, а другою составною частью ихъ будетъ все то, что связано съ натріемъ. То же самое относится къ хлористымъ соединеніямъ. Къ аллотропическому хлору примыкаютъ, такимъ образомъ, атомныя группы NO_2 —въ азотнокислыхъ соляхъ, SO_4 —въ сульфатахъ, ClO_2 —въ хлорноватыхъ соляхъ, ClO_3 —въ хлорныхъ. Съ другой стороны, аммоній NH_4 и аналогичные ему радикалы, способные замѣщать металлы, играютъ ту же роль, что натрій. Для большей краткости выраженія мы будемъ называть составныя части солей іонами ²⁾; при чемъ іонъ, аналогичный натрію, мы будемъ называть катиономъ, а аналогичный хлору—аниономъ.

Противъ допущенія іоновъ можно возразить, что они до сихъ поръ не получены въ свободномъ состояніи и что самое существованіе ихъ есть чистѣйшая гипотеза. На это мы отвѣтимъ, что электрическія свойства, присущія, судя по опытамъ, іонамъ, показываютъ, что свободные іоны никакъ образомъ не могутъ быть получены въ отдѣльности въ свободномъ состояніи въ такомъ количествѣ, чтобы ихъ можно было подвергнуть изслѣдованію. Благодаря этимъ электрическимъ свойствамъ во взятомъ соляномъ растворѣ всегда будутъ находиться химически эквивалентныя количества аніона и катиона.

Съ другой стороны, мы можемъ сказать, что существованіе іоновъ подтверждается еще тѣмъ, что свойства ихъ оказываются иными сравнительно со свойствами ихъ суммы, проявляющимися въ соляномъ растворѣ. Отношенія эти всего легче себѣ уяснить на основаніи основныхъ фактовъ аналитической хи-

¹⁾ Часто принимали, что части эти соединяются съ водою такимъ образомъ, что вмѣсто хлора и натрія получается, наприм., хлористый водородъ и гидратъ окиси натрія, подобное допущеніе противорѣчитъ тому факту, что при смѣшеніи растворовъ этихъ веществъ происходитъ замѣтное выдѣленіе тепла, измѣненіе объема и цѣлый рядъ другихъ явленій. Все это показываетъ, что вещества эти не могутъ существовать въ неизмѣнномъ видѣ рядомъ другъ съ другомъ, но дѣйствуютъ другъ на друга химически.

²⁾ Названія эти даны іонамъ на основаніи электрическихъ свойствъ, которыя будутъ описаны ниже.

ми. Въ ней мы почти не находимъ реакцій на отдѣльныя соли, а лишь реакціи на іоны. Хлористый барій, напримѣръ, является реактивномъ не на сѣрнокислый барій и не на сѣрную кислоту, а на іонъ SO_4 , такъ какъ всякая соль, заключающая этотъ іонъ, даетъ осадокъ съ хлористымъ баріемъ. Точно также сѣрная кислота, или вообще всякая соль, заключающая іонъ SO_4 , является реактивомъ на іонъ Ba , такъ какъ всякая соль барія даетъ осадокъ съ сѣрною кислотой и, вообще, со всякой сѣрнокислой солью. Число подобныхъ примѣровъ можно было бы увеличить до безконечности ¹⁾.

Итакъ, впредь мы будемъ разсматривать соляные растворы, какъ бинарные смѣси ихъ іоновъ. Дальнѣйшее изученіе предмета покажетъ, что этого рода представленіе о растворахъ вытекаетъ не только изъ фактовъ, группирующихся около осмотического давленія и методовъ опредѣленія молекулярнаго вѣса, или около физическихъ свойствъ и аналитическихъ реакцій; представленіе это подтверждается также электрохимическими отношеніями и химическимъ равновѣсіемъ соляныхъ растворовъ. Мало того, явленія эти показываютъ, что указанная представленія являются единственно возможными.

КНИГА ШЕСТАЯ.

С и с т е м а т и к а.

ГЛАВА ПЕРВАЯ.

Выборъ пайныхъ вѣсовъ.

Анализъ подходящаго соединенія данныхъ элементовъ еще не даетъ возможности установить величину ихъ пайныхъ вѣсовъ. Въ химическомъ анализѣ мы опредѣляемъ лишь числовыя отношенія, въ которыхъ соединяются между собой элементы. Но, кромѣ этихъ чиселъ, необходимо еще знать рациональныхъ множителей, отвѣчающихъ закону кратныхъ отношеній; относительно величинъ этихъ множителей основныя законы стехіометріи не даютъ намъ никакихъ указаній.

Если, напримѣръ, мы покажемъ, что 16 частей кислорода соединяются съ одной стороны, съ 1,008 частей водорода, а съ другой, съ 12,00 частями углерода, то этимъ мы устанавливаемъ лишь то, что водородъ и углеродъ могутъ соединяться между собою только въ отношеній $m \times 1,008$ къ $n \times 12,00$, гдѣ m и n цѣлыя числа. Требования это будетъ выполнено и въ томъ случаѣ, если вмѣсто чиселъ 1,008 и 12,00 мы возьмемъ кратныя имъ числа или же, наоборотъ, числа, въ нѣсколько разъ меньшія.

Если бы всѣ элементы соединялись между собою только въ одномъ отношеніи, то сомнѣніе въ выборѣ пайныхъ вѣсовъ разсѣялось бы само собой, такъ какъ за пайные вѣса можно было бы принять числа, удовлетворяющія этимъ отношеніямъ. Въ этомъ случаѣ каждое соединеніе всегда заключало бы по одному паю входящихъ въ составъ его элементовъ. На дѣлѣ же бываетъ иначе: законъ кратныхъ отношеній гласитъ, что элементы могутъ соединяться въ различныхъ отношеніяхъ, и опытъ показываетъ, что такъ оно и есть въ огромномъ большинствѣ случаевъ.

¹⁾ За подробностями отсылаемъ къ Ostwald, Grundlagen der analytischen chemie, 2. Aufl. 1897. Есть и русскій переводъ.

Такимъ образомъ, величина пайныхъ вѣсовъ остается не вполне опредѣленной. Чтобы устранить эту неопредѣленность, ученіе пайныхъ вѣсовъ должно найти дальнѣйшее соотношеніе, которое привело бы къ опредѣленію „петниной“, т. е. наиболѣе цѣлесообразной величины пайныхъ вѣсовъ.

Атомическая гипотеза, непосредственно связанная съ законами пайныхъ вѣсовъ, не даетъ возможности къ рѣшенію этого вопроса; хотя она также требуетъ, чтобы изъ всѣхъ возможныхъ пайныхъ вѣсовъ былъ однимъ былъ атомный вѣсъ, однако, она не даетъ никакого независимаго критерія для опредѣленія его величины.

Первая попытка къ окончательному рѣшенію этого вопроса была сдѣлана Верцеліусомъ, который для этой цѣли воспользовался закономъ Гэ-Люссака, т. е. соотношеніемъ между плотностью газа и величиной его пайнаго вѣса. Если бы плотности газообразныхъ элементовъ были пропорціональны ихъ пайнымъ вѣсамъ или числамъ кратнымъ имъ, то оба ряда чиселъ можно было бы принять пропорціональными другъ другу, и, такимъ образомъ, явилась бы возможность установить истинную величину пайныхъ вѣсовъ. Верцеліусъ какъ разъ и старался опереться на этотъ принципъ.

Однако, вскорѣ пришлось отказаться отъ него. Если элементы и можно было разсматривать съ этой точки зрѣнія, то нельзя было сдѣлать этого съ соединеніями, такъ какъ въ послѣднемъ случаѣ приходилось бы пренебречь основнымъ закономъ, согласно которому пайный вѣсъ сложнаго вещества долженъ быть равенъ суммѣ пайныхъ вѣсовъ его элементовъ. Затрудненія, возникающія при рѣшеніи этого вопроса, изложены нами выше (стр. 47). Они были устранены введеніемъ новаго понятія, понятія—„молекулярный вѣсъ“, которое дало возможность точно формулировать имѣющія здѣсь мѣсто соотношенія. Установленіе этого понятія относится уже къ позднѣйшему времени.

Самъ Верцеліусъ, въ свое время стоявшій во главѣ всѣхъ этихъ изслѣдованій, долженъ былъ довольствоваться при рѣшеніи этой задачи менѣе опредѣленными основаніями. Онъ положилъ въ основу своихъ изслѣдованій принципы простоты и аналогіи, которыми онъ пользовался при выработкѣ формулъ химическихъ соединеній.

Пайные вѣса устанавливались такимъ образомъ, чтобы составъ наиболѣе извѣстныхъ и важныхъ соединеній выражался возможно простой формулой. Затѣмъ заботились о томъ, чтобы формулы химическихъ веществъ имѣли аналогичный составъ. Желѣзо, какъ извѣстно, образуетъ два соединенія съ кислородомъ, изъ которыхъ одно на 56 граммовъ желѣза содержитъ 16 граммовъ кислорода, а другое 24. Проще всего допустить, что въ первомъ окислѣ содержится одинаковое число атомовъ желѣза и кислорода, а во второмъ на два атома желѣза приходится три атома кислорода. Конечно, можно было бы принять во второмъ окислѣ отношеніе атомовъ 1:1, тогда въ первомъ окислѣ должно было бы быть на три атома желѣза два атома кислорода, но это Верцеліусу казалось менѣе простымъ. И вотъ почему: формулы соединеній желѣза, собственно говоря, одинаково просты въ обоихъ случаяхъ, но извѣстнѣе цѣлый рядъ другихъ окисловъ, которые по свойствамъ своимъ аналогичны иному окислу желѣза, и въ которыхъ по второму принципу пришлось бы вездѣ принять также три атома металла и два атома кислорода. Съ другой стороны, окиси алюминія Верцеліусъ придалъ формулу Al_2O_3 ; она сложнѣе формулы AlO и даже не находитъ себѣ никакихъ оправданій въ существованіи другихъ соединеній алюминія съ кислородомъ, но зато окись алюминія въ своихъ соединеніяхъ обнаруживаетъ близкую аналогію съ соединеніями окиси желѣза, Fe_2O_3 .

Несмотря на неопредѣленность всѣхъ этихъ основаній, Верцеліусъ съ помощью ихъ построилъ свою систему пайныхъ вѣсовъ, которая впоследствии подверглась всего лишь одному существенному измѣненію, именно, пайные вѣса щелочныхъ металловъ пришлось уменьшить вдвое, т. к. Верцеліусъ считалъ щелочные металлы эквивалентными щелочоземельнымъ.

Надежное средство для выбора пайных вѣсовъ химіи, казалось, получило въ открытомъ Дюлонгомъ и Пти законѣ теплоемкости элементарныхъ веществъ (стр. 139). Но случайная неудача не мало повредила примѣненію этого закона. Среди измѣренныхъ теплоемкостей, между прочимъ, находились числа для кобальта и теллура, по которымъ никакъ нельзя было вывести аналогіи перваго элемента съ никкелемъ, а втораго съ сѣрой, между тѣмъ, какъ аналогія эта несомнѣнна. Зависѣло это отъ того, что изслѣдованіе было произведено надъ нечистыми веществами. Такъ какъ опыты эти не были повторены, то Берцелиусъ имѣлъ полное право, основываясь на химическихъ данныхъ, отвергнуть выводы покоившіеся на принципахъ Дюлонга и Пти.

Открытие изоморфизма (стр. 132) доставило новое весьма важное и при томъ совершенно объективное средство для характеристики химической аналогіи. Явилась возможность выбирать пайные вѣса такъ, чтобы формулы изоморфныхъ химическихъ соединений имѣли аналогичный составъ.

Средство это во всѣхъ случаяхъ подтвердило правильность выбора Берцелиуса, но вначалѣ оно могло находить себѣ примѣненіе лишь въ узкихъ предѣлахъ. Болѣе широкое примѣненіе его неоднократно встрѣчало затрудненія въ томъ, что методы доказательства наличности изоморфизма, равно какъ и отличіе истиннаго изоморфизма отъ случайнаго совпаденія формъ, развивались весьма медленно.

Учебникъ химіи Гмелина, пользовавшійся въ свое время широкимъ распространеніемъ, способствовалъ всеобщему признанію таблицы пайныхъ вѣсовъ, которая, впрочемъ, была приведена въ немъ съ оговоркой, что она представляетъ простую сводку эквивалентныхъ вѣсовъ. Въ дѣйствительности, эти эквивалентные вѣса представляли наиболѣе цѣлесообразно выбранныя величины изъ различныхъ эквивалентныхъ чиселъ, удовлетворявшихъ закону кратныхъ отношеній; вполне опредѣленный выборъ истинныхъ пайныхъ вѣсовъ тогда былъ еще невозможенъ.

Блестящее развитіе органической химіи, послѣдовавшее въ 40-хъ годахъ, привело къ установленію понятія „молекулярный вѣсъ“. Въ немъ было дано вполне независимое средство для выбора молекулярнаго вѣса соединеній, — оставалось установить пайный вѣсъ самихъ элементовъ. Послѣдній необходимо было выбирать такъ, чтобы въ формулахъ сложныхъ соединеній никогда не встрѣчались дробныя части пайныхъ вѣсовъ элементовъ; этимъ путемъ устанавливалась по крайней мѣрѣ верхняя граница пайнаго вѣса элементовъ. Нижняя граница опредѣлилась тѣмъ, что за пайные вѣса были приняты наибольшія числа, не противорѣчившія только что указанному правилу. Установленными такимъ образомъ пайными вѣсами пользовались Гергартъ и его ученики.

Въ это затруднительное для химиковъ время появилась работа Канцаро (1858), въ которой доказывалось, что все употреблявшіеся до сихъ поръ способы выбора пайныхъ вѣсовъ при правильномъ ихъ примѣненіи приводятъ къ однимъ и тѣмъ результатамъ. Вместе съ тѣмъ точныя изслѣдованія Реньо показали, что законъ Дюлонга и Пти точно также вполне пригоденъ для этой цѣли (исключая элементовъ съ малымъ пайнымъ вѣсомъ). Наконецъ, законы простоты и аналогіи также оказались вполне надежными критеріями и нашли себѣ оправданіе въ требованіяхъ молекулярной теоріи.

Такимъ образомъ сдѣлалось возможнымъ выбрать съ безукоризненной точностью истинныя величины пайныхъ вѣсовъ, пользующіяся теперь въ наукѣ всеобщимъ признаніемъ. Вновь открытыя впоследствии методы лишь подтвердили правильность разъ принятой системы.

Въ приведенной ниже таблицѣ сдѣлана краткая сводка тѣхъ основаній, которыя повели къ установленію принятыхъ въ настоящее время пайныхъ вѣсовъ отдѣльныхъ элементовъ.

Водородъ, $H = 1,008$ служить исходной точкой

Кислородъ, $O = 16$, изъ объемнаго отношенія къ водороду 1:2 при обра-

зованіи воды; изъ равенства атомной теплоемкости его и водорода въ газообразномъ состояніи.

Азотъ, $N = 14,04$; изъ объемнаго отношенія къ водороду 1:3 при образованіи амміака, и къ кислороду въ соответствующихъ соединеніяхъ; изъ равенства атомной теплоемкости его съ атомной теплоемкостью газообразнаго кислорода и водорода.

Углеродъ, $C = 12$. Изъ плотности пара органическихъ и неорганическихъ соединеній его найдено, что атомный вѣсъ углерода не оказался ни разу меньше $C = 12$. Удельная теплоемкость даетъ неточные результаты.

Хлоръ, $Cl = 35,45$. Изъ объемнаго отношенія 1:1 при соединеніи съ водородомъ, изъ объемныхъ отношеній кислородныхъ соединеній.

Бромъ, $Br = 79,96$ и Іодъ, $I = 126,86$. Въ своихъ соединеніяхъ они вполне аналогичны и изоморфны съ хлоромъ.

Фторъ, $F = 19,0$, первоначально опредѣлялось на основаніи аналогіи съ соединеніями хлора. Въ послѣднее время величина эта подтверждена опредѣленіемъ плотности газообразнаго фтора.

Сѣра, $S = 32,06$, изъ плотности пара, изъ объемныхъ отношеній сѣрво-водорода, а также изъ теплоемкости.

Селень, $Se = 79,1$, изоморфенъ и аналогиченъ съ сѣрой.

Теллуръ, $Te = 127,3$,—аналогъ сѣры и селена, изоморфенъ съ ними.

Фосфоръ, $P = 31,0$, изъ теплоемкости, (не вполне надежно). Изъ плотности пара самого элемента можно бы вывести величину вдвое большую, но это противорѣчало бы величинѣ, полученной изъ плотности пара фосфористаго водорода, который даетъ $P = 31$.

Мышьякъ, $As = 75$, изъ теплоемкости, изъ плотности газообразнаго треххлористаго мышьяка и изъ изоморфизма съ фосфоромъ.

Кремній, $Si = 28,4$, теплоемкость даетъ ненадежныя показанія. Точно величина эта установлена на основаніи плотности пара четыреххлористаго кремнія и изъ изоморфизма съ титаномъ и циркономъ.

Боръ, $B = 11,0$, изъ летучихъ соединеній бора.

Литій, $Li = 7,03$, изъ теплоемкости, которая, несмотря на малый атомный вѣсъ литія, имѣетъ нормальную величину.

Натрій, $Na = 23,06$, изъ теплоемкости.

Калій, $K = 39,14$, изъ теплоемкости.

Рубидій, $Rb = 85,4$ изоморфенъ съ калиемъ.

Цезій, $Cs = 132,9$, изоморфенъ съ калиемъ и рубидіемъ.

Бериллій, $Be = 9,08$. Элементъ этотъ представлялъ немало затрудненій. Теплоемкость его, соответственно малому атомному вѣсу, очень мала, къ тому же не было обнаружено съ достаточной точностью никакихъ явленій изоморфизма. Вопросъ былъ рѣшенъ на основаніи опредѣленія плотности пара хлористаго бериллія.

Магній, $Mg = 24,36$, изъ теплоемкости.

Кальцій, $Ca = 40$, изъ теплоемкости.

Стронцій, $Sr = 87,6$, изоморфенъ съ кальціемъ и свинцомъ.

Барій, $Ba = 137,4$ изоморфенъ съ кальціемъ, стронціемъ и свинцомъ.

Алюминій, $Al = 27$, изъ плотности пара хлористаго алюминія, а также изъ теплоемкости.

Галлій, $Ga = 69,9$, Плотность пара летучихъ соединеній, теплоемкость и изоморфизмъ съ алюминіемъ приводятъ къ одинаковымъ результатамъ.

Скандій, $Sc = 44,1$, изъ изоморфизма съ алюминіемъ.

Церій, $Ce = 140$, изъ теплоемкости.

Лантанъ, $La = 138,5$, изъ теплоемкости.

Празеодимъ, $Pr = 140,4$ и Неодимъ, $Nd = 143,6$; теплоемкость ихъ въ чистомъ видѣ не была изслѣдована, однако соответственныя измѣренія надъ смѣсью, которую раньше называли дидимомъ, подтверждаютъ приведенныя величины атомныхъ вѣсовъ.

Иттербій, Иттрий и другіе рѣдкіе металлы; изъ аналогіи и изъ изоморфизма съ церіемъ, лантаномъ и дидимомъ.

Желѣзо, $Fe=56,0$; изъ плотности пара хлористаго соединенія, изъ теплоемкости и изоморфизма съ кальціемъ.

Кобальтъ, $Co=59$; изъ теплоемкости, изъ изоморфизма съ желѣзомъ и т. д.

Никкель, $Ni=58,7$, изъ теплоемкости, изъ изоморфизма съ желѣзомъ и т. д.

Цинкъ, $Zn=65,4$; изъ теплоемкости изъ изоморфизма съ магніемъ и плотности пара металла и его хлористаго соединенія.

Кадмій, $Cd=112,1$; изъ теплоемкости и плотности пара.

Мѣдь, $Cu=63,6$; изъ теплоемкости, изъ изоморфизма съ желѣзомъ и т. д.

Серебро, $Ag=107,9$; изъ теплоемкости и изоморфизма съ натріемъ.

Ртуть, $Hg=200,3$; изъ теплоемкости, плотности пара металла и его галлоидныхъ соединеній.

Свинець, $Pb=206,9$; изъ теплоемкости, плотности пара хлористаго соединенія, изоморфизма съ кальціемъ и т. д.

Таллій, $Tl=204,1$; изъ теплоемкости, изъ изоморфизма съ калиемъ, цезіемъ, рубидіемъ, а также изъ плотности пара хлористаго таллія.

Титанъ, $Ti=48,1$; изъ плотности пара хлористаго соединенія; изъ изоморфизма съ кремніемъ и оловомъ.

Цирконій, $Zr=90,6$; изъ плотности пара хлористаго соединенія и изоморфизма съ кремніемъ, титаномъ и оловомъ.

Олово, $Sn=118,5$; изъ теплоемкости, плотности пара хлористаго олова и изъ изоморфизма съ кремніемъ, титаномъ и цирконіемъ.

Торій, $Th=232,4$; изъ теплоемкости и изоморфизма съ цирконіемъ.

Ванадій, $Vd=51,3$; изъ плотности пара хлористаго соединенія и хлорокиси и изоморфизма съ фосфоромъ и мышьякомъ.

Ніобій, $Nb=94,2$; изъ плотности пара хлористыхъ соединеній и хлорокисей.

Танталъ, $Ta=183$; изъ плотности пара летучихъ хлористыхъ соединеній.

Сурьма, $Sb=120,3$; изъ теплоемкости и плотности пара хлористой сурьмы и т. д. и по аналогіи съ мышьякомъ.

Висмутъ, $Bi=208,5$; изъ теплоемкости, изъ плотности пара хлористаго соединенія и аналогіи съ мышьякомъ и сурьмой.

Хромъ, $Cr=52,1$; изъ теплоемкости, плотности пара летучихъ соединеній и изъ изоморфизма съ желѣзомъ, сѣрой и друг.

Молибденъ, $Mo=96,0$; изъ теплоемкости (сомнительно), плотности пара летучихъ соединеній и изоморфизма съ хромомъ.

Вольфрамъ, $W=184$; изъ теплоемкости, плотности пара хлористыхъ соединеній и аналогіи съ хромомъ и молибденомъ.

Золото, $Au=197,2$; изъ теплоемкости.

Платина, $Pt=194,8$;

Иридій, $Ir=193,2$

Осмій, $Os=192$;

Палладій, $Pd=106$;

Родій, $Rh=103$;

Рутеній, $Ru=101,7$;

} изъ теплоемкости.

Нѣкоторыхъ разъясненій требуютъ рѣдкіе газы, открытые въ послѣднее время аргонъ, гелій и ихъ аналоги. Они не даютъ опредѣленныхъ химическихъ соединеній, и потому пришлось обратиться къ плотности газовъ, которая можетъ дать лишь наибольшую величину пайнаго вѣса, такъ какъ молекулярные вѣса элементовъ могутъ быть кратными ихъ атомнаго вѣса. Единственное еще остающееся затѣмъ средство для отысканія истинной величины пайнаго вѣса является отношеніе обѣихъ теплоемкостей; для паровъ ртути, какъ извѣстно, оно приводитъ къ результату, вполне согласному съ требованіемъ кинетической гипотезы (стр. 69).

Въ газлахъ группы аргона отношеніе теплоемкостей такое же, какъ и въ парахъ ртути, т. е. 1,667. Если даже не придавать особеннаго значенія кинетической гипотезы, то все же эти данныя указываютъ на полную аналогію этихъ газовъ съ парами ртути, аналогію, не зависящую ни отъ какихъ гипотезъ. За неимѣніемъ другихъ основаній приходится положиться на эту аналогію при выборѣ формулъ для пайныхъ вѣсовъ разсматриваемыхъ газовъ. Съ открытіемъ неона явилось еще одно подтвержденіе сдѣланнаго выбора на основаніи періодическаго закона (см. ниже). Такимъ образомъ мы имѣемъ $H_0 = 4$, $A_1 = 40$ и т. д.

Въ приведенной выше таблицѣ собраны лишь важнѣйшія основанія для выбора пайныхъ вѣсовъ; кромѣ нихъ имѣется еще цѣлый рядъ другихъ отношеній, подтверждающихъ правильность сдѣланнаго выбора, но приводить ихъ здѣсь не мѣсто.

ГЛАВА ВТОРАЯ.

Періодическій законъ.

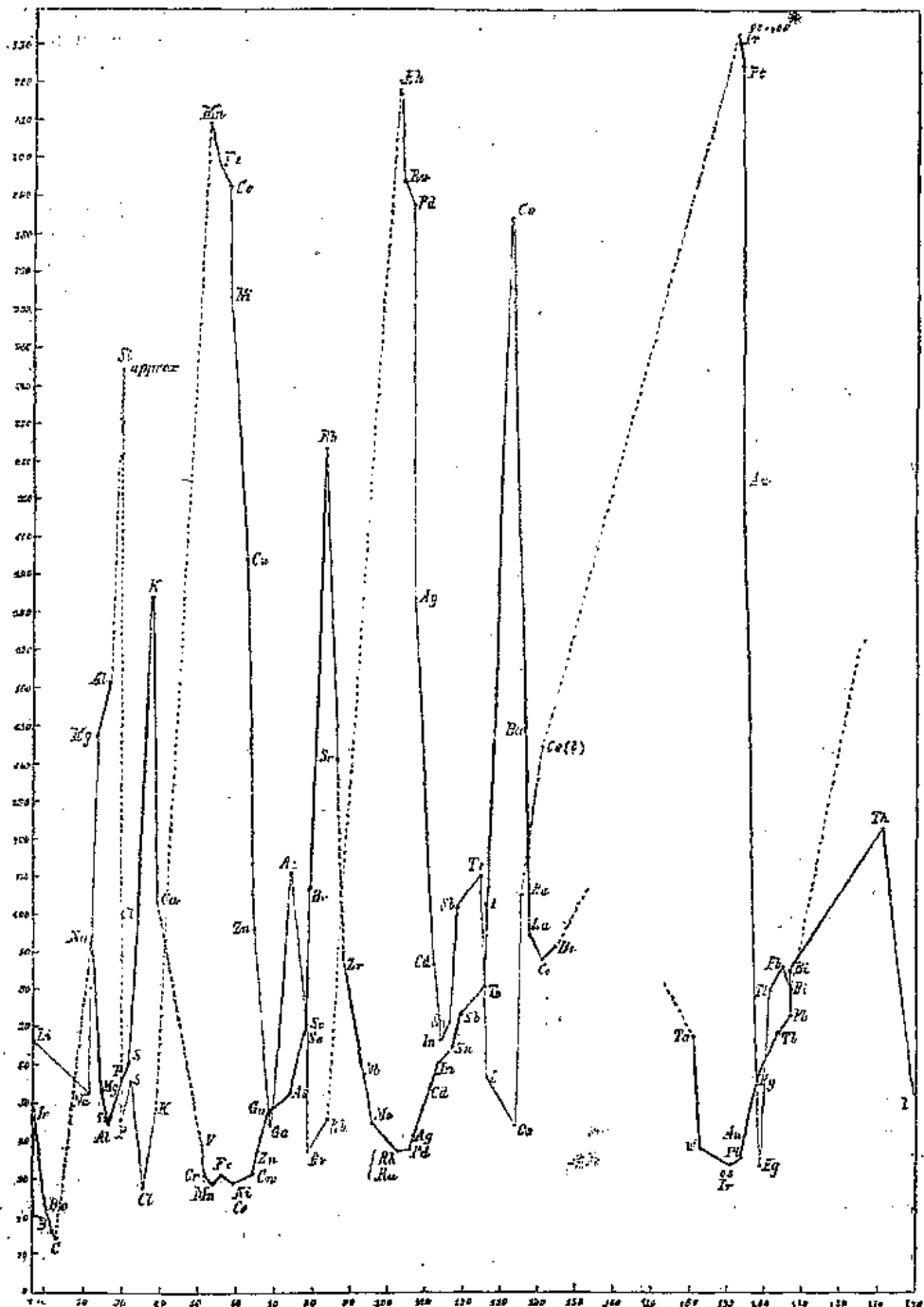
Самымъ надежнымъ подтвержденіемъ правильности сдѣланнаго при установленіи пайныхъ вѣсовъ выбора, служатъ закономѣрныя соотношенія, которыя обнаруживаются, если расположить элементы по величинѣ ихъ пайныхъ вѣсовъ. Объ этомъ мы уже говорили вкратцѣ выше (стр. 31). На ряду съ другими приведенными выше методами, соотношенія эти имѣютъ весьма важное значеніе для правильнаго выбора истинной величины пайнаго вѣса; мало того за ними было даже рѣшающее значеніе, въ тѣхъ случаяхъ, когда нельзя было положиться на другіе методы, или когда послѣдніе давали недостаточно надежныя указанія.

Въ дополненіе къ сказанному раньше сдѣлаемъ сопоставленіе свойствъ элементовъ и ихъ соединеній съ точки зрѣнія періодическаго закона. Кромѣ Л. Мейера и Д. И. Менделѣева этими вопросами занимался еще Карпелли (Carpellé), и теперь мы можемъ сказать, что всякое ясно выраженное и сравнимое свойство является періодическою функціей пайныхъ вѣсовъ.

О химическихъ свойствахъ все необходимое было сказано раньше. Что касается физическихъ свойствъ свободныхъ элементовъ, то періодическія измѣненія лучше всего замѣтны на атомныхъ объемахъ, какъ это показали впервые Л. Мейеръ. На прилагаемомъ чертежѣ, фиг. 31, на оси абсциссъ отложены пайные вѣса, а на оси ординатъ нанесены атомные объемы; конечные пункты отрѣзковъ соединены жирной линіей. Мы видимъ, что кривая эта представляетъ рядъ волнъ возрастающей величины, и ясно обнаруживаетъ этимъ свой періодическій характеръ. Элементы, сходные по своимъ химическимъ свойствамъ, постоянно находятся въ однихъ и тѣхъ же мѣстахъ волнообразной линіи, такъ, щелочные металлы съ рѣзко выраженными основными свойствами повсюду занимаютъ вершину волны, а непосредственно передъ ними помѣщаются галогены съ рѣзко кислотнымъ характеромъ. За ними на нисходящихъ вправо частяхъ волны помѣщаются щелочноеземельные металлы, металлы земель и т. д. все съ уменьшающимся основными свойствами; наоборотъ, на восходящихъ частяхъ волны находятся элементы съ постепенно возрастающими кислотными свойствами.

Другое свойство, обладающее также рѣзко выраженнымъ періодическимъ характеромъ это — температуры плавленія. Соответствующая кривая нанесена на фиг. 31 тонкой линіей, и проходитъ въ промежуткахъ между волнами кривой атомныхъ объемовъ. Кривая эта обнаруживаетъ ясно выраженную двойную періодичность: въ ней за каждой малой волной слѣдуетъ большая.

Дальнѣйшія закономѣрности періодическаго характера удалось установить въ сдѣланныхъ свойствахъ: въ молекулярныхъ объемахъ аналогичныхъ соединеній, въ эквива-



Фиг. 31.

Толстая линия соответствует атомным объемам, тонкая — точкам плавления в абсолютной температуре; ординаты атомных объемов увеличены в 4 раза, ординаты точек плавления уменьшены в 7 раз. Точка обозначенная * должна лежать на 66 делений выше.

делах преломления, в теплотах образования соответственных соединений, в электро- и теплопроводности, в цвете, во внутренних трениях.

Следует заметить, что все эти закономерности, насколько они выяснены в настоящее время, далеко еще не могут быть выражены с желательной

степенью точности и определенности. Они не дают возможности по свойствам осевдних членов количественно вычислить величину соответственных свойств промежуточных элементов, а позволяют лишь судить о послѣднихъ съ качественной стороны. Это конечно не уменьшаетъ значенія періодическаго закона и указываетъ лишь на то, что многія важныя задачи въ данномъ случаѣ еще ожидаютъ своего рѣшенія.

Одной изъ подобныхъ задачъ является очевидная принадлежность нѣкоторыхъ элементовъ къ различнымъ группамъ. Такъ, хромъ своею рѣзко основной окисью принадлежитъ къ группѣ магнія и цинка, а полуторною окисью, образующей квасцы—къ алюминію и галлію, тогда какъ хромовая кислота указываетъ на сходство элемента съ молибденомъ и вольфрамомъ; только это послѣднее соотношеніе находитъ себя выраженіе въ періодической таблицѣ (стр. 32). Мѣдь по своей окиси и нерастворимымъ хлористымъ соединеніемъ во всякомъ случаѣ относится къ группѣ серебра; съ обонимъ этими металлами имѣютъ сходство ртути изъ второй группы и таліи изъ третьей и при томъ, гораздо большее, чѣмъ натрій и золото. Съ другой стороны, окись мѣди заставляетъ несомнѣнно отнести этотъ металлъ къ магнію и цинку. Марганецъ по его соединеніямъ: MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 , MnO_3 , Mn_2O_7 , можно было бы отнести къ пяти различнымъ рядамъ. Все эти и многія другія соотношенія не находятъ себя выраженія въ періодической системѣ.

Далѣе слѣдуетъ припомнить своеобразныя отношенія, наблюдаемыя въ элементахъ съ малымъ пайнымъ вѣсомъ. Менделѣевъ называлъ ихъ типическими, но названіе это выражаетъ какъ разъ противоположное тому, что наблюдается въ дѣйствительности. Элементы эти никоимъ образомъ не могутъ быть названы типами тѣхъ рядовъ, въ началѣ которыхъ они стоятъ; наоборотъ, они обнаруживаютъ ясно выраженную склонность имитировать свойства осевднихъ рядовъ. Литій образуетъ труднорастворимую углекислую соль и легкорастворимую двууглекислую, подобно двухатомнымъ щелочноземельнымъ металламъ, и въ противоположность прочимъ щелочнымъ металламъ. Вирилій въ свойствахъ своихъ такъ близко походитъ на алюминій, что пока не была опредѣлена плотность пара хлористаго соединенія его, многіе химики считали его трехатомнымъ. Трехатомный боръ, какъ въ свободномъ состояніи, такъ и въ соединеніяхъ своихъ, походитъ на четырехатомный кремній больше, чѣмъ на какой-либо другой элементъ. Фторъ весьма склоненъ образовывать соединенія, по типу двухатомныхъ элементовъ. Для всѣхъ этихъ особенностей періодическая система не даетъ никакого рациональнаго выраженія.

Замѣтимъ, что и разность между числовыми величинами пайныхъ вѣсовъ при переходѣ отъ одного члена ряда къ другому далеко не постоянна, а колеблется въ широкихъ предѣлахъ, такъ что въ однихъ мѣстахъ она вдвое больше, чѣмъ въ другихъ. И это наблюдается въ пайныхъ вѣсахъ, которые опредѣлены съ такою точностью, что не остается никакой надежды на то, что позднѣйшія болѣе точныя измѣренія дадутъ возможность урегулировать числовыя величины этихъ разностей. Быть можетъ, однако, со временемъ эти неправильности будутъ приведены въ соотношеніе съ другими подобными неправильностями и удастся открыть закономерность этихъ уклоненій. Въ настоящемъ своемъ видѣ періодическая система производитъ такое впечатлѣніе, какъ будто элементы разбросаны до нѣкоторой степени произвольно по нѣкоторой правильной по себѣ схемѣ, такъ что не каждый элементъ попалъ на подлежащее мѣсто.

Несмотря на все сказанное, нельзя не признавать, что открытіе періодическаго закона, согласно которому свойства элементовъ и ихъ сравнимыхъ соединеній оказываются періодическими функциями пайныхъ вѣсовъ, является однимъ изъ важнѣйшихъ успѣховъ научной химіи новѣйшаго времени. Законъ этотъ уже не разъ выдержалъ испытаніе какъ при предсказаніи свойствъ еще неизвѣстныхъ элементовъ, такъ и при указаніи поправокъ въ неправильно опредѣленныхъ пайныхъ вѣсахъ. Напомнимъ здѣсь еще разъ о тѣсной связи періодической системы съ прочими методами выбора истинной величины пайныхъ вѣсовъ. Всякая попытка найти подобныя же закономерности въ другой

какой-нибудь системѣ пайныхъ вѣсовъ, въ родѣ „эквивалентовъ“ Гмелина, оказывается неудачной, такъ что періодическій законъ въ вопросахъ объ опредѣленіи истинной величины пайныхъ вѣсовъ можетъ быть поставленъ на ряду съ изоморфизмомъ, закономъ Дюлонга и Пти и принципомъ—Авагадро.

ГЛАВА ТРЕТЬЯ.

Молекулярная теорія.

Разсматривая отдѣльные свойства веществъ, мы имѣли случай указать на тройственность ихъ характера. Одни изъ этихъ свойствъ, не испытываютъ никакихъ измѣненій при процессѣ химическаго соединенія; они не зависятъ отъ состоянія элемента и въ количественномъ отношеніи выражаются суммой соответственныхъ величинъ всѣхъ входящихъ въ соединеніе элементовъ. Это аддитивныя свойства; характернѣйшимъ представителемъ ихъ является масса, которая при всѣхъ химическихъ процессахъ остается совершенно неизмѣнной. Далѣе существенно аддитивный характеръ носить теплоемкость. Молекулярный объемъ и молекулярное преломленіе также имѣютъ въ общихъ чертахъ аддитивный характеръ; однако здѣсь свойства элементовъ, составляющихъ соединеніе, входя въ образованіе соответственной суммы, не сохраняютъ постоянно одной и той же величины, а проявляютъ въ этомъ отношеніи значительное разнообразіе, смотря по характеру химическаго взаимодействія самихъ элементовъ.

Далѣе аддитивныя свойства переходятъ въ конститутивныя, которыя зависятъ не только отъ свойствъ составляющихъ элементовъ, но и отъ дальнѣйшихъ химическихъ особенностей образуемыхъ соединеній. Кромѣ массы, которая сама по себѣ чисто аддитивна, всѣ прочія приблизительно аддитивныя свойства носятъ болѣе или менѣе сильную окраску конститутивнаго характера и отличаются другъ отъ друга въ сущности большей или меньшей интенсивностью послѣдней. Но даже въ наиболѣе конститутивныхъ свойствахъ, какъ окраска или оптическое вращеніе, все-таки замѣчается, правда въ сравнительно узкихъ предѣлахъ, присутствіе известной аддитивности, которая служитъ основой для приведенія этихъ величинъ въ известную систему.

Совсѣмъ иной характеръ носятъ тѣ свойства, которыя мы выше (стр. 53) назвали коллигативными. Они не стоятъ ни въ какой зависимости ни отъ характера, ни отъ числа, составляющихъ элементовъ, и для опредѣленныхъ количествъ самыхъ разнообразныхъ веществъ имѣютъ одну и ту же величину.

Такимъ образомъ, является возможность выбрать формулы веществъ такъ, чтобы они представляли количества, для которыхъ коллигативныя свойства имѣютъ одно и тоже значеніе. Получаемыя такимъ образомъ формулы имѣютъ очень важное значеніе въ химической систематикѣ, а установленныя такимъ путемъ числа известны подъ названіемъ молекулярныхъ вѣсовъ.

Выше (стр. 52) было указано, что это понятіе, по крайней мѣрѣ въ его историческомъ развитіи, тѣсно связано съ извѣстными гипотезами о свойствахъ и строеніи матеріи, которая предполагалась состоящей изъ мельчайшихъ свободныхъ движущихся частицъ. Тѣмъ не менѣе химическое значеніе этого понятія совершенно не зависитъ отъ всѣхъ этихъ допущеній. Тоже можно сказать и о законѣ сохраненія массы при химическихъ реакціяхъ; законъ этотъ не зависитъ ни отъ атомической гипотезы, ни отъ допущенія, что элементы, образуя сложное соединеніе, продолжаютъ существовать въ немъ какъ таковыя, хотя развитіе и открытіе этого закона произошло подъ вліяніемъ названнаго гипотезы.

Особенно полезнымъ понятіемъ о молекулахъ оказалось при систематикѣ органическихъ соединеній. Въ этихъ соединеніяхъ, образованныхъ комби-

паніей немногих элементовъ въ весьма разнообразныхъ отношеніяхъ, понятіе о молекулярномъ вѣсѣ имѣло весьма важное значеніе для уясненія взаимныхъ соотношеній. Какъ при выборѣ найныхъ вѣсовъ сперва пытались основаться на принципѣ эквивалентности и только впоследствии, когда оказалось, что законъ кратныхъ отношеній постоянно представляетъ непреодолимая препятствія этимъ попыткамъ, прочла себя дорогу современная система—такъ въ органической химіи первоначально старались удовлетвориться простѣйшими формулами. Только изслѣдованія Грезема и особенно Либиха надъ многоосновными кислотами, классическое доказательство Вильямсона, что въ эфирѣхъ заключается по два алькогольныхъ радикала, и предложенная Лораномъ и Гергардтомъ систематика органическихъ соединеній, въ которой всѣ формулы были отнесены къ равнымъ объемамъ пара,—только эти открытія окончательно указали молекулярной теоріи ея надлежащее мѣсто въ химіи.

Одной изъ задачъ химіи въ настоящее время какъ это будетъ указано въ слѣдующей главѣ, является опредѣленіе строенія химическаго соединенія. Первымъ основаніемъ для рѣшенія этой задачи служитъ опредѣленіе химическаго состава и установленіе эмпирической формулы, т. е. простѣйшаго атомнаго отношенія, удовлетворяющаго найденнымъ числамъ, а затѣмъ опредѣленіе величины молекулъ, или молекулярнаго вѣса. Прежде для этой цѣли служило всего одно средство: опредѣленіе плотности пара. Повидно, что ередство это находило себѣ примѣненіе лишь въ летучихъ веществахъ, и потому весьма часто имъ вовсе нельзя было воспользоваться.

Легко видѣть, что задачу эту можно рѣшить, намѣривъ любое коллигативное свойство, такъ какъ коллигативными, по опредѣленію, мы называемъ такія свойства, которыя для эквимолекулярныхъ количествъ различныхъ веществъ имѣютъ одинаковое значеніе. Такимъ образомъ, если опредѣлится, сколько нужно взять вещества съ неизвѣстнымъ молекулярнымъ вѣсомъ, чтобы то или другое коллигативное свойство его имѣло бы такое же числовое значеніе, какъ и коллигативное свойство даннаго количества другого вещества, извѣстнаго молекулярнаго вѣса, то количества обоихъ веществъ будутъ паходиться въ отношеніи ихъ молекулярныхъ вѣсовъ.

Кромѣ газовъ коллигативныя свойства можно наблюдать и въ растворахъ. Для опредѣленія молекулярнаго вѣса растворенныхъ веществъ можетъ служить любое изъ коллигативныхъ свойствъ, описанныхъ на стр. 142—156 т. е., осмотическое давленіе, пониженіе упругости пара и точки замерзанія. Изъ всѣхъ этихъ методовъ лучше всего разработаны два послѣдніе; опредѣленіе молекулярнаго вѣса по повышенію точки кипѣнія или по пониженію точки замерзанія производится гораздо легче и быстрѣе, чѣмъ опредѣленіе плотности пара.

Здѣсь невольно возникаетъ вопросъ, въ какомъ отношеніи находятся между собою молекулярные вѣса, опредѣленные различными методами, и въ особенности совпадаютъ ли они между собой. Подробности изслѣдованія, произведенныя въ этомъ направленіи со времени работъ Вейдмана (1888), обнаружили, что результаты всѣхъ этихъ методовъ весьма близко согласуются съ данными, полученными изъ плотности паровъ. Въ частныхъ случаяхъ, когда по упругости пара можно судить о склонности вещества къ образованію двойныхъ молекулъ, напримѣръ, въ уксусной кислотѣ, оказалось, что различные растворители производятъ различныя дѣйствія. Въ водѣ уксусная кислота распадается на нормальныя молекулы $C_2H_4O_2$; напротивъ въ безводъ ей молекулы двойныя. Первый изъ этихъ растворителей дѣйствуютъ на уксусную кислоту, какъ повышенная температура или какъ уменьшенное давленіе, второй — наоборотъ. Въ нелетучихъ веществахъ, молекулярный вѣсъ которыхъ можно было до сихъ поръ опредѣлять лишь на основаніи химическихъ реакцій, числовыя величины, опредѣленныя изъ возвышенія точки плавленія, почти во всѣхъ случаяхъ оказались тождественными съ числами, выведенными на основаніи химическихъ соображеній; такимъ образомъ, методъ этотъ получилъ всестороннее подтвержденіе. Слѣдуетъ замѣтить, что при паходности соединенія къ образованію двойныхъ молекулъ, какъ это наблюдается во многихъ соединеніяхъ, содержащихъ гидроксилъ, законность эта въ безводномъ растворѣ проявляется гораздо легче и полнѣе, чѣмъ при раствореніи вещества въ водѣ, уксусной кислотѣ или эфирѣ.

Теоретическія соображенія, изложенныя на страницахъ 157, приводятъ насъ, въ полномъ согласіи съ опытомъ, къ заключенію о равноцѣнности методовъ опредѣленія молекулярныхъ вѣсовъ въ газообразномъ состояніи и въ растворахъ.

Съ открытіемъ коллигативнаго характера свойствъ растворовъ, возможность опредѣленія молекулярнаго вѣса, ограниченная раньше одними летучими веществами, получила широкое распространеніе, такъ какъ теперь ее можно было распространить на всѣ растворимыя вещества т. е. почти на всѣ вещества, съ которыми приходится имѣть дѣло химикъ. Легко понять, насколько облегчилось при этомъ изслѣдованіе невѣстныхъ веществъ: съ опредѣленіемъ молекулярнаго вѣса даннаго тѣла въ значительной степени ограничивается кругъ возможныхъ для него формулъ строенія, и такимъ образомъ, облегчается окончательное рѣшеніе этого вопроса.

Методы опредѣленія пониженія упругости пара и точки плавленія не очерчиваютъ всѣхъ возможныхъ способовъ опредѣленія молекулярнаго вѣса вещества въ растворѣ; мы можемъ представить себѣ и осуществить на опытѣ цѣлый рядъ другихъ способовъ измѣненія концентраціи раствора обратимымъ путемъ (стр. 157). Но врядь ли имѣется практическая надобность въ разработкѣ дальнѣйшихъ методовъ. Указанныя соотношенія могутъ послужить скорѣе къ тому, чтобы вычислять числовыя величины другихъ закономерностей на основаніи напередъ извѣстной величины молекулярнаго вѣса.

Что касается коллигативныхъ свойствъ жидкихъ веществъ въ чистомъ видѣ, то такое свойство обнаружено въ температурномъ коэффициентѣ молекулярной поверхностной энергіи (стр. 110). Результаты этого метода въ общемъ согласуются съ данными, получаемыми изъ изслѣдованія паровъ и растворовъ. На основаніи этого можно думать, что между обоими методами должна существовать принципиальная связь.

Второе коллигативное свойство можно усмотрѣть въ такъ называемомъ правилѣ Трутона, по которому частное изъ теплоты испаренія на температуру кипѣнія (абсолютную) для звязмолекулярныхъ количествъ различныхъ веществъ приблизительно постоянно. Отклоненія отъ этого правила указываютъ на колебанія величины молекулярнаго вѣса.

Дальнѣйшіимъ критеріемъ могутъ служить критическія постоянныя и теорема соответственныхъ состояній. Они разработаны Гюн (Guze 1894) и Рамсеємъ (1894) и привели въ общемъ къ результатамъ, которые оказались согласными съ данными, полученными изъ изслѣдованія поверхностнаго натяженія. Однако результаты эти менѣе опредѣленны и потому достаточно лишь наметнуть на нихъ.

О молекулярномъ вѣсѣ твердыхъ веществъ удастся составить себѣ понятіе слѣдующимъ образомъ. Существуютъ твердыя вещества непостояннаго состава, которыя можно подвести подъ категорію растворовъ. Вещества эти — неоморфныя смѣси, водородистый палладій и тому подобныя тѣла, наконецъ, однородныя смѣси, получаемыя при совмѣстной кристаллизаціи неоморфныхъ веществъ; такихъ смѣсей найдено очень много. Примѣняя къ этимъ системамъ тѣ же рассужденія, которыя привели насъ къ выработкѣ различныхъ методовъ опредѣленія молекулярнаго вѣса въ жидкихъ растворахъ, можно на основаніи свойствъ этихъ смѣсей вывести заключеніе о молекулярной величинѣ веществъ ихъ образующихъ. По почину Фантъ-Гоффа подобныя смѣси получили названіе твердыхъ растворовъ.

Результаты опытовъ, которые впрочемъ носятъ до нѣкоторой степени предварительный характеръ, позволяютъ заключить, что въ общемъ твердыя вещества не содержатъ въ себѣ молекулъ болѣе сложнаго состава; молекулярный вѣсъ, найденный для твердыхъ веществъ въ большинствѣ случаевъ совпадаетъ съ тѣмъ, какой получается при изслѣдованіи жидкостей. Отсюда однако еще не слѣдуетъ заключать, что въ твердыхъ веществахъ вовсе не можетъ быть болѣе сложныхъ молекулъ. Въ твердой сѣрѣ напримѣръ, врядь-ли можно признать существованіе молекулъ менѣе сложнаго состава, чѣмъ въ растворѣ, въ которомъ молекулярный вѣсъ сѣры выражается формулой S_8 .

Изъ явленій полиморфизма твердыхъ веществъ не рѣдко прежде выводили заключеніе о томъ, что твердые вещества должны состоять изъ очень сложныхъ молекулъ, такъ какъ существованіе различныхъ формъ можно объяснить не иначе, какъ неодинаковымъ расположеніемъ химическихъ молекулъ.

Если различныя аллотропическія формы одного и того же вещества перевести въ жидкое или газообразное состояніе, то обыкновенно исчезаетъ все ихъ различіе. Пары краснаго фосфора совершенно одинаковы съ парамъ желтаго, а струглеродный растворъ ромбической сѣры ничуть не отличается отъ подобнаго же раствора моноклинической сѣры. Обратное, изъ одного и того же раствора, напримѣръ, сѣрнохлороваго никкеля, пересыщеннаго при охлажденіи, можно по желанію получить любую изъ многочисленныхъ формъ этой соли, стоитъ только опустить въ растворъ кусочекъ кристалла соответственной соли. Такимъ образомъ, такъ называемая, физическая изомерія присуща исключительно лишь твердому состоянію вещества и исчезаетъ, какъ только вещество переходитъ въ другое агрегатное состояніе.

Явленія эти повидному указываютъ на большую сложность кристаллическихъ частицъ сравнительно съ химическими молекулами жидкостей и паровъ, — обстоятельство, противорѣчащее указаннымъ выше результатамъ изслѣдованій твердыхъ растворовъ.

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ.

Теорія химическихъ соединеній.

Химическія соединенія представляютъ многочисленную группу тѣлъ, которыя могутъ отчасти превращаться другъ въ друга, подчиняясь при этомъ опредѣленнымъ законамъ. Закономѣрность этихъ превращеній во всѣхъ ихъ разнообразныхъ отношеніяхъ можно было бы наложить независимо отъ какихъ бы то ни было гипотетическихъ представленій о природѣ химическихъ соединеній. При этомъ мы пришли бы къ генетической системѣ химическихъ индивидовъ, во многихъ отношеніяхъ сходной съ современной; но она отличалась бы отъ послѣдней тѣмъ, что вовсе не заключала бы гипотетическаго элемента.

До сихъ поръ не было сдѣлано попытки къ подобнаго рода изложенію предмета. Еслибы мы взялись за это дѣло, то мы обучили бы читателя языку, о которомъ хотя и можно сказать, что со временемъ на немъ будетъ говорить всякій химикъ, однако должно также сказать, что пока на немъ еще никто не говоритъ.

Такимъ образомъ, удобнѣе будетъ изложить общую систематику химическихъ превращеній съ точки зрѣнія атомической гипотезы; эта гипотеза представляетъ въ оушности весьма удачно выбранную систему представленій, во многихъ отношеніяхъ весьма картинно изображающую дѣйствительныя соотношенія. Кромѣ того, въ важнѣйшихъ частяхъ своихъ она обнаружила удовлетворительную гибкость и оказалась способной облегчить научное выраженіе даже такихъ фактовъ, которые не имѣлись въ виду при первоначальномъ развитіи самой гипотезы. Однако эта способность ея къ дальнѣйшему приспособленію, повидному, приходитъ къ концу, и мы хорошо сдѣлаемъ если, припомнимъ постоянные уроки исторіи науки, будемъ сознавать, что рано или поздно конецъ этотъ все-таки неизбѣженъ.

Принимая во вниманіе сказанное, мы наложимъ важнѣйшіе результаты изслѣдованій въ области строенія химическихъ соединеній, пользуясь обычными рамками атомической и молекулярной гипотезы.

Изъ многочисленныхъ вопросовъ о природѣ химическихъ соединеній атомическая гипотеза Дальтона отвѣтила только на одинъ, слѣдуетъ ли принимать въ соединеніяхъ существованіе элементовъ, какъ таковыхъ, или нѣтъ. — и притомъ отвѣтила въ утвердительномъ смыслѣ. Химическимъ соединеніемъ считался комплексъ, полученный при взаимномъ соединеніи элементарныхъ атомовъ. Объ относительной массѣ элементарныхъ атомовъ читатель можетъ судить по фактамъ и теоріямъ, изложеннымъ въ первыхъ двухъ главахъ пятой книги; о

числѣ атомовъ въ подобныхъ комплексахъ можно составить себѣ понятіе въ извѣстныхъ случаяхъ на основаніи молекулярной теоріи и фактовъ, на которыхъ она основана. Теперь мы займемся вопросомъ о взаимномъ соотношеніи атомовъ внутри молекулы.

Въ сущности вопросъ этотъ такъ же старъ, какъ и атомическая теорія. Съ тѣхъ поръ, какъ стали представлять себѣ химическія соединенія, состоящими изъ атомовъ, старались уяснить себѣ взаимное отношеніе атомовъ, входящихъ въ составъ соединеній.

Первая теорія химическихъ соединеній, какъ извѣстно, ведетъ свое начало отъ Берцеліуса, который основалъ ее на изученныхъ имъ явленіяхъ электролиза солей. Онъ наблюдалъ, что на мѣдномъ полюсѣ собираются кислоты, а на цинковомъ—основанія щелочныхъ солей, изслѣдованіемъ которыхъ онъ, главнымъ образомъ, занимался. По старинному правилу Сталля, всякое соединеніе должно состоять изъ тѣхъ тѣлъ, изъ которыхъ оно образовалось и на которыя оно можетъ быть разложено снова. Пользуясь этимъ правиломъ, Берцеліусъ заключилъ, что кислоты и основанія должны быть составными частями солей. Но извѣстныя тогда кислоты и основанія выдѣлялись при своемъ взаимодействіи постоянно воду; воду эту считали въ нихъ прообразованною и принимали, что въ кислотахъ она играетъ роль основанія, а въ основаніяхъ роль кислоты. Собственно кислотой и основаніемъ считались эти соединенія безъ воды.

Вмѣстѣ съ тѣмъ теорія эта была распространена и на всѣ прочія группы соединеній. Окиси также разлагаются при электролизѣ, при чемъ съ одной стороны выдѣляется кислородъ, съ другой—металлъ. Берцеліусъ сталъ разсматривать съ этой точки зрѣнія и всѣ другія соединенія, считая ихъ состоящими изъ двухъ частей, которыя соединяются между собой электрическими притягательными силами и электричествомъ же могутъ быть отдѣлены другъ отъ друга. Такъ возникла электрохимическая система, въ которой постепенному бинарному расчлененію шагъ за шагомъ подвергали самыя сложныя соединенія. Квасцы, напримѣръ, считались состоящими, прежде всего, изъ двойной соли сѣрнокислаго калия—алюминія и воды; послѣдняя представляетъ бинарное соединеніе водорода съ кислородомъ, а первое—соединенія сѣрнокислаго калия съ сѣрнокислымъ алюминіемъ. Каждая изъ этихъ солей точно также представляетъ бинарное соединеніе сѣрной кислоты (SO_3) съ соответственной окисью металла; обѣ эти составныя части въ свою очередь распадаются на металлъ (или сѣру) и кислородъ.

Эта идея, принципъ которой такъ простъ и нагляденъ, принесла въ свое время громадную пользу, несмотря на ложность основанія, на которомъ она была построена. Сѣрнокислый кадій въ сущности распадается при электролизѣ, какъ это теперь достоверно извѣстно, не по схемѣ $K_2O + SO_3$, а по схемѣ $K_2 + SO_4$. Такимъ образомъ, основной принципъ дуалистической теоріи, по которому сложныя соединенія могутъ образоваться лишь изъ сочетанія соединеній одинаковаго порядка, собственно говоря, стоитъ въ противорѣчій съ основными явленіями, изъ которыхъ онъ былъ выведенъ.

Несмотря на эту основную ошибку, электрохимическая теорія сослужила не малую службу развитію химіи. Установленіемъ электрохимическаго ряда элементовъ Берцеліусъ положилъ начало сравнительному изученію свойствъ, а легкоопытная и строгая систематика, основанная на этой теоріи, не мало способствовала изученію химіи. Въ концѣ концовъ теорія Берцеліуса пала не въ видѣ откровеннаго признанія основной ошибки въ объясненіи электролитическаго процесса, а потому, что съ теченіемъ времени обнаружилась невозможность приложить эту теорію къ цѣлому классу соединеній, которыя въ эпоху зарожденія ея еще не были извѣстны. Мы говоримъ объ органическихъ соединеніяхъ, не разложившихъ помощью электрическаго тока.

Изслѣдованія относительнаго положенія атомовъ въ молекулахъ потребовались тогда, когда сдѣлались извѣстны факты, которые съ точки зрѣнія атомической гипотезы нельзя было объяснить ничѣмъ инымъ, какъ различнымъ расположеніемъ атомовъ;—таковы явленія изомеріи.

Когда Велеръ изслѣдовалъ въ 1829 году цѣновую кислоту, а Либихъ въ 1824 гремучую, то оказалось, что оба изслѣдователи для этихъ несомнѣнно различныхъ веществъ нашли одинъ и тотъ же составъ. Излагая эти работы въ своемъ ежегодникѣ, Берцеліусъ сопоставленіемъ различныхъ фактовъ старался найти возможный источникъ ошибки въ работѣ одного изъ этихъ изслѣдователей. Тогда казалось совершенно неправдоподобнымъ, чтобы столь различные вещества могли имѣть одинаковый химическій составъ; возможность подобнаго факта даже не подверглась обсужденію.

Между тѣмъ, уже въ слѣдующемъ году Фарадей, занимаясь изслѣдованіемъ углеводородовъ, скоплавшихся въ цилиндрахъ, въ которыхъ сгущался свѣтильный газъ, нашелъ на ряду съ бензоломъ новый углеводородъ (бутиленъ). При одинаковости элементарнаго состава углеводородъ этотъ въ газообразномъ состояніи имѣлъ вдвое большую плотность, чѣмъ давно извѣстный маелородный газъ (этиленъ). Берцеліусъ постепенно примирился съ мыслью, что вещества одинаковаго состава могутъ обладать неодинаковыми свойствами, и съ своей стороны, напомнилъ о двухъ окислахъ олова, различныхъ по своимъ свойствамъ. Теперь почти каждый годъ приносилъ новыя вещества, обладавшія неодинаковыми свойствами при одинаковомъ составѣ. Наконецъ, въ 1830 году Кестнеръ въ Танъ (Эльзасъ) открылъ виноградную кислоту, которая и имѣла совершенно одинаковый составъ съ обыкновенной винной кислотой и имѣла съ тѣмъ была несомнѣнно отлична отъ нея какъ по растворимости и по кристаллической формѣ ея солей, такъ и по реакціямъ.

На основаніи этихъ фактовъ Берцеліусъ призналъ, что вещества одинаковаго химическаго состава могутъ имѣть различныя свойства, и ввелъ эту идею въ обиходъ науки, назвавъ это явленіе изомеріей. При этомъ вскорѣ пришлось различить нѣсколько случаевъ. Такія соединенія, какъ углеводороды Фарадея, которыя состоятъ изъ одинаковыхъ элементовъ, взятыхъ въ одной и той же пропорціи, но содержатъ различное число атомовъ въ молекулѣ, Берцеліусъ называлъ полимерами; а такія соединенія, въ которыхъ при одинаковости состава также и число атомовъ одинаково и которыя различаются только „расположеніемъ“ атомовъ, онъ называлъ метамерами. Эти весьма удачныя и удобныя названія сохранились въ химіи по настоящее время.

Фактъ изомеріи сослужилъ громадную службу развитію теоретической химіи, такъ какъ онъ выяснилъ, что на свойства сложнаго вещества имѣютъ рѣшающее вліяніе не только природа и число элементарныхъ атомовъ, входящихъ въ его составъ, но и нѣчто другое; это „нѣчто“ Берцеліусъ попробовалъ объяснить „неодинаковымъ расположеніемъ атомовъ“. Эта точка зрѣнія удержалась при всемъ дальнѣйшемъ развитіи понятія изомеріи и выразилась прежде всего въ принятіи существованія въ соединеніяхъ различныхъ „радикаловъ“. Впрочемъ, къ уясненію явленія изомеріи привело химию не принятіе радикаловъ, но совершенно другіе факты, которые вызвали дальнѣйшее развитіе электрохимической теоріи въ этомъ направленіи; нѣкоторые случаи изомеріи однако нашли себѣ объясненіе также въ различіи радикаловъ.

Выдающіеся работы Либиха и Велера надъ бензидоломъ (1832) обнаружили большее число веществъ, которыя все заключали одинъ и тотъ же комплексъ атомовъ C_8H_8O и получались изъ одного и того же исходнаго вещества. Въ то время неизвѣстной части молекулы приписывали особую роль въ соединеніяхъ; полагали, что атомы ея соединены между собой силами, болѣе крѣпкими, чѣмъ остальные взаимнодействующія составныя части молекулы. Это и была теорія радикаловъ. Названныя постоянныя группы играли въ сложныхъ соединеніяхъ такую же роль, какую имѣютъ элементы въ веществахъ болѣе простаго состава, и Либихъ постоянно повторялъ, что радикалы являютсѣ истинными элементами органической химіи. Самоотверженныя изслѣдованія Буизена надъ нафтоломъ и мнимое изолированіе этила Фанкляндомъ доставили столько фактовъ въ пользу радикальной теоріи, что вообще ее стали считать единственно правильной формой научнаго представленія природы химическихъ соединеній.

Радикальная теорія не объяснила, какова собственно разница между этой болѣе

твеной и местве твеной связи атомовъ внутри и въ радикалахъ, и въ какой степени эта болѣе твеной связь отличается отъ способа соединенія радикаловъ между собой и съ другими атомами, — на эту неясность, не было обращено должнаго вниманія, такъ какъ въ то время проблемы химическаго родства вообще еще не затрогивались. Позднѣе по инициу Берцелиуса некоторые изслѣдователи принимали особый родъ связи, отличный отъ обыкновеннаго, и называли его „Raading“.

Пока созидалась радикальная теорія изъ электрохимической, заимствуя у послѣдней въ неизмѣнномъ видѣ ея основныя положенія и примѣняя ихъ къ органическимъ соединеніямъ, выдвинулась съ 1839 года, основываясь на все накопляющіеся новыя факты, новая идея. Высказанная впервые Лораномъ, то оспариваемая, то защищаемая Дюма, подвергавшаяся безопаснымъ нападкамъ Берцелиуса, идея эта въ концѣ концовъ восторжествовала и оказалась совершенно правильной и необычайно плодотворной. Въ основу этой идеи легло—понятіе замѣщенія, новое представленіе о томъ, что отдѣльные атомы соединенія могутъ быть замѣщены другими, при чемъ вновь образующееся вещество остается аналогичнымъ прежнему. Впервые этотъ фактъ былъ замѣченъ при дѣйствіи хлора на органическія соединенія, содержащія водородъ. Особенно характерный примѣръ представляла открытая Дюма трихлороуксусная кислота, въ которой три атома водорода уксусной кислоты были замѣщены такимъ же количествомъ атомовъ хлора. Твеной связь новой кислоты съ уксусной особенно ясно обнаруживалась при обратномъ превращеніи въ уксусную кислоту. — фактъ открытый Мельсенсомъ.

Новыя воззрѣнія расходились съ электрохимической теоріей, главнымъ образомъ, въ двухъ пунктахъ. Берцелиусъ не могъ допустить, чтобы „электроположительный“ водородъ можно было замѣнить „электроотрицательнымъ“ хлоромъ такъ, чтобы при этомъ сохранялось сходство оболкъ соединеній; съ другой стороны, „замѣщеніе“, т. е. вступленіе одного атома на мѣсто другого, противорѣчило основному электрохимическому закону бипарнаго расчлененія. На оба эти противорѣчія энергически указывали приверженцы теоріи замѣщенія. Первое изъ нихъ привело къ утвержденію, что на свойства соединенія оказываетъ вліяніе не природа атома, а лишь его „положеніе“ въ частицѣ. Въ такой формѣ обобщеніе это несомнѣнно ложно, что и не замедлило выразиться. Гофману удалось вскорѣ показать на бромозамѣщенныхъ продуктахъ анализа, что хотя свойства замѣщающаго элемента иногда и бываютъ ослаблены въ болѣе или менѣе значительной степени въ зависимости отъ его положенія въ частицѣ, но окончательно исчезнуть они все-таки не могутъ.

Въ этомъ можно видѣть извѣстный компромиссъ между старыми и новыми воззрѣніями, тѣмъ не менѣе вторая идея—идея объ унитарномъ строеніи химическихъ соединеній совершенно вытѣснила бинарный воззрѣніи. Реформа эта какъ разъ совпала съ описаннымъ выше развитіемъ понятія молекулы и привела къ установленію молекулярныхъ схемъ химическихъ типовъ, о которыхъ мы будемъ говорить ниже.

Теорія замѣщенія развивалась все болѣе и болѣе. Оказалось, что не только бромъ, хлоръ, іодъ, но и сложные комплексы могутъ замѣщать водородъ органическихъ соединеній. За радикалами прежней теоріи была признана роль настоящихъ замѣщающихъ группъ, что и было показано Гофманомъ и Бюрцемъ на замѣщенныхъ амміакахъ. Въ это же время подготавливалось развитіе идеи о разницѣ между атомомъ и эквивалентомъ; кислородный атомъ замѣнялъ при замѣщеніи не одинъ, а два атома водорода, и потому въ немъ приходилось принять существованіе двойной по отношенію къ водороду замѣщающей способности.

При разработкѣ теоріи замѣщенія Дюма, по своему обыкновенію, односторонне довелъ ея развитіе до крайнихъ предѣловъ, принимая, что свойства соединеній всецѣло зависятъ отъ расположенія атомовъ, а не отъ ихъ природы. Съ его точки зрѣнія ближайшей задачей являлось опредѣленіе существенныхъ формъ соединеній; но предпринятая имъ попытка установленія теоріи химическихъ типовъ потерпѣла неудачу.

Только позднѣйшія изслѣдованія Вильямсона надъ эфирами, Гофмана и Вюрца надъ органическими амміаками дали возможность Гергардту и Лорану облечь эту идею въ удачную форму. Они привели всѣ соединенія къ немногимъ типамъ:

водородъ $\left. \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\}$, хлористый водородъ $\left. \begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix} \right\}$, вода $\left. \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\} O$ и амміакъ $\left. \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\} N$, гдѣ водо-

родъ можетъ быть замѣщенъ другими элементами или радикалами. Къ этой схемѣ позднѣе Вильямсонъ прибавилъ двойные и тройные „конденсированные“ тишы, а Кекуле—присоединилъ сложные типы, образованные соединеніемъ двухъ или нѣсколькихъ различныхъ типовъ. При этихъ попыткахъ согласовать схемы съ дѣйствительными фактами обнаружилось одно обстоятельство, оказавшееся впоследствии весьма важнымъ. Въ сложныхъ и смѣшанныхъ типахъ, чтобы связать между собою обѣ группы, долженъ находиться атомъ или радикалъ, способный замѣщать два атома водорода; а тотъ атомъ служить соединительнымъ звеномъ, замѣщая по одному водороду въ двухъ различныхъ группахъ. Такъ возникаетъ понятіе объ многоатомныхъ радикалахъ и элементахъ, какъ о необходимыхъ условіяхъ взаимной связи отдѣльныхъ частей молекулы.

Классификація химическихъ соединеній по типамъ сослужила огромную службу наукѣ, такъ какъ дала въ руки химика удобный способъ обозрѣнія огромнаго числа веществъ и дала указанія на возможность полученія новыхъ веществъ. Не только, однако, назвать особенно удачною теорію химическихъ соединеній въ виду ея чисто формальнаго характера. Дѣйствительный основатель ея Гергардтъ, самъ хорошо понималъ это и неоднократно заявлялъ, что формулы его указываютъ не на строеніе соединеній, а лишь на ихъ способность къ тѣмъ или другимъ реакціямъ. Къ тому же въ скоромъ времени оказалось, что теорія типовъ не способна услѣдить за развитіемъ науки.

Теорія типовъ была принята далеко не всѣми. Важнѣйшіе поборники теоріи радикаловъ, принявшіе законъ замѣщенія и расширившіе съ его помощью прежнія воззрѣнія, держались въ сторонѣ отъ теоріи типовъ. Особенно Франкляндъ и Кольбе старались дойти до пониманія химическихъ соединеній инымъ путемъ, который приписывалъ бы во вниманіе природу элементовъ и аналогію съ неорганическими соединеніями. И Кольбе удалось предсказать существованіе изомеріи въ спиртахъ, гдѣ теорія типовъ не находила мѣста никакимъ извленіямъ изомеріи. Мало того, Кольбе не только предсказывалъ существованіе изомеріи, но и предугадывалъ химическія свойства новыхъ соединеній; черезъ нѣсколько лѣтъ Фредель открылъ вторичный пропиловый алкоголь и подтвердилъ прогнозъ Кольбе.

Такимъ образомъ, и на этотъ разъ новый случай изомеріи снова привелъ къ необходимости глубже проникнуть въ задачи строенія химическихъ веществъ. Руководящая идея дана была на этотъ разъ Франкляндомъ.

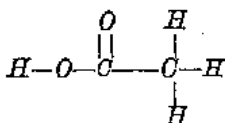
Изслѣдуя металло-органическія соединенія, Франкляндъ замѣтилъ (1852), что одинъ атомъ цинка, мышьяка, сурьмы и т. д. постоянно требуетъ для своего насыщенія опредѣленнаго количества одноатомныхъ элементовъ или радикаловъ, независимо отъ характера послѣднихъ. Такъ было положено начало ученію объ атомности или способности атомовъ къ насыщенію.

Франклянду не удалось примѣнить этихъ идей къ органическимъ соединеніямъ. Этотъ важный шагъ былъ сдѣланъ почти одновременно (1858) Куперомъ и Кекуле, которые признали четырехатомность углерода и показали, что этимъ путемъ удается весьма легко объяснить составъ многихъ органическихъ соединеній. Каждый углеродный атомъ можетъ соединяться съ четырьмя другими одноатомными элементами или радикалами, способными замѣщать одинъ атомъ водорода, но никакъ не болѣе. Дальнѣйшимъ развитіемъ этой идеи мы обязаны главнымъ образомъ Кекуле.

Въ ученіи объ атомности, которая представляетъ господствующую въ настоящее время теорію, принимается, что каждому атому присуща опредѣленная и притомъ ограниченная способность соединяться съ другими атомами. Способность эту называютъ атомностью и различаютъ одно-, двухъ-, трехъ-, четырехъ и т. д. атомные элементы, смотря по тому, соединяются ли они съ однимъ, двумя,

тремя или четырьмя атомами водорода или другого эквивалентнаго ему элемента или радикала. Углеродъ четырехатомный, такъ какъ даетъ соединеніе CH_4 . Кислородъ двухатомный, такъ какъ образуетъ H_2O . Вообще химическія соединенія характеризуются тѣмъ, что въ нихъ атомности различныхъ атомовъ вполне насыщаютъ другъ друга. Въ уксусной кислотѣ, рациональная формула которой $HO.CO.CH_3$, углеродный атомъ связываетъ двумя единицами средства двухатомный атомъ кислорода; третьей единицей средства онъ соединенъ со вторымъ атомомъ кислорода, вторая единица средства котораго связана съ водородомъ; наконецъ, четвертой единицей средства углеродный атомъ связанъ со вторымъ углероднымъ атомомъ, остальные три единицы средства котораго насыщены тремя атомами водорода.

Все эти соотношенія, по почину Купера, могутъ быть представлены наглядно, если къ обозначенію атомовъ приставить столько черточекъ, сколько дѣйствуетъ въ нихъ единицъ средства, и соединить затѣмъ этими черточками взаимно насыщающіе другъ друга атомы. Въ этомъ случаѣ уксусная кислота получить слѣдующую графическую или структурную формулу:



Подобная формула дѣйствительно способна выразить различныя соотношенія. Она показываетъ, что четвертая часть всего водорода, то-есть одинъ атомъ его, относится иначе, чѣмъ прочіе три атома, ибо онъ соединяется съ кислородомъ, образуя гидроксилъ, тогда какъ другіе атомы водорода связаны непосредственно съ углеродомъ. Далѣе, оба кислородныхъ атома относятся также неодинаково, такъ какъ гидроксильный кислородъ легче вступаетъ въ реакціи и его легче удалить. Наконецъ, и оба углеродные атомы обладаютъ различными функціями; одинъ изъ нихъ, связанный съ двумя кислородными атомами, легко переходитъ въ углекислоту, другой же, наоборотъ, отщепляется въ видѣ метила, CH_3 . Все эти соотношенія, выведенныя нами изъ обсужденія формулы, находятъ себѣ подтвержденіе на опытѣ; такимъ образомъ, структурныя формулы въ значительной степени выполняютъ роль реакціонныхъ и конституціонныхъ формулъ.

Что касается значенія подобныхъ формулъ, то, разбирая этотъ вопросъ, слѣдуетъ различать въ немъ два существенно различныхъ пункта: съ одной стороны, ученіе о химической атомности, а съ другой—его выраженіе въ такъ называемыхъ структурныхъ формулахъ. Первый изъ этихъ вопросовъ имѣетъ извѣстное матеріальное содержаніе; онъ основанъ на наблюденіи, что элементарные атомы, стремясь къ взаимному соединенію, насыщаютъ при этомъ одинаковое количество эквивалентовъ другихъ атомовъ или радикаловъ независимо отъ природы послѣднихъ. Выраженіе этихъ фактическихъ данныхъ въ структурныхъ формулахъ носитъ въ сущности чисто формальный характеръ; оно служитъ лишь вспомогательнымъ средствомъ для лучшаго запомнанія и для нагляднаго выраженія того, что выполнены все требованія ученія объ атомности.

За единицу атомности принимается атомность водороднаго атома, такъ какъ опытъ показываетъ, что отдѣльные атомы всѣхъ прочихъ элементовъ соединяются всегда съ цѣлымъ числомъ водородныхъ атомовъ, и что законъ кратныхъ отношеній не находитъ себѣ примѣненія въ тѣхъ водородистыхъ соединеніяхъ, которыя содержатъ не болѣе одного атома другихъ элементовъ. Къ сожалѣнію водородистыя соединенія извѣстны лишь для немногихъ элементовъ, такъ что при установленіи атомности элементовъ водородистыя соединенія могутъ встрѣтить лишь ограниченное примѣненіе. Съ помощью другихъ элементовъ или радикаловъ, одноатомность которыхъ доказана ихъ отношеніемъ къ водороду, удалось опредѣлить атомность тѣхъ элементовъ, которые не даютъ соединеній съ водородомъ. При этомъ, однако, пришлось натолкнуться на немалыя затрудненія, которыя не вполне устранены и по сіе время.

Самымъ замѣчательнымъ отношеніемъ атомности, поскольку она намъ известна, является отношеніе ея къ періодической системѣ элементовъ. Подобно прочимъ свойствамъ, атомность оказывается періодической функцией атомнаго вѣса. На таблицѣ, помѣщенной на 32 страницѣ, атомность въ каждомъ вертикальномъ столбцѣ постоянна и возрастаетъ постепенно на единицу при переходѣ отъ одного столбца къ другому. Начиная отъ пятого столбца, атомность по отношенію къ водороду начинаетъ постепенно убывать; наоборотъ, по отношенію къ хлору и кислороду атомность продолжаетъ все такъ же правильно возрастать. При этомъ, впрочемъ, приходится часто наблюдать принадлежность нѣкоторыхъ элементовъ къ различнымъ рядамъ, о чемъ мы уже упоминали раньше. Первый, какъ известно, обратилъ вниманіе на эти отношенія атомности Менделѣевъ.

Бесстороннему развитію теоріи атомности пришлось встрѣтиться съ немалыми трудностями, несмотря на полное совпаденіе предсказаній этой теоріи съ фактами, особливо въ области органической химіи. Прежде всего оказалось, что основное правило теоріи, по которому стремленіе элементарныхъ атомовъ къ насыщенію удовлетворяется всегда одинаковымъ числомъ эквивалентовъ, не есть общее правило. Существуетъ цѣлый рядъ соединенийъ, въ которыхъ на данное количество одного элемента приходится различное число эквивалентовъ другихъ элементовъ; такковы: окисъ углерода CO и углекислота CO_2 , окисъ азота N_2O , окисъ азота NO , азотистый гидридъ N_2O_3 и перекись NO_2 . Слѣдуетъ замѣтить, что для всѣхъ этихъ тѣлъ известна плотность въ газообразномъ состояніи, такъ что здѣсь не можетъ быть никакого сомнѣнія въ величинѣ молекулярнаго вѣса.

Разобраться въ этихъ фактахъ пытались двумя различными путями. Одинъ, вопреки всѣмъ этимъ явленіямъ, признавалъ непреложность ученія о постоянной атомности и такія соединения, въ которыхъ насыщены не всѣ единицы средства, называли ненасыщенными. Предполагалось, что въ известныхъ условіяхъ элементы могутъ давать соединенія, въ которыхъ нѣкоторыя единицы средства остаются вѣдѣтельными. Причина, обуславливающая подобные факты, равно какъ и вопросъ о томъ, почему атомы располагаются иногда такимъ образомъ, что не всѣ единицы средства оказываются насыщенными, оставались вообще невыясненными.

Другіе исследователи, наоборотъ, принимали, что атомность элементовъ можетъ измѣняться, такъ что, напримѣръ, въ окиси азота, NO , азотъ двухатоменъ, какъ и кислородъ. Но и этотъ способъ выраженія существующихъ отношеній объясняетъ ихъ нисколько не болѣе, чѣмъ пріятіе ненасыщенныхъ единицъ средства. Несмотря на это, споръ, возникшій между приверженцами постоянной и переменной атомности, оказался довольно упорнымъ.

Но возможенъ еще одинъ способъ уяснить съ точки зрѣнія атомической гипотезы существующія различія въ проявленіи атомности элементовъ. Если взглянуть на атомность какъ на слѣдствіе известныхъ свойствъ атомовъ, дѣйствіе которыхъ измѣняется въ зависимости отъ различнаго состоянія ихъ и въ особенности отъ ихъ движенія, то окажется, что хотя причина атомности и неизмѣнна, но проявленіе ея, т. е. сама атомность, будетъ въ различныхъ случаяхъ различна.

Подобнаго рода гипотеза была высказана Фантъ-Гоффомъ (1878). Онъ допускалъ, что химическое притяженіе между атомами является однимъ изъ слѣдствій тяготѣнія, и показывалъ, что если атомъ имѣетъ форму отклоненную отъ шара, то напряженіе притягательной силы на его поверхности должно имѣть опредѣленное число максимальныхъ точекъ, въ зависимости отъ формы атомовъ. Максимальныя величины эти могутъ быть между собой различны. Если атомъ обладаетъ быстрымъ тепловымъ движеніемъ, то дѣйствовать могутъ только наиболѣе максимумы, и такимъ образомъ атомность при болѣе высокой температурѣ вызывается меньше, чѣмъ при болѣе низкой, что вполне согласуется съ опытомъ.

Существуетъ огромное количество соединенийъ, известныхъ лишь въ твердомъ и нѣрѣдка въ жидкомъ состояніи, строеніе которыхъ нельзя объяснить съ точки зрѣнія теоріи атомности. Необходимость дать объясненіе этимъ соединеніямъ заставила поборниковъ ученія о постоянной атомности найти исходъ въ томъ, что на эти соединенія стали смотрѣть съ иной точки зрѣнія, чѣмъ на другія соединенія, удовлетворяющія принятымъ положеніямъ теоріи атомности. Въ отличіе отъ атомныхъ соединеній, соединенія эти названы молекуляр-

ными. Къ нимъ относятъ соли съ кристаллизаціонной водою, двойныя соли, а также иногда сюда же причисляютъ хлористый аммоній и прочія амміачныя соли. Образованіе этихъ соединеній объясняется не взаимодѣйствіемъ силъ, дѣйствующихъ между отдѣльными атомами и обусловливающихъ ихъ атомность, а допускается, что сами молекулы, составляющія соединеніе, дѣйствуютъ другъ на друга, какъ нѣчто цѣльное и нераздѣльное, и дѣйствіемъ этихъ-то силъ обусловливается связь отдѣльныхъ частей молекулы.

Различіе молекулярныхъ соединеній отъ атомныхъ было введено впервые ради ученія о постоянной атомности. Уже это одно можетъ внушить нѣкоторое недовѣріе къ этой теоріи. Къ тому же нужно сказать, что при всемъ стараніи не удается найти никакого различія между обоими классами соединеній, такъ что все различіе сводится къ тому, что одни изъ нихъ удовлетворяютъ извѣстнымъ положеніямъ ученія о постоянной атомности, а другія—нѣтъ. Въ прочихъ отношеніяхъ свойства одного класса соединеній постепенно переходятъ въ свойства другого класса, и можно показать, что устойчивость соединеній въ обоихъ классахъ постепенно измѣняется отъ слабой и непрочной и до послѣднихъ степеней стойкости.

Высказаннымъ здѣсь соображенія показываютъ, какъ далеко ученіе объ атомности отъ того, чтобы его можно было назвать истинной теоріей химическихъ соединеній. Отъ родоначальницы своей, теоріи типовъ, она получила столько элементовъ чисто формальнаго характера, что лишь въ послѣднее время сдѣлалось возможнымъ приступить къ количественному выраженію наблюдаемыхъ явленій взаимнаго превращенія веществъ въ зависимости отъ большей или меньшей прочности ихъ молекулъ. Пока въ большинствѣ случаевъ приходится довольствоваться тѣмъ, что структурныя формулы даютъ схемы, способныя выразить наблюдаемыя явленія изомеріи и возможныя реакціи.

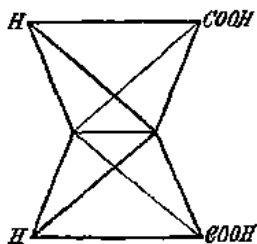
Мы не желаемъ этимъ выразить неблагоприятное для структурныхъ формулъ мнѣніе. Онѣ стоятъ къ изображаемымъ ими веществамъ приблизительно въ такомъ же отношеніи, какъ формулы аналитической геометріи къ изображаемымъ ими формамъ пространства; конечно онѣ не могутъ сравниться съ послѣдними въ точности и совершенствѣ, какъ это и можно предположить на основаніи принципиальнаго различія обѣихъ этихъ областей знанія. Тѣмъ не менѣе, структурныя формулы даютъ возможность посвященному въ ихъ тайны химіку вывести цѣлый рядъ заключеній и выразить въ краткой формѣ огромное количество опытныхъ фактовъ.

Структурныя формулы, развитіе которыхъ только что нами изложено, не надолго могли удовлетворить развивающуюся науку, давая ей возможность выражать всѣ вновь открываемые случаи изомеріи; пришлось расширить ихъ въ извѣстномъ направленіи и ввести новую точку зрѣнія, которую слѣдуетъ отмѣтить, какъ весьма цѣлесообразное развитіе первоначальнаго принципа. Уже давно Вислиценусъ указывалъ на то, что нѣкоторые случаи изомеріи молочной кислоты не находятъ себѣ удовлетворительнаго объясненія въ структурныхъ формулахъ, изображаемыхъ на плоскости бумаги. Въ 1877 году Фантъ-Гоффъ предпринялъ первую попытку перенести структурныя формулы съ плоскости въ пространство. Онъ принялъ, что четыре единицы средства углерода размѣнены въ вершинахъ правильнаго тетраэдра, и вывелъ отсюда цѣлый рядъ слѣдствій. Мы уже имѣли случай указать на важнѣйшее изъ нихъ (стр. 105), именно, что углеродный атомъ, соединенный съ четырьмя различными радикалами, долженъ быть ассиметриченъ и потому можетъ имѣть двѣ различныя формы, другъ съ другомъ несовмѣстимыя. Мы указывали, что выводъ этотъ, какъ нельзя лучше, согласуется съ опытными данными.

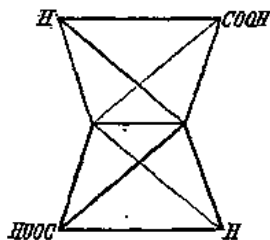
Второй выводъ состоялъ въ принятіи того, что два атома углерода, связанные двойной связью и соединенные съ какими-нибудь другими группами, должны имѣть два неодинаковыхъ расположенія въ пространствѣ, казать два изомера одинаковой структурной формулы. Мысль эта въ рукахъ Вислиценуса нашла себѣ равнообразное примѣненіе для объясненія и открытія новыхъ слу-

чаевъ изомеріи. Легко уяснить себѣ эту идею, рассмотрѣвъ прилагаемые рисунки, которые изображаютъ изомерию малеиновой (фиг. 32) и фумаровой (фиг. 33) кислотъ.

Воззрѣнія эти оказались чрезвычайно плодотворными. Химикамъ они дали возможность точнѣе изслѣдовать новые случаи изомеріи, не находившіе себѣ объясненія въ структурной теоріи и потому до нѣкоторой степени пугавшіе всѣхъ изслѣдователей. Мало того, воззрѣнія эти дали много новыхъ указаній и помогли разобраться въ сложныхъ отношеніяхъ. Дальнѣйшему развитію основной идеи не мало способствовали изслѣдованія Э. Фишера надъ сахарами, весьма сложныя и разнообразныя отношенія которыхъ до сихъ поръ находятъ себѣ удовлетворительное объясненіе съ точки зрѣнія теоріи.



Фиг. 32.



Фиг. 33.

Въ химіи азотистыхъ соединеній эти воззрѣнія также сослужили немалую службу при систематикѣ соединеній, что видно особенно изъ работъ Гантша.

Легко предвидѣть, что перенесенная въ пространство структурная химія или стереохимія потерпитъ ту же участь, которую въ свое время понесла собственно структурная химія. Великій разъ, какъ появляется подобная удачная идея, первое время изслѣдователь встрѣчаетъ цѣлый рядъ фактовъ, находящихся въ самомъ лучшемъ согласіи съ развиваемой идеей. Объясняется это явленіями аналогій, наблюдаемыми въ различныхъ свойствахъ веществъ независимо отъ каныхъ бы то ни было частныхъ теорій. Удачная система идей оказывается плодотворной и тѣмъ, что она позволяетъ предсказать многія еще неизвѣстныя явленія. Она играетъ приблизительно ту же роль, какъ подвергнутая экстраполяціи эмпирическая формула, изображающая какое-нибудь явленіе природы. Пока экстраполяція не велика, наблюдается прекрасное совпаденіе между предсказаніемъ формулы и послѣдующей опытной проверкой. Но при болѣе значительной экстраполяціи, или когда уже будутъ исчерпаны ближайшія аналогіи, уловеніи фактовъ отъ формулы все будутъ больше и больше, и въ концѣ концовъ формула окажется совсѣмъ неудовлетворительной; ее кридется замѣнить другой, содержащей большее число константъ; эта новая формула будетъ уже выражать не только прежніе факты, но и сдѣланныя затѣмъ дальнѣйшія обобщенія.

До сихъ поръ удавалось развивать теорію строенія, не выходя изъ ея первоначальныхъ рамокъ, но мало вѣроятно, чтобы такъ могло быть и дальше. Уже и теперь изъ лагеря „органиковъ“ начинаютъ раздаваться, особенно въ послѣднее время, громкіе голоса, которые свидѣтельствуютъ о предстоящемъ банкротствѣ структурной химіи.

Дальнѣйшее развитіе структурной химіи, въ иномъ направленіи, произошло безъ существеннаго измѣненія первоначальныхъ идей ея, а лишь благодаря удачному примѣненію новыхъ воззрѣній, заимствованныхъ изъ другихъ областей. Ванъ-Лааръ (1835) указалъ на цѣлый рядъ случаевъ, гдѣ вещество относилось такъ, какъ если бы оно было построено по двумъ различнымъ структурнымъ формуламъ. Онъ назвалъ подобныя вещества таутомерными. Въ послѣднее время описано большое количество относящихся сюда явленій. Здѣсь мы имѣемъ дѣло съ веществами, которые легко и быстро превращаются въ изомерныя соединенія другого строенія. Въ твердомъ состояніи можетъ существовать лишь одна изъ этихъ формъ (за исключеніемъ случаевъ, когда обѣ формы даютъ смѣшанные кристаллы, что до сихъ поръ не наблюдалось, но что не представляется невоз-

возможным); въ жидкомъ состояніи, наоборотъ, всегда получается смѣсь обѣихъ изомерныхъ формъ, какъ того требуетъ теорія химическаго равновѣсія. Такъ какъ вещества реагируютъ всегда въ жидкомъ состояніи (расплавленные или въ видѣ растворовъ), то химику всегда приходится имѣть дѣло съ нѣсколькими формами; смотря по условіямъ, реагируетъ то одна изъ нихъ, то другая, причѣмъ во время реакціи постоянно образуются все новыя и новыя количества реагирующей формы за счетъ ея изомера. На основаніи этихъ простыхъ положеній легко уясняются всѣ наблюдаемыя въ этомъ случаѣ явленія. Мы не станемъ болѣе подробно останавливаться на этомъ вопросѣ, такъ какъ онъ требуетъ знанія химической динамики.

ЧАСТЬ ВТОРАЯ.

Ученіе о сродствѣ.

Введеніе. Общая энергетика.

Если мы пожелаемъ указать самый общій признакъ всѣхъ естественныхъ процессовъ природы, то увидимъ, что всѣ они связаны съ измѣненіемъ энергіи во времени и пространствѣ. Безъ подобнаго измѣненія не можетъ совершаться ни одинъ процессъ, и если не имѣется измѣненія въ состояніи энергіи, то мы вообще не можемъ замѣтить никакого измѣненія существующаго состоянія.

Физико-химическій процессъ будетъ опредѣленъ, если дано происходящее при этомъ измѣненіе энергіи въ качественномъ и количественномъ отношеніяхъ. И такое указаніе не только всегда возможно, но оно въ тоже время будетъ и исчерпывающимъ. Въ самомъ дѣлѣ, всѣ особенности, которыя мы приписываемъ различнымъ вещамъ внѣшняго міра, въ свою очередь могутъ быть сведены къ измѣненіямъ энергіи, такъ какъ сужденія о внѣшнемъ мірѣ основываются такъ или иначе на процессахъ, которые вызываются внѣшнимъ міромъ непосредственно или посредственно въ органахъ нашихъ чувствъ, послѣдніе же реагируютъ исключительно на прибыль или убыль энергіи. Такимъ образомъ, соотношенія энергіи представляютъ въ сущности то единственное нѣчто, которое намъ извѣстно о внѣшнемъ мірѣ, а самъ внѣшній міръ представляется намъ какъ система, въ которой различныя формы энергіи расположены извѣстнымъ образомъ во времени и пространствѣ.

Съ этой же точки зрѣнія надо смотрѣть очевидно и на явленія, которыми спеціально занимается химія. Нельзя представить себѣ ни одного химическаго процесса, при которомъ не происходило бы измѣненій въ состояніи энергіи; химическій процессъ будетъ вполне опредѣленъ, если будутъ даны въ качественномъ и количественномъ отношеніяхъ формы энергіи, принимающія въ немъ участіе.

Соотношенія энергіи не только служатъ характеристикой состояній и ихъ измѣненій, но и заключаютъ въ себѣ условія, опредѣляющія возможность процесса, а также характеръ того процесса, который долженъ имѣть мѣсто въ данныхъ условіяхъ. Иными словами: всѣ общіе и частные законы химіи и физики могутъ быть приведены къ одной общей формѣ, въ которой опредѣляемый даннымъ закономъ процессъ явится въ видѣ превращенія или, общѣ говоря, соотношенія имѣющихся формъ энергіи. Поэтому вся совокупность этихъ наукъ можетъ быть названа общимъ именемъ энергетики, или ученія объ энергіи. Приведеніе всѣхъ законовъ къ только что указанному типу можетъ быть названо въ настоящее время самой общей и самой точной формой, которую мы можемъ придать нашимъ знаніямъ.

Такимъ предпочтительнымъ положеніемъ своимъ энергія обязана тому обстоятельству, что сама по себѣ она является неотъемлемой принадлежностью рѣшительно всѣхъ отдѣловъ нашей науки и вмѣстѣ съ тѣмъ, благодаря всеобщему закону превращенія, служить связующимъ звеномъ отдѣльныхъ областей знанія.

Нерѣдко матерія придаютъ большее значеніе, чѣмъ энергія, или по крайней мѣрѣ оба эти понятія ставятъ рядомъ другъ съ другомъ, называя ихъ основными принципами всего физическаго міра. На это мы замѣтимъ, что понятіе матеріи слишкомъ неопредѣленно для того, чтобы оно заслуживало подобнаго положенія. Въ самомъ лучшемъ случаѣ можно сказать, что матерія опредѣляется тѣми формами энергіи, которыя существуютъ одновременно въ данномъ замкнутомъ пространствѣ. Мы считаемъ камель материальнымъ потому, что онъ обладаетъ весомъ и массой, т. е. энергіей тяготѣнія и способностью къ воспріятію кинетической энергіи; дальнѣйшія свойства его, какъ температура, цвѣтъ, химическій составъ, характеризуютъ отношеніе этого камеля къ тепловой, лучистой и химической энергіи. Законъ сохранения матеріи, который обыкновенно ставятъ на ряду съ закономъ сохранения энергіи, относится не ко всѣмъ этимъ свойствамъ, а къ одной лишь массѣ, и олазывается лишь частнымъ случаемъ общаго закона энергіи. Особенностью въ концѣ концовъ является лишь то, что всѣ названныя формы энергіи одновременно существуютъ въ данномъ пространствѣ и могутъ быть вмѣстѣ перенѣваемы съ одного мѣста на другое. Этотъ фактъ одновременнаго присутствія въ данномъ мѣстѣ различныхъ формъ энергіи и составляетъ то единственное вѣщо, которое можно принять во вниманіе, какъ своеобразную особенность того, что мы называемъ матеріей. Такимъ образомъ мы не имѣемъ возможности утверждать, что матерія заключаетъ что-либо новое, не присущее понятію энергіи.

Но что же такое энергія? Полное опредѣленіе мы получимъ лишь тогда, когда дадимъ описаніе всѣхъ свойствъ ея, что составляетъ содержаніе точныхъ наукъ. Принимая во вниманіе все изложенное выше, можно однако сказать кратко: энергія есть различимое въ пространствѣ и времени.

Независимо отъ широкаго примѣненія понятія энергіи во всѣхъ отдѣлахъ физическихъ знаній, значеніе этого понятія при изложеніи опытныхъ фактовъ объясняется тѣмъ, что для самой энергіи можно установить цѣлый рядъ общихъ законовъ, которые находятъ себѣ одинаковое примѣненіе во всѣхъ отдѣлахъ науки; благодаря этому, извѣстныя соотношенія становятся болѣе наглядными и является возможность дѣлать заключенія относительно неизвѣстныхъ. Такимъ образомъ, разсмотрѣнію соотношеній между химической энергіей и другими формами ея необходимо предпослать общее изложеніе законовъ энергіи т. е. собственно энергетикѣ.

Извѣстныя въ настоящее время формы энергіи распадутся на механическія и немеханическія; вотъ онѣ:

А. Механическія формы энергіи.

1. Энергія объема.
2. Энергія поверхности.
3. Энергія положенія.
4. Энергія движенія.

В. Немеханическія формы.

5. Теплота.
6. Электрическая и магнитная энергія.
7. Лучистая энергія.
8. Химическая энергія.

Вопросъ о томъ, являются ли эти формы единственно возможными, до сихъ поръ не рѣшенъ окончательно. Сопоставляя всѣ мыслимыя случаи разнообразія, какіе только можно придумать для величинъ столь общаго характера, какъ энергія, можно составить себѣ нѣкоторое представленіе о свойствахъ другихъ формъ энергіи, которыя хотя и мыслимы, но пока не извѣстны. Основываясь на результатахъ предварительныхъ послѣдствій, предпринятыхъ мною по этому вопросу, можно предположить, что должно существовать довольно много неизвѣстныхъ досель формъ энергіи.

Объ объемной энергии мы имѣли случай говорить выше, излагая газовые законы (стр. 88), которые служатъ выраженіемъ свойствъ этой формы энергии въ важнѣйшихъ изъ извѣстныхъ намъ случаевъ. Мы видимъ, что количество этой энергии измѣряется произведеніемъ двухъ величинъ: давления и объема. Замѣтимъ, что обстоятельство это, т. е. фактъ выраженія количественной величины энергии двумя факторами, носитъ общій характеръ; всѣ формы энергии могутъ быть разложены на два фактора, произведеіе которыхъ непосредственно даетъ числовую величину энергии.

Каждый изъ этихъ факторовъ имѣетъ свое особое значеніе. Одинъ изъ нихъ служитъ выраженіемъ наличности или отсутствія состоянія равновѣсія между двумя сосѣдними частями пространства, занятого данной формой энергии. Въ рассматриваемомъ случаѣ роль эту выполняетъ давление: два газа съ одинаковымъ давлениемъ не оказываютъ никакого взаимнаго вліянія на свои объемы, т. е. находятся между собой въ равновѣсіи относительно объемной энергии. Мы констатируемъ равенство давления въ двухъ газахъ, соединяя ихъ поочередно съ манометромъ—приборомъ, который позволяетъ намъ тѣмъ или инымъ путемъ судить о наличности давления и его измѣненіяхъ. Если показанія манометра въ обоихъ случаяхъ одинаковы, то отсюда мы заключаемъ, что давление въ обоихъ газахъ окажется одинаковымъ и при непосредственномъ ихъ соединеніи между собой. Вообще, можно сказать, что два давления, равныя порознь третьему, равны между собой. Правило это въ соответственной формулировкѣ применимо ко всѣмъ величинамъ одинаковаго характера съ давлениемъ, и хотя оно кажется съ перваго взгляда само собой понятнымъ, тѣмъ не менѣе оно имѣетъ огромное значеніе.

Величины этого рода, опредѣляющія равновѣсіе той или другой формы энергии, называются факторами напряженія (*Intensitätsgrößen*, Нейм 1897). У каждой формы энергии есть своя особая величина для выраженія напряженія, опредѣленіе которой существенно необходимо для того, чтобы можно было судить объ отношеніи энергии въ данныхъ условіяхъ.

Нѣсколько словъ необходимо посвятить приборамъ, служащимъ для измѣренія факторовъ напряженія. То, что сказано о приборахъ для измѣренія давления, или манометрахъ, можетъ быть отнесено и ко всѣмъ прочимъ методамъ измѣренія напряженія. Манометромъ называется приборъ, который можетъ воспринимать объемную энергию и даетъ возможность судить тѣмъ или инымъ путемъ о воспріятомъ количествѣ ея. Такъ, манометръ, устрѣяемый обыкновенно на паровыхъ котлахъ, представляетъ коробку изъ упругаго металла, которая, уступая давленію, дѣйствующему на нее изнутри, расширяется, пока противодѣйствіе упругихъ силъ не сдѣлается равнымъ измѣряемому давленію. Происходящее при этомъ измѣненіе объема легко наблюдать по движенію рычага, который механически увеличиваетъ незначительную величину движеній стѣенокъ коробки. Манометръ дѣйствуетъ только тогда, когда объемъ его фактически измѣняется давленіемъ; неподвижная, неупругая коробка была бы непригодна въ этомъ случаѣ. Впрочемъ, величина измѣненія объема вполне производима, и притомъ можетъ быть тѣмъ меньше, чѣмъ больше передача рычага, которая въ свою очередь можетъ быть тѣмъ значительнѣе, тѣмъ легче и подвижнѣе самъ рычагъ. Въ общемъ подобный измѣрительный приборъ всегда заимствуетъ известное количество энергии у системы, напряженіе которой опредѣляется; количество это можетъ быть сдѣлано тѣмъ менѣе, чѣмъ меньше энергии потребляетъ рычагъ (въ общемъ смыслѣ) при своемъ передвиженіи. Тѣмъ не менѣе никогда нельзя довести эту величину до нуля.

Въ этихъ строкахъ набросана общая теорія приборовъ для измѣренія факторовъ напряженія; болѣе подробному развитію ея здѣсь не мѣсто.

Другой факторъ объемной энергии—объемъ или пространство. Онъ характеризуется тѣмъ, что не оказываетъ никакого вліянія на равновѣсіе, такъ какъ въ равновѣсіи могутъ находиться произвольные объемы газовъ. Наоборотъ, превращеніе объемной энергии въ другія формы всецѣло зависитъ отъ этой величины: подобное превращеніе совершается не иначе, какъ съ измѣненіемъ объема. Этого рода величины мы называемъ емкостью (*Kapazitätsgrößen*).

Характернѣйшая особенность всѣхъ емкостей — это законъ сохранения, которому подчиняются всѣ (кроме одного) факторы емкости. Мы такъ освоились съ этимъ фактомъ въ примѣненіи его къ объемамъ, что онъ намъ кажется какъ нѣчто само собой понятное, и мы не можемъ даже себѣ представить, чтобы дѣло могло совершаться иначе. Но въ другихъ факторахъ емкости, съ которыми мы менѣе освоились, открытіе соответственнаго частнаго случая этого закона составляло весьма важное научное открытіе.

Законъ этотъ гласитъ, что въ данной системѣ при всѣхъ возможныхъ измѣненіяхъ сумма факторовъ емкости не измѣняется. Въ примѣненіи къ объемной энергіи это означаетъ, что общій объемъ не можетъ измѣняться; когда одно изъ тѣлъ системы увеличивается въ объемъ, то при этомъ необходимо долженъ уменьшиться объемъ другого или другихъ тѣлъ, и притомъ на такую же величину. Что здѣсь имѣется нѣчто не совсемъ „само собой понятное“, въ этомъ легко убѣдиться, если мы попытаемся установить аналогичный законъ для давления и увидимъ, что онъ въ этомъ случаѣ непримѣнимъ. Свойство это, пожалуй, можетъ послужить важнымъ подспорьемъ для опредѣленія понятія пространства.

Двѣ слѣдующія формы механической энергіи: поверхностная энергія и энергія положенія, приводятъ насъ совершенно къ тѣмъ же заключеніямъ. Для первой факторомъ напряженія служитъ поверхностное напряженіе, а емкости — поверхность; для другой этими факторами служатъ разстояніе и сила. Въ явленіяхъ превращенія въ химическую энергію почти что не приходится имѣть дѣло съ этими формами энергіи, поэтому мы не станемъ подробнѣе останавливаться на ихъ свойствахъ.

Четвертая форма механической энергіи важна во многихъ отношеніяхъ. Факторами ея служатъ масса и квадратъ скорости, что видно изъ формулы $\frac{1}{2}mv^2$ (стр. 4). Масса играетъ роль емкости, а скорость — напряженія; это видно изъ того, что между двумя массами только тогда не можетъ существовать обмѣна энергіи движенія, когда обѣ онѣ обладаютъ одинаковою по величинѣ и направленію скоростью, такъ какъ только тогда обѣ массы постоянно находятся на неизмѣнномъ другъ отъ друга разстояніи.

Примѣняя къ массѣ законъ сохранения емкости, мы приходимъ къ знаменитому закону сохранения массы, съ которымъ мы уже имѣли дѣло въ началѣ нашей книги. Здѣсь онъ является передъ нами какъ частный случай одного общаго закона.

На ряду съ разложеніемъ энергіи движенія на указанные два фактора, мы можемъ разложить ее еще и на другіе факторы: $\frac{1}{2}v$ и mv ; здѣсь mv служитъ емкостью. Выраженіе это, извѣстное въ механикѣ подъ именемъ количества движенія, точно такъ же подчиняется закону сохранения емкости. Здѣсь, смотря по обстоятельствамъ, онъ принимаетъ различныя формы; лучше всего онъ извѣстенъ какъ законъ сохранения центра тяжести. Мы не останавливаемся на этомъ вопросѣ подробнѣе, такъ какъ онъ имѣетъ мало отношенія къ химіи.

Описаніе свойствъ другихъ формъ энергіи мы откладываемъ до другого мѣста, здѣсь же скажемъ еще лишь нѣсколько словъ о химической энергіи. При превращеніи одного вещества въ другое вообще наблюдаются измѣненія общей энергіи его, которыя мы относимъ на счетъ измѣненія количества химической энергіи системы, если только въ этомъ процессѣ не принимаютъ участія другія формы энергіи. Для химической энергіи точно такъ же должны существовать свои особые факторы напряженія и емкости.

Въ этомъ случаѣ емкостью служитъ количество вещества, которое пропорціонально химической энергіи, но не оказываетъ никакого вліянія на данное химическое равновѣсіе. Не слѣдуетъ смѣшивать этого понятія съ массой, или вѣсомъ; правда, оно пропорціонально обѣимъ этимъ величинамъ, но

не идентично ни съ одной изъ нихъ. Это видно изъ того, что два тѣла, одинаковыя по массѣ и въсу, могутъ быть далеко не одинаковыми по химической энергiи.

Такимъ образомъ, законъ сохранения въ примѣненiи къ химической емкости не ограничивается сохраненiемъ при химическихъ процессахъ массы и въса, но вводитъ дальнѣйшее ограниченiе и выражается въ формѣ сохраненiя химическаго вида при всѣхъ химическихъ реакцiяхъ (стр. 5).

Въ сравненiи съ прочими факторами емкости химическiй факторъ емкости существенно отличается, оказывая тѣмъ самымъ нѣкоторое влiяние и на факторъ химическаго напряженiя. Двѣ массы или два объема могутъ лишь количественно отличаться другъ отъ друга и могутъ быть лишь положительными. Два вещества отличаются въ общемъ не только по количеству, но и по „химическому виду“ своему. Отсюда слѣдуетъ, что массы и объемы можно складывать безъ всякихъ ограниченiй, тогда какъ количества химическихъ веществъ можно складывать только тогда, когда они одинаковаго вида, т. е. когда они химически одинаковы между собой. Кроме того между химическими факторами емкости существуютъ известныя соотношенiя, которые могутъ быть выражены химическими уравненiями, опирающимися на стехиометрическiе законы. Эта сложность химической энергiи вызываетъ соответственныя усложненiя въ химической энергетикѣ; этимъ и объясняется, почему запоздала научная разработка этой области.

Все сказанное проливаетъ новыи свѣтъ на вопросъ о возможности взаимнаго превращенiя элементовъ. Нельзя утверждать, чтобы это было абсолютно невозможнымъ, однако можно съ увѣренностью сказать, что возможность подобнаго превращенiя вѣроятно или невѣроятно въ той же степени, какъ и нарушенiе закона сохранения массы.

Факторомъ напряженiя химической энергiи служить химическiй потенцiаль, названный такъ по аналогiи съ механическимъ и электрическимъ потенцiалами. Понятiе это въ общихъ чертахъ обозначаетъ приблизительно то же, что прежде называли неопредѣленнымъ именемъ химическаго родства. Мы будемъ имѣть случай впоследствии точнѣе опредѣлить это понятiе; теперь же скажемъ только, что равенство химическихъ потенцiаловъ для химическаго равновѣсiя такъ же существенно, какъ равенство давленiй при равновѣсiи объемной энергiи.

Ученiе о химическомъ родствѣ есть ученiе о превращенiи химической энергiи въ другiя ея формы, а потому оно должно распадаться на столько отдѣловъ, сколько существуетъ формъ энергiи. При настоящемъ положенiи нашей науки однако программа эта не совсѣмъ еще выполнима, да и самое изслѣдованiе превращенiй химической энергiи въ другiя формы энергiи произведено не въ одинаковой мѣрѣ.

Изъ всѣхъ отдѣловъ ученiя о родствѣ раньше другихъ развились термoхимiя и электрохимiя; отношенiя между лучистой энергiей въ формѣ свѣта и химической энергiей также составляютъ отдѣльную главу ученiя о родствѣ подъ именемъ фотохимiи. Что касается четырехъ формъ энергiи, которыя въ ихъ отношенiяхъ къ химической энергiи должны составить механохимiю, то хотя и существуютъ въ наукѣ нѣкоторыя взгляды на эти отношенiя, но къ разработкѣ ихъ только лишь приступаютъ. Если мы обратимъ вниманiе на то, что при всѣхъ химическихъ процессахъ наблюдается измѣненiе концентрацiй веществъ, и что явленiе это весьма существенно для хода процесса, то мы увидимъ, что главная роль выпадаетъ здѣсь на долю объемной энергiи, которая (отчасти въ формѣ осмотической объемной энергiи, стр. 156) превращается въ химическую и обуславливаетъ ходъ явленiя. Такимъ образомъ те, что въ переносномъ смыслѣ называютъ химической механикой, въ действительности заслуживаютъ этого названiя въ собственномъ смыслѣ слова, такъ какъ ученiе о химическомъ равновѣсiи въ сущности есть ученiе о взаимныхъ отношенiяхъ химической и механической, въ частности объемной, энергiи.

Что касается вопроса о возможныхъ соотношенiяхъ химической энергiи съ тремя прочими формами механической энергiи, то мы можемъ сказать, что вопросъ этотъ разработанъ еще очень мало. Известно, что нѣкоторые растворы на поверхности имѣютъ другой составъ, чѣмъ внутри; такимъ образомъ здѣсь

мы имѣемъ дѣло съ извѣстнымъ соотношеніемъ химической энергіи съ энергіей поверхности. Далѣе извѣстны нѣкоторые случаи, въ которыхъ химическіе процессы испытываютъ извѣстное вліяніе со стороны энергіи движенія (вліяніе центробѣжной силы на химическія равновѣсія; Bredig 1895); аналогичное вліяніе тяжести, одной изъ формъ энергіи положенія, выяснено съ теоретической стороны и находитъ себѣ подтвержденіе на опытѣ. Все эти явленія, повторяемъ, разработаны весьма мало; въ естественныхъ явленіяхъ природы и въ техническихъ процессахъ они не играютъ замѣтной роли, такъ что механохимія практически сводится къ указаннымъ выше отношеніямъ химической энергіи къ объемной.

КНИГА СЕДЬМАЯ.

Термохимія.

ГЛАВА ПЕРВАЯ.

Общая замѣчанія.

Изъ всѣхъ превращеній химической энергіи въ другія формы ея легче всего и полнѣе всего совершается превращеніе ея въ теплоту. Термохимія, или ученіе объ отношеніяхъ между теплотой и химической энергіей, стала разрабатываться поэтому ранѣе другихъ отдѣловъ ученія о сродствѣ и въ настоящее время представляетъ наиболѣе подробно разработанный въ экспериментальномъ отношеніи отдѣлъ ея.

Весьма важно знать точную величину химической энергіи, если желательно рѣшить вопросъ объ источникахъ и запасахъ энергіи, которые находятъ себѣ примѣненіе въ технику и принимаютъ участіе въ физиологическихъ процессахъ. При этомъ оказывается, что все источники энергіи, примѣняемые въ технику, въ сущности химическаго происхожденія и сводятся къ соединенію элементовъ горючихъ веществъ съ кислородомъ воздуха. Къ этому слѣдуетъ прибавить, что вся жизнедѣятельность организмовъ всецѣло поκειται на химическихъ процессахъ и освобождающейся при нихъ энергіи. Изъ всѣхъ формъ энергіи химическая играетъ важнѣйшую роль, а въ обиходѣ природы занимаетъ главное мѣсто.

Исторія термохиміи начинается съ техническихъ и физиологическихъ задачъ, которыя ставили себѣ и старались разрѣшить Лавуазье, Лапласъ, Румфордъ, Дюлонгъ, Делпре и др. Самое установленіе основныхъ принциповъ этой науки въ извѣстномъ отношеніи принадлежитъ трудамъ Лавуазье и Лапласа, которые установили законъ, что для разложенія даннаго соединенія требуется какъ разъ столько тепла, сколько выдѣляется его при образованіи этого соединенія изъ элементовъ. Это одинъ изъ частныхъ случаевъ общаго закона сохраненія энергіи и притомъ случай особенно простой.

Законъ сохраненія энергіи въ примѣненіи къ термохимическимъ процессамъ и притомъ во всемъ его объемѣ былъ высказанъ впервые Гессомъ (Hess 1840) въ формѣ закона постоянства суммъ тепла. Законъ этотъ гласитъ, что развитіе тепла при химическихъ процессахъ зависитъ только отъ начальнаго и конечнаго состоянія; если послѣднія даны, то тѣмъ самымъ опредѣлено и количество выдѣляющагося при реакціи тепла, независимо отъ характера промежуточныхъ состояній.

Согласно нашимъ теперешнимъ воззрѣніямъ каждому состоянію системы присуще опредѣленное количество энергии, и то, что мы называемъ „состояніемъ“, всецѣло опредѣляется формами и количествомъ свойственной ему энергии. Двумъ различнымъ состояніямъ отвѣчаютъ два различныхъ количества энергии, и эту разницу приходится отнимать или пополнять при переходѣ изъ одного состоянія въ другое. На какія части распадается отнимаемое или прибавляемое количество для окончательнаго вывода очевидно безразлично,

Вполнѣ сознавая важное значеніе этого закона, Гессъ вывелъ его, какъ результатъ опытныхъ исследованийъ, и проверялъ его съ различной стороны, разлагая одинъ и тотъ же химическій процессъ различными способами на части и опредѣляя тепловой эффектъ каждой изъ нихъ. Оказалось, что сумма эффектовъ была постоянно независима отъ того, на какія части разлагался процессъ. Мы заимствуемъ изъ числовыхъ данныхъ Гесса слѣдующую таблицу:

			СУММА
H_2SO_4	—	$+2NH_3$ (въ раствѣрѣ)	595,8
$H_2SO_4 + H_2O$	77,8	„	518,9
$H_2SO_4 + 2H_2O$	116,7	„	480,5
$H_2SO_4 + 5H_2O$	155,6	„	446,5
			601,8

Въ первомъ столбцѣ даяръ приведены количества тепла, освобождающагося при дѣйствіи сѣрной кислоты на 1, 2 и 5 граммъ-молекулъ воды, во второмъ—тепловой эффектъ нейтрализаціи амміакомъ разбавленной такимъ образомъ сѣрной кислоты. Въ суммѣ получается приблизительно постоянное число.

Значеніе этого закона для методики термохиміи громадно, и Гессъ вполнѣ сознавалъ это. Законъ этотъ позволяетъ вычислить тепловой эффектъ такого процесса, который не можетъ быть подвергнутъ непосредственному измѣренію; для этой цѣли мы вводимъ искомый тепловой эффектъ, какъ членъ суммы, которая сама, равно какъ и прочія слагаемыя, можетъ быть измѣрена непосредственно. Такъ, напримѣръ, нельзя измѣрить количество теплоты, которая выдѣляется при сгораніи угля въ окись углерода. Но если измѣрить количество тепла при сгораніи угля въ двуокись, то можно написать, что она равна теплотѣ сгоранія угля въ окись углерода плюсъ теплота горѣнія окиси углерода въ двуокись. Последнюю величину также можно найти изъ опыта; такимъ образомъ, вычитая это число изъ перваго, мы опредѣлимъ искомую теплоту горѣнія угля въ окись углерода (см. ниже стр. 191).

Одновременно съ Гессомъ, котораго слѣдуетъ считать истиннымъ основателемъ термохиміи, а также послѣ него въ этой области работали другіе исследователи: Эндрюсъ, Граэмъ и особенно Фаэръ и Зильберманнъ; послѣдніе собрали богатѣйшій опытный матеріалъ, но по ясности воззрѣній всѣ они далеко отстаютъ отъ Гесса.

Выводы, развившейся тѣмъ временемъ механической теоріей тепла, были примѣнены къ термохиміи впервые Ю. Томсономъ (1853); этотъ исследователь пронавелъ въ этой области вплоть до послѣдняго времени громадное число измѣреній, отличающихся въ большинствѣ случаевъ чрезвычайной точностью. Позднѣе (1865) этими же вопросами сталъ заниматься Бертелло, особенно въ области органической химіи. Обоимъ этимъ исследователямъ мы обязаны большей частью нашихъ знаній въ области термохиміи. Значительное число весьма точныхъ опредѣленій теплотъ горѣнія органическихъ веществъ произведено Ф. Штоманомъ.

ГЛАВА ВТОРАЯ.

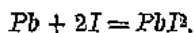
Термохимическіе методы.

До сихъ поръ въ термохиміи за единицу теплоты принималась калорія, то-есть количество тепла, потребное для нагрѣванія 1 гр. воды на одинъ градусъ. Выше (стр. 64) мы уже говорили, что единица эта нераціональна и что ее

слѣдуетъ замѣнить эргомъ или кратной ему величиной. Для термохимическихъ дѣлей удобно принять за единицу 10^{10} эрговъ, т. е. 1000 джаулей, или килоджауль= J . Впредь мы будемъ пользоваться этой единицей. При переходѣ къ этой новой единицѣ слѣдуетъ принимать во вниманіе калорію, соответствующую 18° , которая по Роленду равна 41,830,000 эрговъ. Мы принимаемъ для калоріи эту величину, такъ какъ большинство термохимическихъ опредѣленій отнесено именно къ этой калоріи.

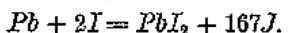
Чтобы число, выраженное въ килоджауляхъ= J , перевести въ калоріи, его нужно раздѣлить на 0,004183 или умножить на 239,1; при переходѣ къ средней калоріи $K=100 \text{ cal}$. число килоджаулей слѣдуетъ помножить на 2,391.

Термохимическія данныя могутъ быть представлены коротко, въ формѣ удобной для вычисленія; если мы расширимъ обычное значеніе химическихъ уравненій, принявъ, что они выражаютъ не только отношенія массъ, но и энергіи. Напримѣръ, уравненіе



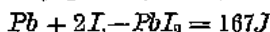
говоритъ намъ, что изъ свинца и іода получается іодистый свинецъ, и притомъ что изъ 206,9 гр. свинца и 253,8 гр. іода образуется 460,7 гр. іодистаго свинца. Но пусть наши знаки изображаютъ не только вѣсовые количества веществъ, но и количества связанной съ ними энергіи. Тогда уравненіе наше будетъ неполно, такъ какъ при образованіи іодистаго свинца выдѣляется теплота въ количествѣ 167J; это означаетъ, что энергія іодистаго свинца меньше энергіи составныхъ частей на 167 J.

Теперь мы напишемъ наше уравненіе въ дополненномъ видѣ такъ:

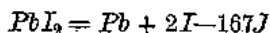


Въ такомъ видѣ уравненіе означаетъ, что 206,9 гр. свинца и 253,8 гр. I заключаютъ столько же энергіи, какъ 460,7 гр. іодистаго свинца плюсъ 167 J.

Уравненіе это подчиняется всѣмъ алгебраическимъ дѣйствіямъ и можетъ быть написано въ различныхъ формахъ; такъ, въ формѣ:



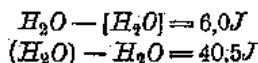
оно означаетъ, что разница энергіи свинца плюсъ іода и іодистаго свинца равна 167J, а форма



означаетъ, что при разложеніи іодистаго свинца на свинецъ и іодъ поглощается 167J тепла.

При всѣхъ этихъ уравненіяхъ необходимо помнить, что энергія веществъ отнесена вездѣ къ одной и той же температурѣ. Обыкновенно въ расчетъ принимается средняя комнатная температура въ 18° .

Далѣе, запасъ энергіи вещества зависитъ отъ его агрегатнаго состоянія. Проще всего это можно выразить съ помощью скобокъ ¹⁾; безъ скобокъ мы будемъ писать формулы жидкихъ веществъ, такъ какъ они встрѣчаются чаще другихъ. Формулы газообразныхъ веществъ будемъ заключать въ круглыя скобки, а твердыхъ — въ прямыя; тогда уравненія



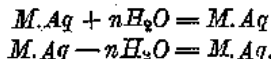
скажутъ намъ, что при переходѣ воды изъ жидкаго состоянія въ твердое выдѣляется 6,0J, а при переходѣ изъ газообразнаго состоянія въ жидкое 40,5J.

Слѣдуетъ замѣтить, что количества энергіи и теплоты вездѣ отнесены и всегда относятся къ граммъ-молекуламъ, т. е. къ такимъ количествамъ различныхъ веществъ, которые соответствуютъ выраженному формулой вѣсу въ граммахъ.

Часто реагирующія вещества растворены въ большомъ количествѣ воды; это обозначается тѣмъ, что къ химической формулѣ прибавляютъ буквы Aq

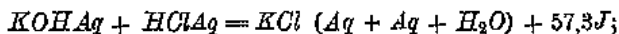
¹⁾ Не помню, кто именно указалъ мнѣ впервые этотъ способъ обозначенія.

(аqua). Такие растворы при дальнейшем разбавлении не дают никакого теплового эффекта, поэтому мы можем написать:

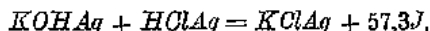


где M —растворенное вещество. Таким образом в термохимических уравнениях можно пренебрегать ограниченными количествами воды в сравнении с Aq , т. е. прибавлять и убавлять небольшие количества воды, не дѣлая замѣтной ошибки.

Такъ, на примѣръ, при образованіи хлористаго калия въ водномъ растворѣ имѣемъ:

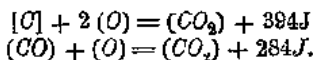


вмѣсто этого обыкновенно пишутъ:

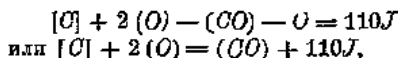


такъ какъ прибавленіе къ раствору хлористаго калия выдѣляющейся воды не вызываетъ никакого теплового эффекта.

Приведенныя къ этой формѣ термохимическія уравненія особенно удобны для непосредственнаго опредѣленія такихъ термохимическихъ данныхъ, которые нельзя измѣрять непосредственно. Возвращаясь къ упомянутому выше (стр. 189) примѣру Гесса, мы на основаніи непосредственныхъ измѣреній можемъ написать:

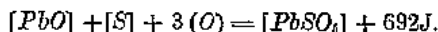


Вычитая нижнее уравненіе изъ верхняго, получаемъ:

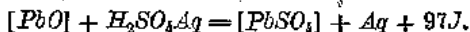


а это означаетъ, что теплота образованія окиси углерода изъ углерода и кислорода равняется 110J.

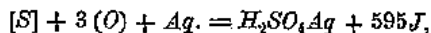
Вторымъ, нѣсколько болѣе сложнымъ примѣромъ послужить намъ найденная Гессомъ теплота образованія трехокси свѣры. Методъ его состоялъ въ томъ, что смѣсь окиси свинца и свѣры сжигалась въ кислородѣ. При этомъ образовалась свѣроокислая соль свинца съ выдѣленіемъ 692J; такимъ образомъ можно написать:



Чтобы исключить изъ уравненія члены PbO и $PbSO_4$, окись свинца дѣйствіемъ разбавленной свѣрной кислоты переводилась въ свѣроокислый свинецъ:

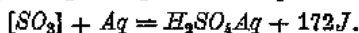


Вычтя это уравненіе изъ предыдущаго, имѣемъ:

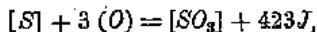


откуда видно, что образованіе водной свѣрной кислоты изъ свѣры, кислорода и воды сопровождается выдѣленіемъ 595J.

Въ заключеніе Гессъ растворялъ трехокись свѣры въ водѣ:



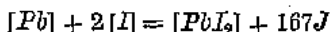
Опять вычтя это уравненіе изъ предыдущаго, получимъ окончательно уравненіе



которое даетъ искомую величину.

Подобнымъ образомъ рѣшается безчисленное множество другихъ задачъ. Въ общемъ методъ состоитъ въ томъ, что измѣряются какія-нибудь двѣ реакціи, въ которыхъ участвуютъ исследуемые вещества, которыя образуютъ начальный и конечный продуктъ искомой реакціи; вспомогательныя вещества, принимающія участіе въ этихъ реакціяхъ, исключаются помощью подходящихъ уравненій. Отъ искусства экспериментатора зависитъ такъ выбрать реакціи, чтобы ихъ можно было измѣрить возможно точнѣе, и чтобы въ то же время можно было притти къ конечному выводу съ возможно меньшими затрудненіями.

Особенно часто приходится определять теплоту образования. Подъ этимъ названіемъ разумѣется разница между энергіей химическаго соединенія и его элементовъ. Числа эти получаются изъ соответственныхъ уравненій реакціи, въ которыя входятъ только элементы и ихъ соединенія. Изъ уравненія

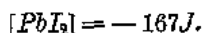


слѣдуетъ, что теплота образования іодистаго свинца 167J.

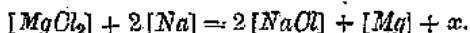
Итакъ теплота образования выражаетъ потерю энергіи, испытываемую элементами при образовании даннаго соединенія. Опредѣляя количество энергіи (абсолютная величина ея намъ совершенно неизвѣстна), принимаютъ, что энергія свободныхъ элементовъ равна 0; въ такомъ случаѣ уравненіе принимаетъ форму:



такъ какъ $[Pb] = 0$ и $[2I] = 0$; поэтому мы можемъ написать



Такимъ образомъ можно въ уравненіяхъ энергіи замѣнить формулу соединенія его теплотой образования съ обратнымъ знакомъ. Это правило позволяетъ намъ легко вычислить изъ теплоты образования теплоту реакцій. Вычислимъ для примѣра количество теплоты, выдѣляющееся при полученіи магнія. Здѣсь мы имѣемъ:



Но теплота образования хлористаго магнія 632J, а хлористаго натрія 408J. Сдѣлавъ подстановку и принявъ теплоту образования свободныхъ элементовъ за 0, получаемъ

$$\begin{aligned} -632 + 2 \times 0 &= -2 \times 408 + 0 + x \\ x &= 184J. \end{aligned}$$

Въ виду такой простоты вычисленія обыкновенно опредѣляютъ теплоту образования различныхъ химическихъ соединеній и этими числами пользуются при дальнѣйшихъ вычисленіяхъ. Въ таблицѣ, помѣщенной въ слѣдующей главѣ, помѣщены главнымъ образомъ теплоты образования.

Что касается практической стороны термохимическихъ опытовъ, то, несмотря на разнообразіе методовъ и приборовъ, употреблявшихся различными исследователями, оказывается возможнымъ сдѣлать нѣсколько общихъ указаній. Собственно изъ всѣхъ реакцій экспериментальной химіи сравнительно весьма небольшое число годится для термохимическихъ измѣреній, именно только такія реакціи, которыя протекаютъ при обыкновенной температурѣ въ нѣсколько минутъ. Сюда, прежде всего, принадлежатъ различныя реакціи образования солей въ водныхъ растворахъ, а также всѣ процессы растворенія и разбавленія.

Второй классъ термохимическихъ процессовъ составляютъ интенсивныя реакціи сжигенія; онѣ представляютъ удобный объектъ для измѣренія, если ихъ производить въ замкнутомъ со всѣхъ сторонъ сосудѣ, окруженномъ водой. Къ этимъ двумъ формамъ можетъ быть сведена большая часть термохимическихъ опытовъ.

Для термохимическихъ измѣреній въ водныхъ растворахъ пользуются калориметромъ, изъ стекла или изъ металла, лучше всего изъ платины.

Когда приходится растворять твердое, жидкое или газообразное вещество въ жидкости калориметра, то поступаютъ слѣдующимъ образомъ: вещество приводятъ по возможности къ температурѣ калориметра и затѣмъ вводятъ въ реакцію. Для равномернаго распределенія вещества и температуры пользуются мѣшалкой. Она состоитъ обыкновенно изъ горизонтальной пластинки съ отверстіями для термометра и т. п. и двигается вертикально вверхъ и внизъ.

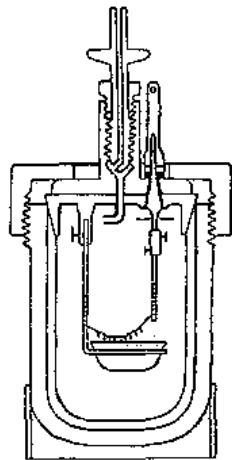
Когда реакція ведется между двумя приблизительно одинаковыми количествами жидкостей, то необходимо точно измѣрить температуру каждой въ моментъ смѣшенія. Въ этомъ случаѣ Томсенъ помѣщаетъ надъ калориметромъ небольшой сосудъ, снабженный, какъ и калориметръ, мѣшалкой и термометромъ; опредѣляя температуру обѣихъ жидкостей, онъ впускаетъ верхнюю жидкость въ калориметръ черезъ край, устроенный въ видѣ

верхняго сосуда. Бертелло, какъ и Томсейъ, вносятъ одну жидкость въ калориметръ, а другую въ тонкостѣнную широкогорзую колбу, которую помещаютъ внутри предохранительнаго цилиндра изъ мѣди, посеребреннаго и отполированнаго изнутри. Замѣтивъ температуру (термометръ при этомъ служитъ мѣшалкой), берутъ колбу деревянными щипцами и выливаютъ содержимое въ калориметръ. Бертелло изыскаетъ томсеновскаго метода, такъ какъ жидкость верхняго сосуда при проходѣ чрезъ отверстие можетъ измѣнить свою температуру; однако этотъ упрекъ неоснователенъ, такъ какъ при томъ способѣ, при которомъ Томсейъ дѣлаетъ сравненья свои термометры, подобная ошибка устраняется. Наоборотъ, томсеновскій методъ оказывается точнѣе, что объясняется главнымъ образомъ тѣмъ, что онъ отсчитываетъ термометръ зрительной трубкой, тогда какъ Бертелло протыкаетъ глазами.

Калориметръ для сожженія твердыхъ, жидкихъ и газообразныхъ веществъ въ газахъ подвергся съ теченіемъ времени многимъ усовершенствованіямъ, и по сравненію съ тѣмъ, чѣмъ онъ былъ въ рукахъ Дальтона, Деви и Румфорда, онъ сталъ благодаря Дюлонгу, Дебре и особенно Фавру и Зильберману весьма совершеннымъ аппаратомъ. Онъ состоитъ изъ наполненнаго водой цилиндра, въ который погружена камера для сожженія; изъ нея выходятъ нѣсколько трубокъ, предназначенныхъ для введенія потребныхъ газовъ; продукты горѣнія выводятся длинной металлической трубкой, винтообразно изогнутой, для того чтобы вся теплота осталась въ калориметрѣ.

За послѣднее время приборъ этотъ претерпѣлъ лишь немного измѣненій. Томсейъ сталъ употреблять металлическія части изъ платины, а Бертелло ввелъ стекляныя камеры, которыя позволяютъ удобно наблюдать процессъ.

Вмѣсто сожженія вещества въ кислородѣ при обыкновенномъ давленіи въ послѣднее время вошло въ употребленіе сожженіе въ сгущенномъ кислородѣ, которое почти всецѣло вытѣснило прежній способъ. Приборъ для этой цѣли былъ построенъ Бертелло и Вьелемъ (Vieille, 1881); онъ состоитъ изъ толстостѣннаго стального сосуда (фиг. 34), покрытаго изнутри платиной (а иногда эмалью). Клапанъ, закрываемый винтомъ, позволяетъ вводить кислородъ подъ давленіемъ; обыкновенно достаточно бываетъ 25 атмосферъ. Предназначенное для сожженія вещество находится въ платиновой чашечкѣ, подвѣшенной въ серединѣ бомбы; воспламененіе производится слѣдующимъ образомъ: надъ самой чашечкой находится тонкая желѣзная проволока, чрезъ которую можно провести извнѣ электрической токъ, проволока при этомъ загорается и накаленные до бѣла капельки окиси желѣза, образующейся при горѣніи, падаютъ на вещество и воспламеняютъ его.



Фиг. 34.

Твердыя и нелетучія жидкія вещества прямо помещаютъ въ чашечку; летучія жидкости заключаютъ въ капсулы изъ коллодіума. Нѣкоторыя богатые кислородомъ соединенія не горятъ въ этихъ условіяхъ; ихъ смѣшиваютъ съ отвѣшеннымъ количествомъ нафталина и затѣмъ вычисляютъ результатъ опыта, принимая во вниманіе теплоту горѣнія этой примѣси.

Преимущества сожженія въ бомбѣ заключаются съ одной стороны въ томъ, что процессъ совершается мгновенно, а съ другой — въ полнотѣ самаго сожженія. Большинство веществъ въ кислородѣ при атмосферномъ давленіи даютъ кромѣ двуокиси углерода болѣе или менѣе значительныя количества окиси, поэтому приходится вводить поправки, представляющія немало затрудненій и неточностей.

Штоманъ сталъ пользоваться имѣющимся въ продажѣ кислородомъ, сгущеннымъ до 100 атмосферъ; это въ значительной степени упростило работу съ калориметрической бомбой.

Другой методъ состоитъ въ сжигеніи вещества при помощи связаннаго кислорода, чаще всего кислорода бертолетовой соли. Первоначально методомъ этимъ пользовался Франкляндъ (1866); позднѣе его разработали и приѣмили Штомагъ и его ученики. Въ этомъ случаѣ сжигаемое вещество смѣшиваютъ съ хлороватокислымъ калиемъ и индифферентнымъ веществомъ (пемзой), образуя пѣнчу въ родѣ массы для сейферверка, и вносятъ для сжигенія въ водяной калориметръ. Методъ этотъ больше теперь не приѣмляется.

Въ заключеніе слѣдуетъ упомянуть, что въ некоторыхъ случаяхъ для термодинамическихъ опытовъ употребляется также Бунзеневскій ледяной калориметръ. Къ преимуществамъ его относится возможность работать съ небольшими количествами вещества, а къ недостаткамъ—трудность работы съ нимъ. Къ тому же съ нимъ можно работать только при температурѣ 0°, что иногда выгодно, но въ известнѣхъ случаяхъ совершенно неудобно.

Самая важная и самая трудная часть калориметрическаго опредѣленія, это—измѣреніе температуры. Примѣняя тонкіе капилляры и вмѣстительные резервуары, удается приготовить весьма чувствительный термометръ; теперь обыкновенно употребляются термометры, на которыхъ нанесены дѣленія въ $\frac{1}{50}$ градуса, такъ что съ помощью зрительной трубы можно отсчитывать температуру съ точностью до $\frac{1}{300}$ градуса. Впрочемъ трудности калориметрическихъ опредѣленій зависятъ не столько отъ недостаточной чувствительности термометра, сколько отъ того, что между калориметромъ и окружающей его средой происходитъ постоянный обмѣнъ тепла, а потому дѣйствительный термическій эффектъ оказывается измѣненнымъ въ большой или меньшей степени. Ошибка оказывается тѣмъ больше, чѣмъ меньше калориметръ; калориметръ въ $\frac{1}{2}$ литра величины представляетъ возможный минимумъ, при которомъ ошибки побочныхъ вліяній оказываются меньше предѣльной точности термометра.

Чтобы ограничить по возможности лучеиспусканіе, калориметръ полярную и полярную въ болѣе широкій цилиндръ, внутренняя поверхность котораго также старательно отполирована. Бертело окружаетъ этотъ цилиндръ большимъ двойнымъ сосудомъ изъ белой жести, внутреннее пространство котораго наполняетъ водой. Томеся предпочтаетъ пользоваться металлическими или картонными муфтами, въ промежуткѣ которыхъ находится воздухъ.

Методъ, помощью котораго температурныя измѣренія могутъ быть освобождены отъ вліянія лучеиспусканія, данъ Ренью и состоитъ въ слѣдующемъ: измѣненія температуры, испытываемыя калориметромъ во время опыта благодаря лучеиспусканію, въ небольшихъ предѣлахъ можно разсматривать какъ линейную функцію самой температуры. Если вѣстны измѣненія для крайнихъ температуръ, то ихъ можно интерполировать для всякъ температуръ.

Для этого передъ началомъ опыта наблюдаютъ показанія термометра черезъ правильные промежутки времени (напримѣръ $\frac{1}{3}$ минуты); такимъ образомъ получаютъ температурныя измѣненія для низшей температуры (если реакція выдѣляетъ тепло). Затѣмъ производятъ реакцію, продолжая по-прежнему наблюдать показанія термометра, пока температура не станетъ опять измѣняться пропорціонально времени. Реакція кончилась и полученныя затѣмъ температурныя измѣненія очень близко соответствуютъ высшей температурѣ. Если теперь исправить промежуточные показанія термометра, замѣченныя во время реакціи, введя поправку на потерю теплоты, то можно вычислить, какова была бы конечная температура, если бы не было никакой потери.

Таковъ принципъ метода; подробности слѣдуетъ искать въ сочиненіяхъ по термодинамизму и въ подробныхъ курсахъ физики.

Число тепловыхъ единицъ, выдѣляющихся при термодинамической реакціи, получаютъ, умножая теплоемкость калориметра на измѣненіе температуры (исправленное). Чтобы перейти къ принятымъ нами выше единицамъ (ст. 190), полученное число надо еще увеличить или уменьшить въ отношеніи, въ какомъ стоитъ взятое вѣсовое количество вещества къ его молекулярному вѣсу, т. е. отнести полученный результатъ къ граммъ-молекулярно.

Что касается теплоемкости калориметра, то прежде всего необходимо опредѣлить теплоемкость сосуда, мѣшалки, термометра и прочихъ частей, вліяю-

щих на изменение температуры; можно также вычислить их теплоемкость по удельной теплотѣ и вѣсу. Далѣе, необходимо знать теплоемкость жидкости, если взята не вода. Такъ какъ удельную теплоту раствора нельзя опредѣлить по удельной теплотѣ растворителя и раствореннаго вещества, то ее слѣдовало бы почти во всѣхъ случаяхъ опредѣлять отдѣльно. До сихъ поръ термодиммики избѣгали этого осложненія и пользовались допущеніемъ, которое позволяло имъ получать вполне точные результаты безъ знанія нужныхъ чиселъ. Томсенъ допускаетъ, что теплоемкость его растворовъ равна теплоемкости заключенной въ нихъ воды. Допущеніе это, которое Томсенъ провѣрилъ на опытѣ, вполне справедливо лишь въ рѣдкихъ случаяхъ; обыкновенно замѣчаются отклоненія то положительнаго, то отрицательнаго характера, но при разбавленныхъ растворахъ, о которыхъ здѣсь исключительно идетъ рѣчь, отклоненія эти всегда очень малы.

Нѣкоторое понятіе о точности этого метода можно составить себѣ, если вычислить молекулярную теплоемкость водныхъ растворовъ и сравнить ее съ теплоемкостью заключенной въ нихъ воды. Оказывается, что обыкновенно разница не достигаетъ одного процента и лишь въ рѣдкихъ случаяхъ бываетъ больше. Точность калориметрическихъ опредѣленій не всегда одинакова, однако часто она бываетъ больше, такъ что нельзя отрицать, что приведенный выше приемъ нѣсколько вредитъ точности чиселъ.

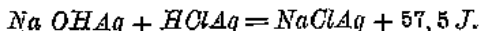
Въ зависимости отъ принятой нами тепловой единицы теплоемкость одного грамма воды выразится черезъ $0,004183 J$.

Вычисленіе полученнаго изъ наблюденія теплового эффекта Q совершается по формулѣ

$$Q = (t_c - t_a) a + (t_c - t_b) (b + p),$$

гдѣ t_a — температура вещества, находящагося въ калориметрѣ, t_b — температура вещества въ калориметрѣ и t_c — исправленная окончательная температура по окончаніи реакціи; a — калориметрическій эквивалентъ перваго вещества, b — второго (при калориметрахъ смѣшенія это вода, содержащаяся во взятомъ растворѣ). Наконецъ, p — водное число калориметра (т. е. количество воды, имѣющее такую же теплоемкость, какую имѣетъ калориметръ).

Такъ, напримѣръ, теплота нейтрализаціи соляной кислоты вѣдкимъ натромъ найдена Томсономъ равной $57,5 J$; при этомъ онъ производилъ реакцію между растворами состава $Na_2O + 200 H_2O$ и $H_2Cl_2 + 200 H_2O$, смѣшивая ихъ въ количествахъ, соответствующихъ $\frac{1}{8}$ количества, изображеннаго формулой, или $\frac{1}{4}$ эквивалента. Растворъ въ калориметрѣ имѣлъ температуру $18^\circ,610$, въ верхнемъ сосудѣ $18^\circ,222$. Послѣ смѣшенія исправленная конечная температура была $22^\circ,169$. Такимъ образомъ температура растворовъ повысилась на $3^\circ,559$ и $3^\circ,947$. Помноживъ эти числа на вѣсъ воды 450 грм. ($= \frac{1}{8} \times 200 H_2O$) и на множитель $0,004183$, получимъ $6,90 + 7,47 = 14,37 J$, причѣмъ въ первомъ слагаемомъ принято во вниманіе водное число калориметра 13 грм. Умноживъ результатъ на 4 (взята была $\frac{1}{4}$ эквивалента), получимъ для теплоты нейтрализаціи эквивалентныхъ количествъ вѣдкаго натра и соляной кислоты $57,48 J$:



Отъ Томсоновскаго метода методъ Вертело отличается тѣмъ, что теплоемкость растворовъ опредѣляется не по вѣсу воды, но по общему объему. При этомъ самые растворы Вертело готовить иначе, чѣмъ Томсенъ. Томсенъ смѣшиваетъ вещества въ отношеніяхъ, требующихъ формуламъ; Вертело пользуется растворами, употребляемыми въ объемномъ анализѣ, т. е. содержащими опредѣленное число граммъ-молекулъ въ литрѣ. Въ некоторыхъ случаяхъ получается еще большее приближеніе къ истинѣ, въ другихъ — наоборотъ. Впрочемъ приемы Вертело имѣютъ то преимущество, что при немъ опредѣленія удобны и легки.

Весьма важное влияние на полученные числовые данные оказывает при термохимических измерениях температура. В общемъ разницы энергии измѣняются съ температурой и притомъ отъ того, что теплоемкость исходныхъ веществъ неодинакова съ теплоемкостью конечныхъ продуктовъ реакціи. Если первая больше второй, то для нагреванія исходныхъ веществъ потребуется больше тепла, чѣмъ для нагреванія продуктовъ реакціи, и потому выдѣленіе тепла съ повышеніемъ температуры увеличится. Обратное бываетъ, когда продукты реакціи обладаютъ большею теплоемкостью, чѣмъ исходныя вещества.

Но законъ Неймана и Коппа (стр. 189) гласитъ, что теплоемкость соединений независимо отъ ихъ природы равна суммѣ теплоемкостей составныхъ частей, а потому исходныя вещества и продукты реакціи должны бы обладать одинаковою теплоемкостью. Въ такомъ случаѣ выдѣленіе тепла было бы независимо отъ температуры. Но законъ этотъ имѣетъ силу лишь для твердыхъ веществъ, да и то только приблизительно; какъ только появляется разница въ агрегатномъ состояніи или въ реакціи участвуетъ жидкость, — законъ теряетъ свое значеніе и тепловой эффектъ измѣняется съ температурой.

Чтобы выразить это формулой, назовемъ черезъ Q_1 тепловой эффектъ при температурѣ t_1 , Q_2 — при t_2 ; теплоемкость исходнаго вещества пусть будетъ K , а продуктовъ реакціи — K_1 . Но согласно первому началу разница энергій должна быть одинакова независимо отъ пути, по которому совершается реакція. Сперва мы произведемъ реакцію при t_1 и получимъ при этомъ тепловой эффектъ Q_1 . Затѣмъ нагремъ исходныя вещества отъ t_1 до t_2 ; при этомъ затратимъ $K(t_2 - t_1)$ единицъ тепла. При t_2 совершимъ реакцію, причѣмъ выдѣлится Q_2 тепла. Продукты реакціи охладимъ до t_1 и получимъ при этомъ $K_1(t_2 - t_1)$ единицъ тепла. Сумма должна равняться Q_1 , такъ какъ въ обоихъ случаяхъ начальное и конечное состоянія одинаковы. Отсюда получаемъ исковую формулу:

$$Q_2 = Q_1 + (K - K_1)(t_2 - t_1).$$

Формула эта была впервые установлена Кирхгофомъ.

ГЛАВА ТРЕТЬЯ.

Термохимія металлоидовъ.

Въ виду огромнаго значенія, которое имѣетъ энергія, выдѣляемая при химическихъ процессахъ, для различныхъ вопросовъ науки и практики, термохимическія измѣренія давно обратили на себя вниманіе, такъ что врядь ли найдется другая область общей химіи, въ которой былъ бы собранъ такой богатый опытный матеріалъ. Однако обиліе этого матеріала не привело къ открытію общихъ законовъ, за исключеніемъ указаннаго выше полуколичественнаго соотношенія, именно, что тепловые эффекты реакціи, подобно всѣмъ прочимъ свойствамъ, являются періодической функціей атомныхъ вѣсовъ участвующихъ въ реакціи элементовъ. Едва ли найдется хоть одинъ термохимическій законъ болѣе общаго характера.

Причину этого слѣдуетъ искать въ томъ, что разницы энергій химическихъ процессовъ не имѣютъ характера константъ, но измѣняются различнымъ образомъ въ зависимости отъ температуръ. Поэтому тепловые эффекты, опредѣленные приблизительно при 18°, носятъ до нѣкоторой степени случайный характеръ; вся картина измѣняемая и притомъ неравнобѣрно, если возьмемъ другую температуру для наблюденій.

Отсюда слѣдуетъ, что числовыя соотношенія, принимаемыя различными исследователями, не могутъ претендовать на строгую точность; мало того, на нихъ слѣдуетъ смотрѣть въ большинствѣ случаевъ, какъ на случайныя данныя,

по крайней мѣрѣ до тѣхъ поръ, пока для каждаго подобнаго случая не выяснено вліяніе температуры.

Только въ органической химіи, гдѣ сходство гомологическихъ веществъ проявляется также и въ соотношеніяхъ энергіи, а также въ явленіяхъ образованія солей, найдены болѣе или менѣе широкія закономерности; о нихъ будемъ говорить въ другомъ мѣстѣ. Въ общемъ мы можемъ привести ниже не болѣе какъ сводку теплотъ образованія, опредѣленныхъ опытнымъ путемъ. На основаніи ихъ можно при помощи легкаго вычисленія по способу, указанному на стр. 192, вычислить тепловые эффекты, соответствующіе различнымъ реакціямъ, такъ что таблицы теплотъ образованія въ сущности представляютъ все фактическое содержаніе термохиміи ¹⁾.

§ 1. Кислородъ. Теплоты образованія.

Озонъ. O_3 140 J. (приблизительно).

Озонъ образуется изъ обыкновеннаго кислорода съ значительнымъ поглощеніемъ тепла.

§ 2. Водородъ.

1. Вода. H_2O 286 J. (жидкая).

Теплота плавленія—6,0 J; теплота испаренія при 100°—40,5 J.

2. Перекись водорода. H_2O_2 189 J.

Теплота образованія перекиси водорода меньше теплоты образованія воды; тѣряя одинъ атомъ кислорода, перекись водорода переходитъ въ воду съ выдѣленіемъ 97 J.

§ 3. Хлоръ.

1. Хлористый водородъ. HCl 92 J.

Вода поглощаетъ газъ съ выдѣленіемъ 72 J, такъ что теплота образованія соляной кислоты въ растворенномъ состояніи=164 J.

2. Хлорноватистая кислота. Cl_2O —74 J.
 $ClOH, Aq$ 126 J.

Теплота растворенія ангидрида въ водѣ=39 J.

3. Хлорноватая кислота. $HClO_3, Aq$ 100 „

4. Хлорная кислота. $HClO_4, Aq$ 162 „

Безводная кислота растворяется въ водѣ съ выдѣленіемъ=85 J, слѣдовательно, теплота образованія ея 77 J.

§ 4. Бромъ.

1. Бромъ. Теплота плавленія—5,4 J; теплота испаренія при точкѣ кипѣнія 63°=—15,1 J.

2. Бромистый водородъ. HBr 50,6 J.

Здѣсь бромъ принять въ газообразномъ состояніи. Для жидкаго брома теплота образованія 35,1 J. Водой бромистый водородъ поглощается съ выдѣленіемъ 83 J.

3. Бромноватистая кислота. $HOBBr, Aq$ 125 J.

4. Бромноватая кислота. $HBrO_3, Aq$ 91 „

Въ обонхъ случаяхъ бромъ принять въ газообразномъ состояніи.

§ 5. Іодъ.

1. Іодъ. Теплота плавленія=—6,3 J, теплота испаренія=—12,6 J. Для теплоты диссоціаціи іода I_2 на отдѣльные атомы Вольцманъ вычислилъ число—119 J.

2. Іодистый водородъ. HI —25,5 J.

Образованіе іодистаго водорода изъ твердаго іода и водорода поглощаетъ теплоту; газообразный іодъ соединялся бы съ водородомъ почти безъ теплого эффекта. Въ водѣ газъ растворяется, выдѣляя 80 J, такъ что теплота образованія іодисто-водородной кислоты HI, Aq =55 J.

¹⁾ За подробностями отсылаемъ къ „Lehrbuch der allgemeinen Chemie“. Bald II. Leipzig. Engelmann.

3. Иодноватая кислота	HIO_3	243 J.
	HIO_3, Aq	234 „

Въ водѣ кислота растворяется, поглощая—9,2 J.

Ангидридъ ея	I_2O_5	190 „
4. Иодная кислота	HIO_4, Aq	199 „

Теплота растворенія кристаллической кислоты $HIO_4 \cdot 2H_2O$ всего лишь—6J.

5. Хлористый іодъ	ICl	24 J.
Теплота плавленія =—9,6 J.		

	ICl_3	90 „
6. Бромистый іодъ	IBr	10 „

§ 6. Фторъ.

1. Фтористый водородъ	HF	162 „
---------------------------------	------	-------

Теплота растворенія 49 J; слѣдовательно, теплота образованія воднаго раствора 211 J.

§ 7. Сѣра.

1. Сѣра. Теплота плавленія=—1,26 J. Различныя формы даютъ разницу энергій отъ двухъ до четырехъ J.

2. Сѣроводородъ	H_2S	11,3 J.
Теплота растворенія въ водѣ 19 J.		

3. Сѣрнистая кислота	SO_2	297 „
--------------------------------	--------	-------

Число отнесено къ ромбической модификаціи сѣры, устойчивой при обыкновенной температурѣ. Въ водѣ двуокись растворяется, выделяя 32 J, такъ что теплота образованія водной кислоты H_2SO_3, Aq изъ водорода, кислорода и сѣры 615 J.

4. Сѣрная кислота	H_2SO_4	807 J.
	H_2SO_4, Aq	832 „
	SO_3	432 „
	SO_3, Aq	596 „

Теплота растворенія сѣрной кислоты въ водѣ 75 J, а ангидрида 164 J.

5. Сѣрноватистая кислота	$H_2S_2O_3, Aq$	514 J.
	S_2O_3, Aq	284 „

6. Диіоніоновая кислота	$H_2S_2O_6, Aq$	1170 „
	S_2O_6, Aq	883 „

7. Тетраіоніоновая „	$H_2S_4O_{10}, Aq$	1093 „
	S_4O_{10}, Aq	807 „

8. Нѣдсѣрная „	$H_2S_2O_8, Aq$	1073 „
--------------------------	-----------------	--------

9. Хлористая сѣра	S_2Cl_2	60 „
-----------------------------	-----------	------

10. Бромистая „	S_2Br_2	4,2 „
---------------------------	-----------	-------

11. Хлористый сульфуриль	SO_2Cl_2	376 „
------------------------------------	------------	-------

12. Хлористый тиониль	$SOCl_2$	208 „
---------------------------------	----------	-------

13. Хлористый пиросульфуриль	$S_2O_5Cl_2$	806 „
--	--------------	-------

§ 8. Селенъ.

1. Селенистый водородъ	SeH_2	—106 J. Тепл. раств. 40 J.
----------------------------------	---------	----------------------------

2. Селенистая кислота	SeO_2	239 J.
	SeO_2, Aq	236 „
	H_2SeO_3, Aq	521 „

3. Селеновая кислота	SeO_3, Aq	321 „
	H_2SeO_4, Aq	607 „

4. Хлористый селенъ	Se_2Cl_2	93 „
-------------------------------	------------	------

5. Четырехлористый селенъ	$SeCl_4$	193 „
-------------------------------------	----------	-------

§ 9. Теллуръ.

1. Теллуристая кислота	TeO_2, Aq	323 J. Тепл. раств. 0 J.
	H_2TeO_3, Aq	609 J.

2. Теллуровая кислота	TcO_3, Aq	412 J.
	H_2TcO_6, Aq	699 „
3. Четыреххлористый теллуръ	$TcCl_4$	324 „

§ 10. Азотъ.

1. Аммиакъ	NH_3	50 J.
	NH_3, Aq	85 „
2. Закись азота	N_2O	— 75 „
3. Азотистая кислота	HNO_2, Aq	— 28 „
4. Азотная кислота	HNO_3, Aq	205 „
	N_2O_5, Aq	2 × 62 „
	HNO_3	175 J. Тепл. раств. 30 J.
	N_2O_5	55 „ „ „ 70 „

Теплота плавленія пятиокси азота=—35 J. Теплота испаренія—20 J. Сумма обонхъ чиселъ равна теплотѣ образованія твердаго азотнаго ангидрида, такъ что теплота образованія газообразнаго ангидрида=0.

5. Азотноватый ангидридъ	N_2O_4	— 11 J.
	NO_2	— 32 „

При диссоціаціи N_2O_4 на $2NO_2$ поглощается—54 J.

6. Окись азота	NO	— 90 J.
7. Гидроксиламинъ	NHO, Aq	102 „

§ 11. Фосфоръ.

1. Фосфоръ. Превращеніе желтаго фосфора въ красный выдѣляетъ 114 J.		
2. Фосфорная кислота	H_3PO_3	1267 J.
	H_3PO_4, Aq	1278 „
	P_2O_5, Aq	2 × 849 „
3. Фосфористая „	H_3PO_3	952 „
	H_3PO_3, Aq	951 „
	P_2O_3, Aq	2 × 523 „
4. Фосфорноватистая кислота	H_4PO_2	586 „
	H_4PO_2, Aq	585 „
	P_2O, Aq	2 × 156 „
5. Фосфористый водородъ	PH_3	18 „
6. Йодистый фосфоній	PH_4J	93 „
7. Треххлористый фосфоръ	PCl_3	316 Тепл. исп.—28,9 J.
8. Пятихлористый фосфоръ	PCl_5	440 „
9. Хлорокись фосфора	$POCl_2$	611 „
10. Трехбромистый фосфоръ	PBr_3	187 „
11. Пятибромистый „	PBr_5	247 „
12. Бромокись фосфора	$POBr_2$	442 „
13. Йодистый фосфоръ	PI_2	41 „

§ 12. Мышьякъ.

1. Мышьяковая кислота	As_2O_3	918 J. Тепл. раств. 25 J.
	As_2O_3, Aq	2 × 471 J.
	H_3AsO_4, Aq	901 „
2. Мышьяковистая кислота	As_2O_3	647 „ „ „ 32 J.
	As_2O_3, Aq	2 × 307 „
3. Мышьяковистый водородъ	AsH_3	— 185 „
4. Хлористый мышьякъ	$AsCl_3$	299 Тепл. исп.—35 J.
5. Бромистый „	$AsBr_3$	188 „
6. Йодистый „	AsI_3	58 „

§ 13. Сурьма.

1. Треххлористая сурьма	$SbCl_3$	382 J.
2. Пятихлористая "	$SbCl_5$	489 "
3. Окись сурьмы	Sb_2O_3	700 "
4. Сурьмяный ангидридъ	Sb_2O_5	953 "

§ 14. Боръ.

1. Хлористый боръ	BCl_3	435 J.
2. Борный ангидридъ	B_2O_3	1326 "
	B_2O_3, Aq	1401 "

Числа отнесены къ аморфному бору и не вполне надежны.

§ 15. Углеродъ.

Различныя модификаціи углерода: алмазъ, графитъ и аморфный уголь обладаютъ различными запасомъ энергіи. Наибольшимъ запасомъ обладаетъ древесный уголь, графитъ же приблизительно на 10J меньше, поэтому при сгораніи древесный уголь даетъ 10J болѣе, чѣмъ графитъ. Для алмаза Бертело и Петти нашли теплоу сгорания 394 J. Оня заключаетъ энергіи на 13 джаулей меньше, чѣмъ аморфный уголь.

1. Углекислота CO_2 , 406 J. (изъ аморфнаго угля).

Тепл. растворенія 25 J.

2. Окись углерода CO 122 J.

Замѣчательно, что первый атомъ кислорода, вступающій въ соединеніе съ углеродомъ, выдѣляетъ гораздо меньше тепла, чѣмъ второй, именно первый 122J, а второй 284. Высказывали предположеніе, что оба тепловыхъ эффекта должны быть одинаковы, а что разница въ 162J идетъ на то, чтобы превратить твердый углеродъ въ газообразный.

3. Метанъ CH_4 72 J.

4. Фосгенъ $COCl_2$ 221 "

5. Четыреххлористый углеродъ CCl_4 197 "

6. Сѣроокись углерода COS 91 "

7. Сѣрнистый углеродъ CS_2 — 120 "

8. Цианъ C_2N_2 — 275 "

9. Цианистый водородъ HCN — 115 "

Теплота образованія сѣроуглерода отрицательна, т. е. уголь соединяется съ сѣрой не съ выдѣленіемъ тепла, а съ поглощеніемъ. Числа отнесены къ аморфному углю.

§ 16. Кремній.

Кристаллическій кремній заключаетъ энергіи на 38 джаулей больше, чѣмъ аморфный. Теплота образованія всѣхъ соединеній кремнія опредѣлена пока съ весьма малою точностью, а потому можно не приводить отдѣльныя данныя.

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ.

Термохимія металловъ.

Какъ и въ предыдущей главѣ, здѣсь приведены теплоты образованія важнѣйшихъ соединеній. Нѣкоторыя закономерности, вытекающія изъ приведенныхъ чиселъ, будутъ изложены въ слѣдующей главѣ, трактующей объ образованіи солей. Таблицы понятны безъ дальнѣйшихъ разъясненій.

§ 1. Калий.

1. Ёдкое кали	KOH	432 J.
	KOH, Aq	487 "
	K_2O, Aq	2x344 "

2. Хлористый калий	KCl	436 J.	Тепл. раств.—13 J.
3. Хлорноватокислый калий	$KClO_3$	402 "	" "
4. Хлорнокислый "	$KClO_4$	473 "	" " —51 "
5. Бромистый "	KBr	398 "	" " —21 "
6. Бромноватокислый "	$KBrO_3$	352 "	" " —41 "
7. Иодистый "	KI	335 "	" " —21 "
8. Иодноватокислый "	KIO_3	521 "	" " —28 "
9. Сѣрнистый "	K_2S	423 "	" " 42 "
10. Сульфгидратъ калия	HKS	261 "	" " 25 "
11. Сѣрнистокислый калий	K_2SO_3	1151 "	" " 6 "
12. Пиросѣрнистокислый "	$K_2S_2O_5$	1555 "	" " —47 "
13. Сѣрнокислый "	K_2SO_4	1442 "	" " —27 "
14. Кислый сѣрнокислый "	$KHSO_4$	1161 "	" " —16 "
15. Пиросѣрнокислый "	$K_2S_2O_7$	1303 "	" " —16 "
16. Азотнокислый "	KNO_3	500 "	" " —36 "
17. Углекислый "	K_2CO_3	1165 "	" " —27 "
18. Двууглекислый "	$HKCO_3$	974 "	" " —22 "

§ 2. Натрій

1. Ёдкій натръ	$NaOH$	426 J.	
	$NaOH, Aq$	468 "	
	Na_2O	419 "	Тепл. раств. 230 J.
2. Хлористый натрій	$NaCl$	403 "	" " — 5 "
3. Хлорноватистый натрій.	$NaOCl, Aq$	349 "	" " —23 "
4. Хлорноватокислый "	$NaClO_3$	363 "	" " — 1 "
5. Бромистый "	$NaBr$	289 "	" " 5 "
6. Иодистый "	NaI	289 "	" " 63 "
7. Сѣрнистый "	Na_2S	364 "	" " 18 "
8. Сульфгидратъ натрія.	$NaHS$	226 "	" " —43 "
9. Сѣрноватистокислый натрій	$Na_2S_2O_3, 5aq$	1109 "	" " 46 "
10. Сѣрнистокислый "	Na_2SO_3	1123 "	" " 1 "
11. Сѣрнокислый "	Na_2SO_4	1375 "	" " — 5 "
12. Кислый сѣрнокислый "	$NaHSO_4$	1120 "	" " —21 "
13. Азотнокислый "	$NaNO_3$	466 "	" " 23 "
14. Фосфорнокислый "	Na_2HPO_4	1731 "	" " 23 "
15. Углекислый "	Na_2CO_3	1140 "	" " —18 "
16. Двууглекислый "	$NaHCO_3$	962 "	" " —18 "

§ 3. Аммоній.

1. Хлористый аммоній	NH_4Cl	317 J.	Тепл. раств.—17 J.
2. Бромистый "	NH_4Br	274 "	" " —18 "
3. Иодистый "	NH_4I	206 "	" " —15 "
4. Сѣрнокислый "	$(NH_4)_2SO_4$	1181 "	" " —11 "
5. Азотнокислый "	NH_4NO_3	368 "	" " —26 "

§ 4. Литій.

1. Ёдкій литій	$LiOH, Aq$	491 J.	
2. Хлористый литій	$LiCl$	392 "	Тепл. раств. 35 J.
3. Сѣрнокислый "	Li_2SO_4	1398 "	" " 25 "
4. Азотнокислый "	$LiNO_3$	467 "	" " 1 "

§ 5. Барій.

Не известно ни одного термохимического опыта, въ который входилъ бы барій въ качествѣ исходнаго вещества или конечнаго продукта. Тѣмъ не менѣе Томсонъ опредѣлилъ съ нѣкоторой вѣроятностью, что теплота образованія ёд-

каго барита около 812 джаулей. Если принять эту предварительную величину, то вычисленными на основании ея теплотами образования можно пользоваться какъ и другими числами; можно быть увѣреннымъ, что мы не впадемъ въ ошибку, если не станемъ рѣшать такихъ вопросовъ, въ которыхъ придется имѣть дѣло съ металлическимъ баріемъ. Чтобы указать на предварительный характеръ чиселъ, отмѣтимъ ихъ звѣздочками.

1. Вѣдкій баритъ	$Ba(OH)_2$	*899 J.	Тепл. раств. 51 J.
2. Окись барія	BaO	*519 "	" " 144 "
3. Перекись „	BaO_2	*592 "	" " " "
4. Хлористый барій	$BaCl_2$	*815 "	" " 9 "
5. Хлорноватокислый барій	$BaCl_2O_6$	*720 "	" " —28 "
6. Бромистый „	$BaBr_2$	*711 "	" " 21 "
7. Сѣрнистый „	BaS	*410 "	" " " "
8. Сѣрнокислый „	$BaSO_4$	*1414 "	" " " "
9. Азотнокислый „	BaN_3O_4	*748 "	" " —24 "
10. Азотнокислый „	BaN_2O_6	*946 "	" " —39 "
11. Углекислый „	$BaCO_3$	*1186 "	" " " "

§ 6. Стронцій.

1. Гидратъ окиси стронція	$Sr(OH)_2$	897 J.	Тепл. раств. 49 J.
2. Окись стронція	SrO	587 "	" " 128 "
3. Хлористый стронцій	$SrCl_2$	772 "	" " 46 "
4. Бромистый „	$SrBr_2$	659 "	" " 67 "
5. Сѣрнистый „	SrS	408 "	" " " "
6. Сѣрнокислый „	$SrSO_4$	1384 "	" " " "
7. Азотнокислый „	SrN_2O_6	919 "	" " —19 "
8. Углекислый „	$SrCO_3$	1176 "	" " " "

§ 7. Кальцій.

1. Гидратъ окиси	$Ca(OH)_2$	958 J.	Тепл. раств. 13 J.
2. Окись кальція	CaO	611 "	Теплота гидратаци 65 "
3. Хлористый кальцій	$CaCl_2$	760 "	Тепл. раств. 73 "
4. Бромистый „	$CaBr_2$	648 "	" " 10 "
5. Иодистый „	CaI_2	510 "	" " 116 "
6. Сѣрнистый „	CaS	485 "	" " " "
7. Сѣрнокислый „	$CaSO_4$	1389 "	" " 20 "
8. Азотнокислый „	CaN_2O_6	908 "	" " 17 "
9. Углекислый „	$CaCO_3$	1192 "	" " " "

§ 8. Магній.

1. Гидратъ окиси	$Mg(OH)_2$	909 J.	" " " "
2. Окись магнія	MgO	602 "	" " " "
3. Хлористый магній	$MgCl_2$	632 "	Тепл. раств. 150 J.
4. Сѣрнистый „	MgS	324 "	" " " "
5. Сѣрнокислый „	$MgSO_4$	1265 "	" " 85 "
6. Азотнокислый „	MgN_2O_6	881 "	" " —18 "

§ 9. Алюминій

1. Гидратъ окиси алюминія	$Al(OH)_3$	1242 J.	" " " "
2. Хлористый алюминій	$AlCl_3$	674 "	Тепл. раств. 321 J.
3. Бромистый „	$AlBr_3$	502 "	" " 357 "
4. Иодистый „	AlI_3	295 "	" " 372 "
5. Сѣрнистый „	Al_2S_3	512 "	" " " "

§ 10. Марганецъ.

1. Гидратъ закиси марганца	$Mn(OH)_2$	683 J.	
2. Хлористый марганецъ	$MnCl_2$	469 „	Тепл. раств. 67 J.
3. Сѣрнистый „	$MnS.Aq$	186 „	„ „
4. Сѣрнокислый „	$MnSO_4$	1046 „	„ „ 58 „
5. Углекислый „	$MnCO_3$	882 „	„ „
6. Марганцевокислый калий	$KMnO_4$	816 „	„ „ —44 „

§ 11. Желѣзо.

1. Гидратъ закиси желѣза	$Fe(OH)_2$	571 J.	
2. „ окиси желѣза	$Fe(OH)_3$	829 „	
3. Закись окись желѣза	Fe_3O_4	1107 „	
4. Хлористое желѣзо	$FeCl_2$	343 „	Тепл. раств. 75 J.
5. Хлорное „	$FeCl_3$	402 „	„ „ 188 „
6. Бромистое „	$FeBr_2.Aq$	338 „	
7. Бромное „	$FeBr_3.Aq$	405 „	
8. Иодистое	$FeI_2.Aq$	194 „	
9. Сѣрнистое	$FeS.Aq$	100 „	
10. Сѣрнокисл. закись желѣза	$FeSO_4.Aq$	986 „	
11. „ окись желѣза	$Fe_2(SO_4)_3.Aq$	2587 „	

Желѣзо растворяетъ уголь (въ чугуны) съ поглощеніемъ, а кремній съ выдѣленіемъ тепла.

12. Кобальтъ.

1. Гидратъ закиси кобальта	$Co(OH)_2$	551 J.	
2. Хлористый кобальтъ	$CoCl_2$	320 „	Тепл. раств. 77 J.
3. Сѣрнистый „	$CoS.aq$	82 „	
4. Сѣрнокислый „	$CoSO_4.Aq$	964 „	

§ 13. Никкель.

1. Гидратъ закиси никкеля	$Ni(OH)_2$	540 J.	
2. Хлористый никкель	$NiCl_2$	312 „	Тепл. раств. 80 J.
3. Сѣрнистый „	$NiS.Aq$	73 „	
4. Сѣрнокислый „	$NiSO_4.Aq$	960 „	

§ 14. Цинкъ.

1. Окись цинка	ZnO	359 J.	
2. Гидратъ окиси цинка	$Zn(OH)_2$	632 „	
3. Хлористый цинкъ	$ZnCl_2$	407 „	Тепл. раств. 65 J.
4. Бромистый „	$ZnBr_2$	318 „	„ „ 63 „
5. Иодистый „	ZnI_2	206 „	„ „ 47 „
6. Сѣрнистый „	$ZnS.Aq$	166 „	
7. Сѣрнокислый „	$ZnSO_4$	982 „	„ „ 77 „
8. Азотнокислый „	$ZnN_2O_6.Aq$	554 „	

§ 15. Кадмій.

1. Гидратъ окиси кадмія	$Cd(OH)_2$	561 J.	
2. Хлористый кадмій	$CdCl_2$	390 „	Тепл. раств. 13 J.
3. Бромистый „	$CdBr_2$	315 „	„ „ 2 „
4. Иодистый „	CdI_2	204 „	„ „ —4 „

Галлоидныя соединенія кадмія не подчиняются закону термонейтральности; теплота нейтрализаціи двухъ частейъ хлористаго, бромистаго или іодистаго водорода равна соотвѣтственно 85, 90 и 101J, тогда какъ для большинства другихъ солей она одинакова.

5. Сѣрнистый кадмій	$CdS.Aq$	186 J.
6. Сѣрникоислый "	$CdSO_4$	925 " Тепл. раств. 45 J.
7. Азотнокислый "	$CdN_2O_6.Aq$	486 "
8. Углекислый "	$CdCO_3$	761 "

§ 16. Мѣдь.

1. Окись мѣди	CuO	156 J.
2. Закись "	Cu_2O	171 "
3. Хлорная мѣдь	$CuCl_2$	216 " Тепл. раств. 46 J.
4. Хлористая "	Cu_2Cl_2	275 "
5. Бромная "	$CuBr_2$	137 " " 35 "
6. Бромистая "	Cu_2Br_2	209 "
7. Іодистая "	Cu_2I_2	136 "
8. Сѣрнистая "	Cu_2S	77 J
9. Сѣрникоислая "	$CuSO_4$	764 " " 66 "
10. Азотнокислая "	$CuN_2O_6.Aq$	844 "

§ 17. Ртуть.

Благодаря неудачному выбору метода Томсенъ нашелъ для теплоты образованія соединеній ртути въ значительной степени невѣрныя числа; только въ последнее время (1888, Нернстъ) они замѣнены точными числами.

1. Закись ртути	Hg_2O	98 J.
2. Окись "	HgO	87 "
3. Хлористая ртуть	Hg_2Cl_2	262 "
4. Хлорная "	$HgCl_2$	228 " Тепл. раств.—14 J.
5. Бромистая "	Hg_2Br_2	205 "
6. Бромная "	$HgBr_2$	169 "
7. Іодистая "	Hg_2I_2	119 "
8. Іодная "	HgI_2	102 "

Галлоидныя соединенія ртути также не подчиняются закону термонейтральности.

9. Сѣрнистая ртуть	HgS	21 J.
------------------------------	-------	-------

10. Амальгамы. Щелочные металлы соединяются со ртутью при сильномъ выдѣленіи тепла. Теплота образованія твердой амальгамы калия $KHg_{12}=142J$, а твердой амальгамы натрія $NaHg_6=88J$. Соединяясь со ртутью, калий выдѣляетъ гораздо болѣе тепла, чѣмъ натрій, поэтому амальгама натрія съ водой и кислотами выдѣляетъ тепла на 25J болѣе, чѣмъ амальгама калия.

§ 18. Серебро.

1. Окись серебра	Ag_2O	25 J.
2. Хлористое серебро	$AgCl$	123 "
3. Бромистое "	$AgBr$	95 "
4. Іодистое "	AgI	58 "
5. Сѣрнистое "	Ag_2S	14 "
6. Сѣрникоислое "	Ag_2SO_4	700 " Тепл. раств.—19 J.
7. Углекислое "	Ag_2CO_3	514 "
8. Азотнокислое "	$AgNO_3$	120 "

§ 19. Таллій.

1. Закись таллія	Tl_2O	177 J.	Тепл. раств.—13 J.
2. Гидратъ закиси таллія	$TlOH$	238 "	" " —13 "
3. Хлористый таллій	$TlCl$	208 "	" " —42 "
4. Бромистый "	$TlBr$	173 "	" " " "
5. Иодистый "	TlI	126 "	" " " "
6. Сѣрнистый "	Tl_2S	82 "	" " " "
7. Сѣрниокислый "	Tl_2SO_4	924 "	" " —35 "
8. Азотнокислый "	$TlNO_3$	243 "	" " —42 "
9. Гидратъ окиси таллія	$Tl(OH)_3$	610 "	" " " "
10. Бромный таллій	$TlBr_3, Aq$	236 "	" " " "

§ 20. Свинецъ.

1. Окись свинца	PbO	210 J.	
2. Хлористый свинецъ	$PbCl_2$	346 "	Тепл. раств.—28 J.
3. Бромистый "	$PbBr_2$	270 "	" " —42 "
4. Иодистый "	PbI_2	167 "	" " " "
5. Сѣрнистый "	PbS	77 "	" " " "
6. Сѣрниокислый "	$PbSO_4$	904 "	" " " "
7. Азотнокислый "	PbN_2O_6	441 "	" " —32 "
8. Углекислый "	$PbCO_3$	398 "	" " " "

§ 21. Висмутъ.

1. Хлористый висмутъ	$BiCl_3$	380 J.	
2. Хлорокись висмута	$BiOCl$	369 "	
3. Гидратъ окиси висмута	$Bi(OH)_3$	718 "	

§ 22. Олово.

1. Гидратъ закиси олова	$Sn(OH)_2$	571 J.	
2. Хлористое олово	$SnCl_2$	338 "	Тепл. раств. 1 J.
3. Хлорное "	$SnCl_4$	532 "	" " 25 "

§ 23. Золото, осажденное изъ растворовъ, является въ различныхъ модификаціяхъ съ различнымъ содержаніемъ энергіи; разница простирается отъ 13—20J. Приведенныя ниже числа отнесены къ модификаціи съ наибольшимъ запасомъ энергіи; модификація эта получается при осажденіи хлорнаго золота сѣрнистымъ ангидридомъ.

1. Гидратъ окиси золота	$Au(OH)_3$	402 J.	
	Au_2O_3, aq	— 55	
2. Хлорное золото	$AuCl_3$	95 "	Тепл. раств. 19 J.
3. Золотохлористый водородъ	$HAuCl_4, Aq$	288 "	" " " "
4. Бромное золото	$AuBr_3, Aq$	21 "	" " " "
5. Золотобромистый водородъ	$HAuBr_4, Aq$	172 "	" " " "
6. Хлористое золото	$AuCl$	24 "	" " " "
7. Бромистое "	$AuBr$	— 0 "	" " " "
8. Иодистое "	AuI	— 23 "	" " " "

§ 24. Платина.

1. Хлороплатинов. водородъ	H_2PtCl_6, Aq	633 "	
2. Бромоплатинов. "	H_2PtBr_6, Aq	515 "	

Теплота нейтрализаціи обычныхъ кислотъ равна теплотѣ нейтрализаціи солевой кислоты.

3. Хлористоплатинов. водородъ . . .	H_2PtCl_6, Aq	503 J.
4. Вромистоплатинов. „ . . .	H_2PtBr_4, Aq	370 „
5. Гидратъ закиси платины	$Pt(OH)_2$	361 J.

§ 25. Палладій.

1. Гидратъ закиси палладія	$Pd(OH)_2$	381 „
2. Хлоропалладіевый водородъ . . .	H_2PdCl_4, Aq	529 „
3. Иодистый палладій	PdI_2	76 „
4. Гидратъ окиси палладія	$Pd(OH)_2$	699 „

ГЛАВА ПЯТАЯ.

Термохимія солеобразованія и іоновъ.

Разсматривая свойства разбавленныхъ соляныхъ растворовъ (стр. 158), мы видѣли, что свойства эти выражаются суммой свойствъ составныхъ частей соли, т. е. ея іоновъ. Та же самая закономерность наблюдается и при важнѣйшемъ изъ всѣхъ свойствъ, при измѣненіи энергіи, но здѣсь она принимаетъ нѣсколько иную форму, чѣмъ въ другихъ случаяхъ. По аналогіи можно ожидать, что энергія соляного раствора равна суммѣ двухъ членовъ, изъ которыхъ одинъ зависитъ только отъ катиона или металла, а другой только отъ аниона или галоида. Подобный законъ дѣйствительно имѣетъ мѣсто, но такъ какъ общая величина запаса энергіи недоступна нашему измѣренію, и измѣряемъ мы только разницу энергіи между двумя различными состояніями, то поэтому мы и не можемъ доказать справедливость приведеннаго закона непосредственно, а лишь въ его слѣдствіяхъ.

Первое слѣдствіе требуетъ, чтобы при смѣшеніи двухъ разбавленныхъ соляныхъ растворовъ не было никакого измѣненія энергіи. Послѣ смѣшенія въ растворѣ находятся тѣ же самые іоны, какъ и раньше, и такъ какъ ихъ одновременное присутствіе не вызываетъ никакого процесса, то не должно быть и теплого эффекта.

Законъ этотъ былъ найденъ Гессомъ (1840) какъ первое открытіе при систематическихъ изслѣдованіяхъ въ области термохиміи солей и названъ закономъ термонеитральности.

Дальнѣйшія изслѣдованія показали, что законъ этотъ не всегда вѣренъ. Существуютъ разнообразныя исключенія, хотя огромное большинство случаевъ подчиняется этому закону. Однако указанные исключенія находятся въ закономерной связи съ другими свойствами соляныхъ растворовъ, особенно же съ осмотическимъ давленіемъ и съ зависящими отъ него величинами. Вообще можно сказать, что законъ термонеитральности оправдывается тамъ, гдѣ можно доказать съ помощью осмотическаго давленія полную взаимную независимость имѣющихся на-лицо іоновъ, т. е. гдѣ величина i равна числу іоновъ, заключающихся въ молекулярной формулѣ соли. По мѣрѣ удаленія i отъ этой предѣльной величины увеличивается также отклоненіе отъ закона термонеитральности.

Но наблюденія надъ пониженіемъ точки замерзанія соляныхъ растворовъ показали, что величина i тѣмъ болѣе приближается къ теоретической предѣльной величинѣ и соль тѣмъ болѣе распадается на свои іоны, чѣмъ болѣе разбавленъ взятый растворъ. Поэтому и законъ термонеитральности оказывается тѣмъ точнѣе, чѣмъ болѣе разведенъ растворъ.

Въ нѣкоторыхъ случаяхъ замѣчается уклоненіе отъ этого закона и въ разведенныхъ растворахъ. Подобныя уклоненія обнаруживаются особенно въ галондныхъ соединеніяхъ кадмія и ртути, а также въ нѣкоторыхъ цановыхъ и родановыхъ соединеніяхъ. При изслѣдованіи другими методами обнаруживается, что всѣ соли эти весьма мало распадаются на іоны.

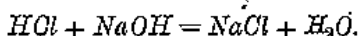
Своеобразное отношеніе кислотъ и оснований, которыя также должны быть отнесены къ солямъ, будутъ подробно рассмотрѣны ниже; въ основѣ его лежитъ та же причина.

Иного рода отклоненія замѣчаются тогда, когда одна изъ солей выпадаетъ въ твердомъ состояніи. Тогда тепловой эффектъ равенъ суммѣ теплового эффекта въ растворенномъ состояніи и теплоты осажденія соли въ растворенномъ видѣ; эта теплота осажденія равна теплотѣ растворенія, взятой съ обратнымъ знакомъ. Если растворенныя соли подчиняются закону термонеutrальности, въ чемъ можно убѣдиться между прочимъ, опредѣляя величину i , то общее количество выдѣлившейся теплоты должно быть равно теплотѣ осажденія. Такимъ образомъ мы получаемъ средство опредѣлить теплоту растворенія такихъ солей, для которыхъ непосредственное опредѣленіе не можетъ быть сдѣлано въ силу малой растворимости соли.

При взаимодействіи кислотъ и оснований законъ термонеutrальности не имѣетъ мѣста; наоборотъ, въ этомъ случаѣ всегда наблюдается значительное выдѣленіе тепла. Въ особенности если изслѣдовать такія кислоты и основания, въ которыхъ величины i указываютъ на почти полное распаденіе на іоны, то выдѣленіе тепла будетъ очень велико, именно 57 J, притомъ величина эта постоянна, т.-е. не зависитъ отъ природы веществъ, какъ это видно изъ слѣдующей таблицы:

	NaOH	LiOH	KOH	$\frac{1}{2} Ba(OH)_2$	$\frac{1}{2} Sr(OH)_2$	$(CH_3)_3NOH$
Хлористый водородъ	57 J	57 J	57 J	58 J	58 J	58 J
Бромистый "	57 "	—	—	—	—	—
Иодистый "	57 "	—	—	—	—	—
Азотная кислота	57 "	—	—	—	—	—
Хлорная "	58 "	—	—	58	—	—
Бромная "	58 "	58	—	—	—	—
Хлороплат. водородъ	57 "	—	—	58	—	—
Дитіоновая кислота	56 "	—	—	—	—	—

Объясненіе этого кажущагося противорѣчія легко найти, если выразить полной формулой реакцію нейтрализаціи кислоты и основания. Возьмемъ для примѣра хлористый водородъ и ѣдкій натръ; тогда получимъ уравненіе:



Изъ всѣхъ веществъ, принимающихъ участіе въ реакціи, хлористый водородъ, ѣдкій натръ и хлористый натръ вполне диссоціированы на іоны¹⁾, такъ какъ для нихъ i равна 2. Иное представляетъ вода; хотя она также можетъ распалиться на іоны, именно на H , іонъ характерный для кислотъ, и на іонъ основаній OH' , тѣмъ не менѣе всѣ методы, извѣстные до сихъ поръ, показываютъ, что въ водѣ эти іоны находятся въ чрезвычайно маломъ количествѣ; такимъ образомъ при нашихъ соображеніяхъ мы можемъ принять воду какъ вещество недиссоціированное. Итакъ, іоны Cl' и Na' остаются при реакціи неизмѣнными и потому не вызываютъ никакого теплового эффекта, наоборотъ іоны H' и OH' , соединяясь между собою, образуютъ нераспадающуюся на іоны воду. Такимъ образомъ наблюдаемый тепловой эффектъ, 57 J, представляетъ собою не что иное, какъ теплоту образованія воды изъ водородныхъ и гидроксильныхъ іоновъ.

Эту теплоту образованія ни въ коемъ случаѣ не слѣдуетъ смѣшивать съ теплотой образованія воды изъ газообразнаго кислорода и водорода. Не говоря уже о томъ, что здѣсь мы имѣемъ дѣло не съ кислородомъ, а съ гидроксидомъ, самый водородъ въ состо-

1) Диссоціація собственно не полная, но количество недиссоціированнаго вещества настолько мало, что имъ можно пренебрегать.

нии іоновъ пикомъ образомъ нельзя смѣшивать съ газообразнымъ водородомъ; и тотъ, и другой обладаютъ существенно различными свойствами (стр. 160), а потому и различнымъ запасомъ энергіи.

Между водой, которая чрезвычайно мало диссоціирована, и большинствомъ среднихъ солей, которыя почти совершенно диссоціированы на іоны, раамѣщаются кислоты и основанія, среди которыхъ наблюдаются всевозможныя степени диссоціаціи. При этомъ всегда соблюдается законъ, по которому диссоціація увеличивается съ возрастающимъ разбавленіемъ; однако эти измѣненія не затемняютъ наблюдаемыхъ здѣсь различій.

Всѣ эти отношенія будутъ изложены болѣе подробно впоследствии, теперь же мы сдѣлаемъ обзоръ болѣе важныхъ группъ солей, такъ какъ это облегчитъ пониманіе нѣкоторыхъ термохимическихъ явленій.

Изъ кислоты въ значительной степени диссоціированы галоидо-водородныя кислоты, за исключеніемъ фтористо-водородной; далѣе богатыя кислородомъ одноосновныя кислоты, заключающія азотъ или галоидъ. Изъ двуосновныхъ кислотъ сюда можно отнести только хлороплатиновый водородъ и политіоновыя кислоты; трехосновныя кислоты почти всѣ принадлежатъ къ группѣ менѣе диссоціированныхъ соединений. Сѣрная кислота въ умѣренно разбавленныхъ растворахъ диссоціирована приблизительно наполовину; прочія двуосновныя кислоты и того менѣе. Еще незначительнѣе распаденіе на іоны въ кислотѣ фосфорной и мышьяковой. Карбоновыя кислоты жирнаго ряда мало диссоціированы; вступленіе въ частицу галоида, нитрогруппы, ціана и т. п. повышаютъ распаденіе на іоны, которое иногда можетъ сдѣлаться и полнымъ (трихлоруксусная кислота).

Среди основаній гидраты окисей щелочныхъ и щелочноземельныхъ металловъ, а также гидратъ окиси галлія диссоціированы почти сполна. Къ нимъ примыкаютъ основанія типа аммонія и соответственныя производные фосфора, сурьмы и мышьяка, а также сульфидовыя основанія. Большинство прочихъ основаній, въ особенности же легучія производныя амміака, мало диссоціированы.

Принимая во вниманіе все сказанное, разсмотримъ теперь образованіе соли изъ кислоты и основанія. Если оба вещества диссоціированы, то все дѣло сведется къ образованію воды изъ гидроксильныхъ и водородныхъ іоновъ, и соответственный тепловой эффектъ будетъ равенъ 57 J. Опытъ подтверждаетъ это заключеніе, если только для реакціи взяты вещества, относящіяся къ вышепоименованнымъ диссоціированнымъ соединеніямъ, и если при этомъ не образуется никакого осадка.

Въ случаѣ образованія осадка разность между выдѣлившимся тепломъ и 57 J слѣдуетъ считать за теплоту растворенія (съ обратнымъ знакомъ) вещества съ образованіемъ диссоціированнаго раствора.

Если взяты сильно диссоціированныя основанія и мало диссоціированная кислота и при этомъ не образуется никакого осадка, то выдѣляющееся тепло равно суммѣ двухъ величинъ: теплотѣ образованія воды изъ ея іоновъ, 57 J, и теплотѣ, потребной для разложенія кислоты на ея іоны. Мы можемъ представить себѣ весь процессъ разложеннымъ на части, причемъ въ первый моментъ кислота распадается на іоны, а затѣмъ уже происходитъ нейтрализація совершенно какъ при вполнѣ диссоціированной кислотѣ; такъ какъ конечный результатъ въ обоихъ случаяхъ одинаковъ, то и тепловой эффектъ также долженъ быть одинъ и тотъ же. Разница между полученной теплотой нейтрализаціи и константой 57 J равна теплотѣ, потребленной для распаденія кислоты на іоны; это будетъ теплота диссоціаціи кислоты.

Если кислота диссоціирована отчасти, то въ расчетъ придется принять соответственную часть теплоты диссоціаціи; вопросъ и въ этомъ случаѣ доступенъ точному вычисленію, такъ какъ степень диссоціаціи можно опредѣлить тѣмъ или инымъ путемъ (напр., по пониженію точки замерзанія).

Совершенно тѣ же соображенія можно примѣнить къ случаю нейтрализаціи

частью диссоциированного основанія вполне диссоциированной кислотой, поэтому и не стоит их повторять.

Если оба вещества мало или не вполне диссоциированы, то къ константѣ $57 J$ придется прибавить обѣ теплоты диссоціаціи—и кислоты, и основанія; это собственно и есть общій случай, а разобранные нами выше случаи являются частными и притомъ предѣльными случаями.

Въ этомъ случаѣ теплота нейтрализаціи можетъ быть выражена въ видѣ $C + a + b$, гдѣ O —константа $57 J$, a —теплота диссоціаціи кислоты, а b —основанія. Приведенное выраженіе имѣетъ одинаковую форму независимо отъ того, насколько диссоциированы кислота и основаніе. Дѣйствительно, выраженіе это и въ томъ, и въ другомъ случаѣ представляетъ количество теплоты, которая необходима для переведенія веществъ изъ даннаго состоянія въ состояніе полного распада на іоны.

Какъ-разъ къ такому же результату пришли изслѣдователи за-долго до того, какъ были развиты приведенныя выше воззрѣнія. Когда Гессъ открылъ свой законъ термонеutrальности, то онъ принялъ, что теплота нейтрализаціи опредѣляется только кислотой, такъ что одна и та же кислота выдѣляетъ съ различными основаніями одно и то же количество теплв; отсюда можно было бы вывести законъ термонеutrальности. Эндрюсъ, нѣсколько позднѣе занимавшійся тѣмъ же вопросомъ, высказалъ противоположное мнѣніе, именно, что теплота нейтрализаціи зависитъ только отъ основанія. Фавръ и Зильберманъ признали, что и то, и другое мнѣніе не вполне вѣрно и что скорѣе лишь разность теплотъ нейтрализаціи различныхъ кислотъ однимъ и тѣмъ же основаніемъ является независимой отъ природы этого основанія; точно такъ же и разность теплотъ нейтрализаціи различныхъ основаній одною и тою же кислотой не зависитъ отъ природы этой кислоты. Законъ этотъ идентиченъ съ приведеннымъ выше закономъ, согласно которому теплота нейтрализаціи выражается формулой состава $C + a + b$. Дѣйствительно, a зависитъ только отъ природы кислоты, b —только отъ природы основанія, а потому теплоты нейтрализаціи различныхъ кислотъ однимъ и тѣмъ же основаніемъ выражаются слѣдующими формулами: $C + a_1 + b$, $C + a_2 + b$, $C + a_3 + b$. Если вычесть изъ перваго выраженія второе и третье, то получимъ разности $a_1 - a_2$, $a_1 - a_3$ и т. д., которыя не зависятъ отъ величины b . То же самое получается и для основанія.

Кромѣ этихъ тепловыхъ явленій при нейтрализаціи замѣчаются еще и другія, которыя обнаруживаются главнымъ образомъ при смѣшеніи нейтральной соли съ ея же кислотой или основаніемъ. Явленія эти обнаруживаются только тогда, когда взятые вещества диссоциированы только отчасти и зависятъ отъ того, что присутствіе нейтральной соли оказываетъ вліяніе на степень диссоціаціи. Величину этого вліянія можно опредѣлить лишь на основаніи законовъ химическаго равновѣсія, а потому здѣсь достаточно будетъ сказать, что и въ этомъ случаѣ вычисленія вполне согласуются съ опытомъ.

Такимъ образомъ теплоту диссоціаціи кислоты, диссоциированной лишь отчасти, можно опредѣлить, если измѣрить теплоту нейтрализаціи ея вѣдкимъ натромъ (или другимъ какимъ-нибудь диссоциированнымъ основаніемъ) и изъ полученнаго числа вычесть $57 J$. Точно такъ же легко получить теплоту диссоціаціи основанія, если произвести тотъ же опытъ съ диссоциированной кислотой. Въ обоихъ случаяхъ должна быть известна степень диссоціаціи менѣе диссоциированного вещества во взятомъ растворѣ.

Хотя до сихъ поръ въ этомъ направленіи не имѣется систематическихъ экспериментальныхъ изслѣдованій, однако имѣется такъ много случайно измѣренныхъ чиселъ, что мы можемъ дать нѣкотораго рода обзоръ относящихся сюда явленій. Теплоты диссоціаціи вообще незначительны и составляютъ лишь небольшую часть общей теплоты нейтрализаціи и рѣдко переходятъ за $10 J$. По знаку онѣ бывають то положительны, то отрицательны; въ нѣкоторыхъ случаяхъ при распаденіи вещества на іоны выдѣляется теплота, въ другихъ поглощается. При недостаткѣ опытнаго матеріала трудно пока подмѣтить соотношенія

теплоты диссоциации съ другими свойствами, но по общему характеру этихъ явленій можно ожидать соотношеній съ замѣтнымъ вліяніемъ конститутивнаго свойства.

Взаимная независимость іоновъ въ разбавленныхъ растворахъ большинства солей даетъ возможность привести термодимію этихъ веществъ къ особенно простой формѣ. Если опредѣлить теплоту образованія различныхъ іоновъ изъ ихъ элементовъ, то теплота образованія соли въ разбавленномъ растворѣ выразится суммой теплотъ образованія ея іоновъ.

Однако термодимическія наблюденія не даютъ возможности вычислить теплоту образованія отдѣльныхъ іоновъ. Дѣйствительно, аніонъ и катионъ всегда образуются въ эквивалентныхъ количествахъ, а потому изъ опыта можно опредѣлить только сумму обѣихъ теплотъ образованій, и нѣтъ никакой возможности получить каждую въ отдѣльности. Но если бы, удалось узнать теплоту образованія хотя бы одного іона, то можно было бы, вычислить теплоту образованія всѣхъ прочихъ іоновъ. Въ самомъ дѣлѣ, если бы, напримѣръ, была извѣстна теплота образованія хлористыхъ іоновъ изъ газообразнаго хлора, то, вычтя ее изъ теплоты образованія какого-нибудь хлористаго соединенія въ разбавленномъ растворѣ, мы бы получили теплоту образованія металлическаго іона. Полученная такимъ образомъ теплота образованія іона натрія дала бы возможность вычислить теплоту образованія всѣхъ аніоновъ, образующихъ съ натріемъ растворимыя соли; при этомъ общая теплота образованія соли опредѣлялась бы обыкновеннымъ методомъ.

Основанія для опредѣленія теплоты образованія отдѣльныхъ іоновъ нашлись въ области электрохиміи. Здѣсь мы не имѣемъ возможности излагать ихъ и приводимъ только результатъ, который ляжетъ въ основу нашихъ вычисленій. Если бы впоследствии когда-нибудь пришлось измѣнить полученные величины, то измѣненія эти ограничились бы прибавленіемъ одинаковой для всѣхъ іоновъ константы, такъ какъ для перечисленныхъ непосредственныхъ термодимическихъ опредѣленій послужила теплота образованія всего лишь одного іона.

Указанныя электрохимическія отношенія показали, что для превращенія газообразнаго водорода въ водородные іоны требуется весьма небольшое количество теплоты, именно, по имѣющимся даннымъ, около 4J на каждые H_2 . Такъ какъ неточность при опредѣленіи этого числа по меньшей мѣрѣ равняется его величинѣ, то при настоящемъ состояніи нашихъ знаній всего цѣлесообразнѣе принять его равнымъ 0. Пондѣйшія исправленія въ случаѣ надобности въ этомъ случаѣ ввести очень легко.

Отсюда непосредственно слѣдуетъ, что теплота образованія металлическихъ іоновъ равна тепловому эффекту разложенія вполнѣ диссоциированной кислоты металломъ при выдѣленіи водорода. Въ самомъ дѣлѣ, процессъ въ этомъ случаѣ состоитъ въ образованіи металлическихъ іоновъ изъ металла и въ одновременномъ превращеніи водородныхъ іоновъ въ газообразный водородъ, но такъ какъ послѣдній процессъ, согласно сдѣланному выше допущенію, не вызываетъ никакого теплого эффекта, то вся теплота должна быть отнесена на счетъ перваго превращенія.

Отсюда непосредственно слѣдуетъ, что раствореніе металловъ въ какой-нибудь вполнѣ диссоциированной кислотѣ съ образованіемъ диссоциированной соли должно выдѣлять одинаковое количество тепла независимо отъ природы взятой кислоты. Опытъ подтверждаетъ этотъ выводъ; самое отношеніе было найдено раньше Эндриусомъ экспериментальнымъ путемъ.

Вычисленныя на этомъ основаніи теплоты образованій важнѣйшихъ іоновъ помѣщены въ приведенныхъ ниже таблицахъ. Складывая числовыя величины, соответствующія обимъ іонамъ какой-нибудь соли (или кратныя этихъ величинъ сообразно молекулярной формулѣ), мы получаемъ теплоту образованія растворенной соли. Чтобы отличить формулы іоновъ отъ формулъ пружихъ веществъ, мы будемъ отмѣчать катионы точками, а аніоны запятыми, причемъ количество этихъ значковъ будетъ соответствовать атомности іоновъ.

Такимъ образомъ мы будемъ писать наши прежнія уравненія, введя въ нихъ іоны. Формулы:

$$Na = Na' + 240 J$$

$$\text{и } (Cl_2) = 2Cl' + 2 \times 164 J$$

означаютъ, что при превращеніи металлическаго натрія въ іоны натрія выдѣляется 240 J, а при переходѣ газообразнаго хлора въ іоны хлора 164 J. Замѣтимъ, что іоны обнаруживаются только въ разбавленныхъ растворахъ, такъ что при каждомъ изъ нихъ слѣдуетъ поставить *Aq*. Но такъ какъ пришлось бы дѣлать это во всѣхъ случаяхъ, то можно опустить этотъ знакъ, разъ нельзя ожидать какихъ-нибудь сомнѣній.

Катионы:

водородъ	<i>H'</i>	+ 0 J.
калій	<i>K'</i>	+ 259 "
натрій	<i>Na'</i>	+ 240 "
литій	<i>Li'</i>	+ 263 "
рубидій	<i>Rb'</i>	+ 262 "
аммоній	<i>NH₄'</i>	+ 137 "
гидроксиламинъ	<i>NH₄O'</i>	+ 157 "
магній	<i>Mg'</i>	+ 456 "
кальцій	<i>Ca'</i>	+ 458 "
стронцій	<i>Sr'</i>	+ 501 "
алюминій	<i>Al'</i>	+ 506 "
марганецъ	<i>Mn'</i>	+ 210 "
жѣлѣзо	<i>Fe'</i>	+ 93 "
	<i>Fe''</i>	— 89 "
кобальтъ	<i>Co'</i>	+ 71 "
никкель	<i>Ni'</i>	+ 67 "
цинкъ	<i>Zn'</i>	+ 147 "
кадмій	<i>Cd'</i>	+ 77 "
мѣдь	<i>Cu'</i>	— 66 "
	<i>Cu''</i>	— 67 "(?)
ртуть	<i>Hg'</i>	— 83 "
серебро	<i>Ag'</i>	— 106 "
талій	<i>Tl'</i>	+ 7 "
свинецъ	<i>Pb'</i>	+ 2 "
олово	<i>Sn'</i>	+ 14 "

Анионы кислотъ:

хлористоводородной	<i>Cl'</i>	+ 164 J.
хлорноватистой	<i>ClO'</i>	+ 109 "
хлорноватой	<i>ClO₃'</i>	+ 98 "
хлорной	<i>ClO₄'</i>	— 162 "
бромистоводородной	<i>Br'</i>	+ 118 "
бромоватой	<i>BrO₃'</i>	+ 47 "
іодистоводородной	<i>I'</i>	+ 55 "
іодноватой	<i>IO₃'</i>	+ 234 "
іодной	<i>IO₄'</i>	+ 195 "
сѣрнистоводородной	<i>S'</i>	— 53 "
	<i>HS'</i>	+ 5 "
сѣрноватистой	<i>S₂O₃'</i>	+ 581 "
дитіоновой	<i>S₂O₆'</i>	+ 1166 "
тетратионовой	<i>S₄O₆'</i>	+ 1098 "
сѣрнистой	<i>SO₃'</i>	+ 633 "
сѣрной	<i>SO₄'</i>	+ 897 "
селенистоводородной	<i>Se'</i>	— 149 "

селенистой	SeO_3^{II}	+ 501 J.
селеновой	SeO_4^{II}	+ 607 "
теллуристоводородной	Te^{II}	- 146 "
теллуристой	$Te O_3^{II}$	+ 323 "
теллуровой	$Te O_4^{II}$	+ 412 "
азотистой	NO_2'	+ 113 "
азотной	NO_3'	+ 205 "
азотистоводородной	N_3'	- 277 "
фосфорноватистой	H_3PO_2'	+ 603 "
фосфористой	HPO_3^{II}	+ 962 "
фосфорной	PO_4^{III}	+ 1246 "
	HPO_4^{II}	+ 1277 "
мышьяковой	AsO_4^{III}	+ 900 "
угольной	CO_2^{II}	+ 674 "
	HCO_3'	+ 653 "
Гидроксиль	OH'	+ 228 "

Эта краткая таблица позволяет вычислить теплоту образования въ разбавленном водномъ растворѣ болѣе 7000 различныхъ солей.

ГЛАВА ШЕСТАЯ.

Органическія соединенія.

Термохимія органическихъ соединеній имѣетъ особый интересъ, такъ какъ большая часть энергіи, принимающей участіе въ техническихъ процессахъ, и вся энергія живыхъ организмовъ получается окисленіемъ органическихъ соединеній; поэтому для полнаго пониманія экономіи какъ тѣхъ, такъ и другихъ процессовъ необходимо знать запасъ энергіи, содержащейся въ органическихъ веществахъ.

Своеобразная особенность процессовъ органической химіи, которые почти всѣ безъ исключенія совершаются лишь медленно или же происходятъ подъ давленіемъ при высокихъ температурахъ, въ значительной степени ограничиваетъ непосредственныя термохимическія изслѣдованія этихъ процессовъ. Для опредѣленія запаса, энергіи въ органическихъ соединеніяхъ, такъ же, какъ и для ихъ анализа, существуетъ почти единственный методъ — методъ полнаго сжиганія. Количество тепла, выделяющагося при этомъ, какъ-разъ представляетъ то тепло, которое играетъ роль при техническихъ и физиологическихъ примѣненіяхъ органическихъ веществъ. Такимъ образомъ теплота сгорания играетъ весьма важную роль.

Если теплоту сгорания какого-нибудь органическаго соединенія вычесть изъ теплоты сгорания его элементовъ, то, согласно первому началу, получимъ теплоту образования соединенія изъ его элементовъ. Последняя однако имѣетъ чисто теоретическій интересъ, такъ какъ врядъ ли найдется органическое соединеніе, которое можно было бы получить непосредственно изъ его элементовъ. При вычисленіи теплоты реакціи можно съ такимъ же успѣхомъ пользоваться теплотами сгорания, такъ какъ разница теплотъ сгорания веществъ до и послѣ реакціи какъ-разъ равна теплотѣ, выделяющейся при самой реакціи, въ чемъ легко убѣдиться съ помощью того же перваго начала.

Количество теплоты, выделяемой или поглощаемой химическимъ процессомъ между органическими соединеніями, сравнительно не велико. Наоборотъ, теплоты сгорания весьма значительны, такъ что если вычислять теплоту реакціи по разницѣ теплотъ сгорания веществъ до и послѣ реакціи, то приходится имѣть дѣло съ небольшими разностями большихъ величинъ; при этомъ ошибки опыта соразмѣрно увеличиваются. Поэтому, чтобы получить сколько-нибудь

пригодныя числа, необходимо опредѣлять теплоты сгорания съ большою точностью. При старыхъ методахъ, когда сожженіе производилось подъ обыкновеннымъ давленіемъ, получались трудно устранимыя ошибки благодаря неполнотѣ сгорания даже при употребленіи чистаго кислорода. Методъ сожженія въ сгущенномъ кислородѣ, предложенный Вертело и Вьелемъ, доведенъ Штоманомъ до такого совершенства, что даетъ возможность опредѣлять съ достаточною точностью и теплоту реакціи. Впрочемъ полученные результаты не привели къ какимъ-либо важнымъ общимъ выводамъ, и, повидимому, между величиною теплотого эффекта и возможностью появленія известной реакціи или ея скоростью не существуетъ никакой зависимости.

Самый общій законъ, выясненный при этихъ изслѣдованіяхъ, состоитъ въ томъ, что теплоты сгорания обладаютъ существенно аддитивными свойствами; конечно, послѣднія не имѣютъ абсолютнаго характера, какъ и прочія свойства, за исключеніемъ массы; однако здѣсь конститутивныя вліянія столь незначительны, что присутствіе ихъ было поставлено внѣ сомнѣнія лишь благодаря только-что указаннымъ весьма точнымъ изслѣдованіямъ. Всего яснѣе замѣтны эти отношенія въ гомологическихъ рядахъ: при увеличеніи молекулы на каждые CH_2 теплота сгорания увеличивается на $655 J$; фактъ этотъ носитъ настолько общій характеръ, и число это настолько близко въ различныхъ рядахъ, что его слѣдуетъ принять за характерную константу.

Однимъ изъ слѣдствій этого отношенія является то, что теплота реакціи какого-нибудь процесса для различныхъ членовъ гомологическаго ряда постоянно имѣетъ почти одну и ту же величину. Напишемъ уравненіе какого-нибудь процесса (напр., превращенія спирта въ кислоту), и пусть A будетъ теплота сгорания вещества, стоящихъ въ лѣвой части уравненія, а B —стоящихъ въ правой части; тогда теплота реакціи выразится черезъ $A-B$. Если для той же реакціи взять вещество, которое богаче на nCH_2 , то теплоты сгорания будутъ равны соответственно $A + n \cdot 655 J$ и $B + n \cdot 655 J$, а разниця обихъ этихъ членовъ, т.е. теплота реакціи, опять-таки будетъ равна $A-B$.

Пользуясь этимъ, можно привести термохимическій числовой матеріалъ органической химіи къ весьма простому виду. Если для каждого типа соединеній дана теплота сгорания одного члена, то можно вычислить теплоту сгорания всѣхъ гомологовъ (въ самомъ общемъ смыслѣ этого слова), стоитъ только къ данному числу прибавить $n \cdot 655 J$, гдѣ n означаетъ (положительное или отрицательное) число углеродныхъ атомовъ, имѣющихся въ избыткѣ во взятомъ соединеніи сравнительно съ веществомъ, принятымъ за типическое. Не надо забывать, что дѣло идетъ о законмѣрности приблизительно точной и что конститутивныя вліянія наблюдаются и на опытѣ, хотя они незначительны сравнительно съ громадною величиною теплоты сгорания. Этимъ приемомъ можно производить вычисленія приблизительно съ точностью около $\pm \frac{0}{10}$.

Въ качествѣ типическихъ веществъ черные члены гомологическихъ рядовъ менѣе пригодны, чѣмъ прочіе члены ряда. Причина этого общаго явленія, по которому гомологическія законмѣрности въ высшихъ членахъ становятся болѣе правильными, выяснены нами ранѣе (стр. 95); высказанныя тамъ соображенія *mutatis mutandis* могутъ быть примѣнены и къ данному случаю.

Прежде чѣмъ приводить результаты отдѣльныхъ опытовъ, которые даютъ матеріалъ для вывода приведенныхъ выше соотношеній, необходимо сдѣлать замѣчаніе о вліяніи внѣшняго давленія. Когда сожженіе органическаго соединенія производится, какъ это бываетъ обыкновенно, при постоянномъ давленіи атмосферы, то измѣренный теплотой эффектъ заключаетъ не только разницю химической энергіи веществъ до и послѣ сгорания, но и величину внѣшней механической работы; послѣдняя вызывается тѣмъ, что объемъ продуктовъ горѣнія не равенъ объему исходныхъ веществъ. Если при сгораніи объемъ уменьшается, то внѣшняя работа превращается въ теплоту, и наблюдаемый теплотой эффектъ соразмѣрно больше разницы химическихъ энергій; въ противномъ случаѣ бываетъ наоборотъ. Только когда объемъ не измѣняется обѣ величины равны между собою.

Такимъ образомъ различаютъ обыкновенно двѣ различныя теплоты сгорания: теплоту сгорания при постоянномъ объемѣ (не заключающа въ себѣ величину внешней работы) и теплоту сгорания при постоянномъ давленіи, которая заключаетъ въ себѣ величину внешней работы. Прежніе методы сжиганія въ открытомъ калориметрѣ давали послѣднюю величину, а сжиганіе въ калориметрической бомбѣ даетъ первую. Для физиологій и техническихъ цѣлей важны только теплоты сгорания при постоянномъ давленіи, а потому приведенныя ниже числа относятся къ постоянному давленію.

Теоретическое замѣчаніе касательно того, что теплоты сгорания, заключающія въ себѣ внешнюю работу, представляютъ сумму величинъ, относящихся къ двумъ различнымъ формамъ энергій, къ химической и механической, тогда какъ теплота сгорания при постоянномъ объемѣ даетъ величину одного изъ слагаемыхъ, совершенно справедливо, но несколько не имѣя значенія установленнаго ряда чиселъ. Необходимо замѣтить, что теплоты сгорания при постоянномъ давленіи представляютъ совершенно стройную систему чиселъ, не заключающую какой-нибудь систематической ошибки. Ошибка была бы налицо въ томъ случаѣ, если бы во время сжиганія давленіе имѣлось, чего никогда не бываетъ на опытѣ. Въ общемъ для сравнимости чиселъ вовсе не требуется, чтобы всѣ сжиганія были сдѣланы при одномъ и томъ же давленіи; послѣднее можетъ быть выбрано совершенно произвольно, лишь бы оно не имѣлось въ теченіе опыта.

Доказательство сказаннаго, равно какъ и величина поправки, которую необходимо ввести при переходѣ отъ одного ряда чиселъ къ другому, непосредственно вытекаетъ изъ слѣдующихъ соображеній. Всякій разъ, какъ образуется граммъ-молекула какого-нибудь газа, потребляется известное количество работы, которая не зависитъ отъ природы газа и определяется уравненіемъ газообразнаго состоянія $pv = RT$ (стр. 52). Постоянная R въ абсолютныхъ единицахъ равна $8,31 \times 10^7$; слѣдовательно работа — $8,31 T$ джаулей, она не зависитъ отъ давленія и пропорциональна абсолютной температурѣ. При средней комнатной температурѣ въ $18^\circ C$ или $291 A$ работа соответствуетъ $2419 J$ или $2,42 J$.

Если мы обозначимъ черезъ m число граммъ-молекулъ газообразныхъ веществъ до сжиганія, а черезъ n — число газообразныхъ молекулъ послѣ сжиганія, то отношенія между теплотой сгорания W при постоянномъ давленіи и теплотой сгорания при постоянномъ объемѣ (W') выразятся слѣдующимъ образомъ:

$$(W) = W' - (m - n) 8,31 T J, \text{ а при комнатной температурѣ } (W) = W' - (m - n) 2,42 J.$$

Приведенныя ниже числовыя данныя заключаютъ обзоръ наиболѣе важныхъ группъ органической химіи; мы не имѣли въ виду, конечно, давать полный обзоръ всѣхъ относящихся къ этому вопросу работъ.

Для газообразныхъ углеводородовъ ряда метана Томсонъ нашелъ слѣдующія теплоты сгорания:

(CH_4)	856 J.	разница
(C_2H_6)	1550 "	664 J.
(C_3H_8)	2214 "	664 "
(C_4H_{10})	2877 "	668 "
(C_5H_{12})	3544 "	667 "

Средній приростъ теплоты сгорания на каждыя CH_2 равняется 664 J. Въ жидкихъ соединеніяхъ величина эта нѣсколько больше, такъ какъ теплота испаренія (которая равна разности теплотъ сгорания въ жидкомъ и въ газообразномъ состояніяхъ) постепенно возрастаетъ съ увеличеніемъ молекулярнаго вѣса. Штоманомъ найдено:

C_6H_{14}	4146 J.	разница
C_7H_{16}	4830 "	684 J.
$C_{15}H_{34}$	11030 "	9 x 689 "

Подобнымъ же образомъ относятся вещества изъ ряда этилена. Въ газообразномъ состояніи они даютъ:

(C_2H_4)	1395 J.	разница
(C_3H_6)	2061 "	666 J.
(C_4H_8)	2722 "	661 "
(C_5H_{10})	3378 "	656 "

Для жидких соединений того же ряда найдено:

C_3H_{16}	5239 J.	разница
$C_{10}H_{20}$	6677 „	2 × 664

Теплота сгорания ацетилену 1321 J. Если сравнить между собою соединения C_2H_2 , C_3H_4 , C_4H_6 , то получимъ разницы 74 и 155 J. Теплота сгорания H_2 равна 286 J; следовательно, присоединение водорода къ ацетилену сопровождается значительнымъ выдѣленіемъ тепла, именно 212 J; точно такъ же при переходѣ этилена въ этанъ выдѣляется большое хотя менѣе значительное количество тепла (131 J).

Теплоты сгорания одноатомныхъ спиртовъ:

CH_4O	714 J.	разница
C_2H_6O	1362 „	648 J.
C_3H_8O	2009 „	647 „
$C_4H_{10}O$	2663 „	654 „
$C_5H_{12}O$	3321 „	650 „
$C_8H_{18}O$	5280 „	3 × 653 „

Теплота сгорания пропиленгликоля $C_3H_8O_2=1804$ J, глицерина $C_3H_8O_3=1662$ J; переходъ одноатомнаго спирта въ двухатомный понижаетъ теплоту сгорания на 205 J, а двухатомнаго въ трехатомный на 142 J.

Теплота сгорания изопропиловаго алкоголя=2000 J, а нормальнаго пропиловаго=2009J; незначительная разность этихъ чиселъ указываетъ на незначительное вліяніе изомерій на теплоту сгорания.

Приводимъ теплоты сгорания наиболее важныхъ многоатомныхъ спиртовъ и углеводовъ; эритритъ $C_4H_{10}O_4=2103$ J, рамноза $C_7H_{12}O_6=3006$ J, кверцитъ $C_5H_{12}O_5=2972$ J, маннитъ $C_6H_{14}O_6=3048$ J, глюкоза $C_6H_{12}O_6=2833$ J, тростниковый сахаръ $C_{12}H_{22}O_{11}=5668$ J, молочный сахаръ $C_{12}H_{22}O_{11}=5658$ J, декстринъ $C_6H_{10}O_5=2791$ J, крахмалъ $C_6H_{10}O_5=2865$ J, целлюлоза=2846J

Для альдегидовъ жирнаго ряда найдено въ жидкомъ состояніи:

C_2H_4O	1127J	разница
$C_8H_{16}O$	3104 „	3 × 659J.

Ацетонъ C_3H_6O даетъ 1772J, діэтилкетонъ $C_5H_{10}O=3083$ J; разница на каждые $CH_2=656$ J.

Для нормальныхъ жирныхъ кислотъ получено:

CH_2O_2	258 J.	разница
$C_2H_4O_2$	876 „	616 J.
$C_3H_6O_2$	1537 „	661 „
$C_4H_8O_2$	2194 „	657 „
$C_5H_{10}O_2$	2852 „	658 „
$C_8H_{16}O_2$	3508 „	651 „

Здѣсь бросается въ глаза значительное уклоненіе перваго члена ряда.

Кислоты ряда шавелевой кислоты даютъ:

$C_2H_2O_4$	251 J.	разница
$C_3H_4O_4$	867 „	616 J.
$C_4H_6O_4$	1492 „	625 „
$C_5H_8O_4$	2154 „	662 „
$C_6H_{10}O_4$	2798 „	644 „
$C_7H_{12}O_4$	3467 „	669 „
$C_8H_{14}O_4$	4114 „	647 „
$C_9H_{16}O_4$	4774 „	660 „
$C_{10}H_{18}O_4$	5410 „	638 „

И здѣсь наибольшія уклоненія замѣчаются въ первыхъ членахъ ряда. Обращаемъ вниманіе на поперебѣнное увеличеніе и уменьшеніе разницы у высшихъ гомологовъ; фактъ этотъ находится въ известной связи съ аналогичнымъ измѣненіемъ другихъ свойствъ, напримѣръ, точки плавленія кислотъ при переходѣ отъ парнаго къ непарному числу углеродныхъ атомовъ.

Вещества, образующіяся изъ спиртовъ при ихъ соединеніи между собою или съ кислотами, т.-е. эфиры, заключающіе элементы образующихъ веществъ безъ элементовъ воды, въ большинствѣ случаевъ имѣютъ теплоту сгоранія, мало отличающуюся отъ суммы теплотъ сгоранія компонентовъ; это означаетъ, что подобныя процессы совершаются съ незначительнымъ тепловымъ эффектомъ. Последній нерѣдко имѣетъ отрицательный знакъ, т. е. вещества поглощаютъ тепло при своемъ соединеніи.

Такъ, теплота сгоранія этилового эфира ($C_2H_5)_2O=2726J$, а двухъ молекулъ этилового спирта= $2724J$, такъ что при непосредственномъ образованіи эфира вообще не должно замѣчаться никакого выдѣленія тепла.

Подобныя же отношенія замѣчаются при сравненіи теплотъ сгоранія эфировъ кислотъ съ теплотою сгоранія алкогелей и кислотъ. Здѣсь при образованіи эфира въ большинствѣ случаевъ поглощается отъ 4 до 8J и на столько же теплота сгоранія эфировъ превосходитъ теплоту сгоранія составныхъ частей. Такъ, теплота сгоранія этилового эфира уксусной кислоты = $2246J$, а уксусной кислоты и спирта вмѣстѣ = $2238J$; точно такъ же для этилового эфира масляной кислоты найдено $3561J$, а для его составныхъ частей $3556J$. Этимъ правиломъ можно пользоваться для предварительнаго вычисленія теплоты сгоранія органическихъ соединеній, образующихся съ выдѣленіемъ воды.

Что касается органическихъ азотистыхъ соединеній, то о нихъ можно сказать мало общаго. Замѣчательно, что образованіе ціана изъ угля и азота сопровождается громаднымъ поглощеніемъ тепла. Теплота сгоранія $(CN)_2 = 1086J$, а двухъ атомовъ углерода только $788J$; слѣдовательно, при образованіи ціана поглощается $298J$. Въ этомъ отношеніи ціанъ примыкаетъ къ ацетилену, который, точно такъ же, какъ и ціанъ, образуется при высокой температурѣ съ сильнымъ поглощеніемъ тепла (именно $247J$, такъ какъ теплота его сгоранія = $1321J$).

При соединеніи ціана съ водородомъ выдѣляется на одинъ атомъ водорода $45J$. Число это приближается къ тепловому эффекту образованія бромистаго водорода. Теплота образованія изъ элементовъ остается отрицательной.

Въ заключеніе приведемъ теплоты сгоранія важныхъ для физиологовъ конечныхъ продуктовъ обмѣна веществъ въ животномъ организмѣ (Штоманъ).

Мочевина	$CO(NH_2)_2$	636J.
Мочевая кислота	$C_5H_4N_2O_3$	1924,,
Гиппуровая кислота	$C_9H_7NO_3$	4242,,

При сгораніи одного грамма бѣлковъ выдѣляется отъ 2,3 до 2,5J.

Опредѣлены также теплоты сгоранія многихъ ароматическихъ соединеній. Важнѣйшіе результаты приблизительно тѣ же, что были найдены для жирныхъ тѣлъ, такъ что достаточно лишь вкратцѣ упомянуть о нихъ.

Теплота сгоранія бензола = $326J$. Въ углеводородахъ гомологичныхъ бензолу опять-таки наблюдается возрастаніе теплоты сгоранія на $655J$ при увеличеніи молекулы на CH_2 ; при этомъ различные изомеры почти не обнаруживаютъ разницы въ теплотахъ сгоранія. Приводимъ теплоты сгоранія другихъ ароматическихъ соединеній (по Штоману) для общаго ознакомленія съ ними:

Феноль	C_6H_6O	3082 J.			
{ Пирокатехинъ	$C_6H_4O_2$	{ 2865 ,,			
			{ Резорцинъ	$C_6H_4O_2$	{ 2857 ,,
Пирогаллоль	$C_7H_6O_3$	2835 ,,			
Бензойная кислота	$C_7H_6O_2$	3228 ,,			

Бензойный альдегидь	C_7H_6O	3521 J.
Бензиловый спиртъ	C_7H_8O	3744 „
Фталевая кислота	$C_8H_6O_4$	3234 „
Салициловая кислота	$C_7H_6O_3$	3052 „

Указанныя выше правильности находятъ себѣ и здѣсь мѣсто. Замѣчательно, что три изомерныя крезолы, $C_6H_3C_6H_4OH$, обладаютъ одинаковой теплотой сгорания, тогда какъ ихъ метамеръ анисоль, $C_6H_4OCH_3$, имѣеть иную теплоту сгорания. При сравненіи пирокатехина съ другими диоксибензолами подтверждается тотъ фактъ, что не все изомеры имѣють одинаковую теплоту сгорания.

Теплоту сгорания соединенийъ гомологичныхъ приведеннымъ выше можно вычислить съ достаточною точностью, прибавляя по 655J на каждыя CN_2 .

Закономѣрность общаго характера подмѣчена Штоманомъ между теплотой сгорания кислотъ и ихъ химической крѣпостью, или константою сродства (см. ниже). Обѣ величины въ изомерныхъ кислотахъ возрастають и убывають одновременно. Такъ какъ для второй изъ этихъ величинъ извѣстны общія соотношенія съ химическимъ составомъ (о чемъ будетъ сказано ниже), то является возможнымъ судить о разницѣхъ истинныхъ теплотъ сгорания сравнительно съ приближительными числами, найденными по аддитивному правилу.

КНИГА ВОСЬМАЯ.

Химическая механика.

ГЛАВА ПЕРВАЯ.

Общее введеніе.

Содержаніе термохиміи опредѣляется въ существенныхъ чертахъ первымъ закономъ энергетики. Она имѣеть своимъ предметомъ общее количество энергій, выделяющейся при химическихъ процессахъ, и измѣряеть ее въ единицахъ теплоты. При этомъ предполагается, что выраженная формулой реакція совершается какъ-разъ въ указанномъ формоуложеніи и притомъ протекаетъ до конца. Почему реакція идутъ именно въ этомъ направленіи, а не въ противоположномъ—въ сущности оба направленія одинаково возможны—вопросъ этотъ вовсе не затрагивается въ термохиміи, равно какъ и вопросъ о томъ, дѣйствительно ли имѣеть мѣсто предполагаемая термохиміей полнота реакцій.

Одно время полагали, что отвѣты на эти вопросы слѣдуетъ искать въ самой термохиміи. Былъ установленъ законъ, по которому изъ двухъ возможныхъ обратныхъ по направленію реакцій въ дѣйствительности имѣеть мѣсто та, которая сопровождается выдѣленіемъ тепла. Такъ какъ любой химическій процессъ во всякомъ случаѣ связанъ съ измѣненіемъ энергій, то отсюда слѣдуетъ, что всякое химическое уравненіе, будучи прочитано въ одномъ направленіи, изображаетъ реакцію, сопровождающуюся выдѣленіемъ тепла; то же уравненіе, но прочитанное въ обратномъ направленіи, соотвѣтствуетъ реакціи обратной, поглощающей тепло.

Подобный взглядъ на ходъ реакцій находилъ защитниковъ до самаго послѣдняго времени, тѣмъ не менѣе онъ оказался невѣрнымъ. Здѣсь мы имѣемъ дѣло съ послѣднимъ отблескомъ ученія, развитаго въ послѣдней четверти восемнадцатаго столѣтія Т. Бергманомъ. По Бергману, химическія вещества дѣйству-

ютъ другъ на друга, подобно механическимъ массамъ, проявляя взаимодѣйствіе присущихъ имъ силъ. Преобладаніе той или другой изъ этихъ силъ опредѣляетъ направленіе процесса. Бергманъ принималъ, что эти „химическія силы“ зависятъ только отъ природы вещества и температуры, а потому онъ долженъ былъ допустить, что дѣйствіе ихъ продолжается до тѣхъ поръ, пока еще имѣются на-лицо непрореагировавшія вещества. Отсюда вытекаетъ убѣжденіе, что реакціи должны протекать до конца.

Воарвніе это въ извѣстной мѣрѣ удовлетворяло научнымъ требованіямъ того времени, такъ какъ тогда были извѣстны да и вообще принимались во вниманіе только реакціи, совершавшіяся (практически) до конца. Однако при ближайшемъ изслѣдованіи вопроса оказалось, что неполныя реакціи, немислимыя по теоріи Бергмана, встрѣчаются гораздо чаще, чѣмъ это принималось до тѣхъ поръ. К. Л. Бертолле въ началѣ девятнадцатаго столѣтія развилъ теорію противоположнаго характера. Въ основу ея легла идея о томъ, что на ходъ химическаго процесса оказываютъ вліяніе не только свойства веществъ и температура, но и относительное количество всѣхъ веществъ, принимающихъ участіе въ реакціи. Такъ какъ масса реагирующихъ между собою тѣлъ постепенно убываетъ, продукты же реакціи накапливаются, то отсюда само собою вытекаетъ причина, замедляющая постепенно процессъ, а затѣмъ и совѣмъ прекращающая его. Образующіяся при реакціи вещества, по мѣрѣ своего образованія, пріобрѣтаютъ все большее и большее стремленіе реагировать между собою, превращаясь при этомъ снова въ исходныя вещества, и потому прежде чѣмъ реакція успѣетъ дойти до конца, она затихаетъ и, наконецъ, совершенно прекращается.

Однако намъ извѣстно много реакцій, протекающихъ до конца; обстоятельство это легко находить себѣ объясненіе въ томъ, что въ подобныхъ реакціяхъ по той или иной причинѣ не происходитъ накопленія продуктовъ. Если, напри- мѣръ, одинъ изъ продуктовъ реакціи газообразенъ, то образующіеся газъ будетъ улетучиваться и потому не станетъ оказывать вліяніе на ходъ реакціи; если въ данныхъ условіяхъ одинъ изъ продуктовъ реакціи нерастворимъ, онъ будетъ образовывать осадокъ и также перестанетъ оказывать дѣйствіе въ сферѣ реакціи.

Эти взгляды впоследствии оказались вполне вѣрными. Однако прошло много времени (Гульдбергъ и Вааге, 1867) прежде чѣмъ они развились въ теорію химическихъ процессовъ и химическаго равновѣсія. Лишь послѣ того, какъ путемъ опыта была доказана приложимость взглядовъ Бертолле во многихъ случаяхъ, и лишь послѣ того, какъ энергетика была примѣнена къ рѣшенію химическихъ проблемъ, возникла „химическая динамика“, которая, необычайно расширивъ область изслѣдованія, сохранила въ существенномъ основы ученія Бертолле о химическомъ средствѣ. Основой химической динамики является законъ дѣйствующихъ массъ, по которому химическое дѣйствіе пропорціонально дѣйствующей массѣ, т. е. количеству вещества въ единицѣ объема, иначе говоря, концентраціи. Химическое дѣйствіе, о которомъ здѣсь идетъ рѣчь, можетъ проявляться двояко—или въ направленіи хода реакціи, или въ установленіи равновѣсія по окончаніи реакціи. Отсюда вытекаетъ дѣленіе динамики на двѣ области: химическую кинетику и химическую статику.

Кинетику можно разсматривать въ нѣкоторыхъ отношеніяхъ какъ основную науку, такъ какъ, прежде чѣмъ наступитъ равновѣсіе, процессъ долженъ протечь. Однако кинетика разработана значительно менѣе, чѣмъ статика. Причину этого слѣдуетъ искать въ томъ, что въ кинетикѣ приходится принимать во вниманіе элементъ времени, и потому въ ней сравнительно со статикой одной переменнѣе больше; этимъ обуславливается большая сложность задачъ кинетики. Съ другой стороны до сихъ поръ еще не удалось установить общихъ энергетическихъ принциповъ, управляющихъ явленіями химической кинетики, тогда какъ для статики установлены цѣлый рядъ принциповъ равновѣсія, вытекающихъ изъ обобщенія второго закона термодинамики. Тѣмъ не менѣе легко пред-

сказать въ будущемъ преобладающее развитіе химической кинетики, такъ какъ съ одной стороны путь химическаго процесса представляетъ болѣе широкое поле для изслѣдованій о свойствѣ химической системы, а съ другой стороны уже имѣются намеки на возможность указать руководящій принципъ, и можно ожидать, что онъ будетъ точно формулированъ въ ближайшее время.

ГЛАВА ВТОРАЯ.

Химическая кинетика.

Когда химикъ Венцель въ 1777 году задался мыслью изслѣдовать причину химическихъ процессовъ и найти законы химическаго сродства, то ему прежде всего предстояло найти способы его измѣренія. По аналогіи съ методами измѣренія причинъ механическихъ процессовъ или движенія онъ думалъ измѣрять химическія „силы“ скоростью, съ которою протекаютъ аналогичные процессы въ различныхъ веществахъ.

„Химическая скорость“ опредѣляется отношеніемъ между количествомъ превращеннаго въ данномъ процессѣ вещества и потребнымъ на это временемъ. Такъ, напримѣръ, выраженіе, что броженіе идетъ при высокой температурѣ быстрѣе, чѣмъ при низкой, должно понимать въ томъ смыслѣ, что при болѣе высокой температурѣ въ алкоголь и углекислоту превращается при прочихъ равныхъ условіяхъ большее количество сахара, чѣмъ при низкой температурѣ. Съ механической скоростью химическая имѣетъ лишь чисто внѣшнее сходство, чего не слѣдуетъ забывать.

Количество вещества, превратившагося въ единицу времени, или химическая скорость какой-нибудь реакціи зависитъ, очевидно, отъ очень многихъ отдѣльныхъ обстоятельствъ. Венцель, желая измѣрить сродство кислотъ и металловъ, въ своихъ опытахъ подвергалъ дѣйствію кислоты полоски металловъ съ одинаковой по величинѣ поверхностью, такъ какъ онъ рѣшилъ, что количество растворяющагося въ единицу времени металла должно быть пропорціонально его поверхности. Кромѣ того онъ вполне ясно понималъ вліяніе концентрации взятыхъ имъ для опыта кислотъ: дѣйствіе должно быть пропорціонально содержанію кислоты въ растворѣ. „Если какая-нибудь кислота растворяетъ въ часъ одну драхму мѣди или цинка, то кислота вдвое болѣе слабая произведетъ то же дѣйствіе въ два часа, если только въ обоихъ случаяхъ поверхности и температуры будутъ одинаковы“.

Высказанный Венцелемъ законъ, по которому дѣйствіе пропорціонально концентрации дѣйствующаго вещества, представляетъ въ настоящее время основной принципъ химической механики. Впоследствии онъ былъ открытъ снова Бертолле независимо отъ Венцеля; однако предугаданное Венцелемъ примѣненіе для измѣренія „химическихъ силъ“ законъ этотъ получилъ лишь въ повѣдшее время.

Легко видѣть, что можно устранить излишнюю сложность въ постановкѣ опытовъ Венцеля, избѣгнувъ употребленія твердыхъ тѣлъ. Чтобы поверхность не играла рѣшительной никакой роли въ химической реакціи, можно вести реакціи въ однородной жидкой или газообразной средѣ. Правда, въ этихъ случаяхъ реакціи не всегда легко доступны измѣренію, однако во многихъ случаяхъ оказалось возможнымъ измѣрять ходъ реакціи.

Первыя измѣренія этого рода произведены были Вильгельми (Wilhelmy, 1850), который установилъ законъ хода реакціи для цѣлаго класса химическихъ процессовъ: Если реакція идетъ въ однородной жидкости, и если въ ней принимаетъ участіе только одно вещество, то, согласно основному принципу дѣйствія массъ, скорость не останется постоянной, но будетъ постоянно убывать. Положимъ, что въ единицу времени будетъ измѣняться, напримѣръ, 0,1 имѣю-

щагося на-лицо количества вещества. Въ такомъ случаѣ по истеченіи 1, 2, 3... единицъ времени подвергнутся измѣненію:

Время.	Имѣлось на-лицо.	Подверглось превращенію.
0—1	1,000	0,100
1—2	0,900	0,090
2—3	0,810	0,081
3—4	0,729	0,073
4—5	0,656	0,066

Въ моментъ начала реакціи имѣлось количество вещества, равное 1,000. по истеченіи единицы времени превращенію подверглось 0,100, причемъ неизмѣненнымъ оставалось 0,900, изъ коихъ одна десятая, т.-е. 0,090, снова подверглась превращенію. Такимъ образомъ къ концу 3-го момента времени оставалось на-лицо $0,900 - 0,090 = 0,810$, дальнѣйшему измѣненію подвергнется одна десятая этого количества, т.-е. 0,081, и т. д.

Назовемъ концентрацію еще неизмѣнившейся въ моментъ времени ϑ части превращающагося вещества черезъ C и обозначимъ измѣненіе ¹⁾ ея въ элементъ времени $d\vartheta$ черезъ dC , тогда законъ пропорціональности скорости съ концентраціей выразится уравненіемъ

$$-\frac{dC}{d\vartheta} = kC$$

Дробь $-\frac{dC}{d\vartheta}$ изображаетъ скорость реакціи, т.-е. отношеніе измѣнившагося количества къ протекшему времени. Отрицательный знакъ при $\frac{dC}{d\vartheta}$ указываетъ на то, что по мѣрѣ возрастанія времени въ положительномъ смыслѣ концентрація вещества убываетъ. Значеніе множителя k опредѣлится, или положимъ $C = 1$: k есть величина скорости при концентраціи, равной единицѣ.

Этого уравненія нельзя подтвердить опытнымъ путемъ. Въ самомъ дѣлѣ, концентрація C непрерывно мѣняется въ теченіе промежутка времени $d\vartheta$, а потому въ правой части уравненія въ выраженіи kC за C необходимо принять среднюю величину начальной и конечной концентрацій за время $d\vartheta$; изъ уравненія однако не видно, какимъ образомъ можно ее вычислить.

Очевидно, что эта неизвестная средняя величина можетъ быть замѣнена средней арифметической обѣихъ концентрацій тѣмъ съ большею точностью, чѣмъ ближе между собой эти концентраціи, следовательно, чѣмъ короче промежутки времени $d\vartheta$. Если $d\vartheta$ очень мало, то обѣ концентраціи вообще незначительно отличаются другъ отъ друга, и неточность въ опредѣленіи средней величины совсѣмъ исчезаетъ.

Итакъ, для опытной проверки приведеннаго уравненія необходимо измерять возможно малыя измѣненія концентраціи и соответствующіе имъ промежутки времени. Но опредѣленіе малыхъ разностей большихъ чиселъ сопровождается экспериментальными ошибками, которыя тѣмъ болѣе, чѣмъ меньше самыя разности. Такимъ образомъ передъ нами два взаимныя противоположныя требованія: съ одной стороны необходимо брать возможно малыя разницы, чтобы удовлетворить требованіямъ уравненія, а съ другой—возможно большія во избѣжаніи ошибокъ опыта.

Такимъ образомъ строгое доказательство этой формулы опытнымъ путемъ невозможно. За-то математика даетъ возможность изъ формулы, годной для весьма малыхъ промежутковъ времени $d\vartheta$, опредѣлить измѣненія, которыя произойдутъ въ системѣ по истеченіи конечнаго промежутка времени ϑ . Для этого разлагаютъ время на весьма малые элементы $d\vartheta$, вычисляютъ измѣненія концентрацій— dC для всякаго такого промежутка времени и находятъ затѣмъ сумму всѣхъ членовъ.

Рѣшеніемъ подобнахъ задачъ занимается интегральное исчисленіе. Предполагая, что оно неизвестно читателю, мы, чтобы дать нѣкоторое представленіе о методѣ, произведемъ вычисленіе, при этомъ произвольно взятыя числа, приведенныя выше, мы замѣнимъ общими алгебраическимъ выраженіемъ. Назовемъ количество вещества, под-

¹⁾ Относительно значенія знака d см. стр. 61, примѣч.

вергшагося превращенію въ единицу времени, через k , а начальное его количество положимъ равнымъ единицѣ.

Время	На-лицо	Подверглось превращенію.
0—1	1	k
1—2	$1-k$	$(1-k)k$
2—3	$1-k-(1-k)k$	$(1-k)^2k$
3—4	$(1-k)^2-(1-k)^2k$	$(1-k)^3k$
4—5	$(1-k)^3-(1-k)^3k$	$(1-k)^4k$

и такъ далье.

Если ϑ означаетъ число единицъ времени, протекающихъ съ начала процесса, то количество вещества, не измѣнившееся ко времени ϑ , выразится черезъ $(1-k)^\vartheta$. Это въ томъ случаѣ, если начальная концентрація равна единицѣ. Если же начальная концентрація C_0 , то концентрація C , соответствующая времени ϑ , опредѣлится изъ уравненія $\frac{C}{C_0} = (1-k)^\vartheta$,

откуда $C = C_0 (1-k)^\vartheta$.

Однако при выводѣ нашего уравненія сдѣлано неточное допущеніе. Мы представляли себѣ процессъ, принимая, что въ отдѣльные слѣдующіе другъ за другомъ промежутки времени онъ совершается съ постоянною скоростью и что онъ измѣняетъ ее какъ бы скачками при началѣ каждаго новаго промежутка времени. Совсѣмъ иначе обстоитъ дѣло въ действительности. Очевидно, что измѣненіе совершается непрерывно; но мы можемъ приблизиться къ истинному ходу процесса, если возьмемъ возможно малые промежутки времени.

Итакъ, если вмѣсто нашей прежней единицы времени возьмемъ въ n разъ меньшую, то количество превращающагося въ единицу времени вещества, будетъ k/n , а число единицъ времени возрастетъ до $n\vartheta$. Для того же момента, къ которому мы относили уравненіе $\frac{C}{C_0} = (1-k)^\vartheta$, можно примѣнять болѣе точное уравненіе $\frac{C}{C_0} = \left(1 - \frac{k}{n}\right)^{n\vartheta}$.

Если n будетъ возрастать, то уравненіе будетъ все точнѣе и сдѣлается вполне точнымъ, когда n будетъ безконечно велико, $n = \infty$. Но въ этомъ случаѣ $\frac{k}{n} = 0$ и все выраженіе получаетъ видъ: $(1-0)^\infty$. Высшій анализъ учить, что при безконечномъ возрастаніи n выраженіе $\left(1 - \frac{k}{n}\right)^{n\vartheta}$ имѣетъ своимъ предѣломъ $e^{-k\vartheta}$, гдѣ e — основаніе натуральныхъ логарифмовъ, т.-е. 2,7183.

Итакъ $\frac{C}{C_0} = e^{-k\vartheta}$, или $\frac{C_0}{C} = \frac{1}{e^{-k\vartheta}}$. Взявъ натуральный логарифмъ отъ обѣихъ частей уравненія, обозначая его черезъ \ln , имѣемъ уравненіе: $\ln C_0 - \ln C = k\vartheta$, которое представляетъ выраженіе искомаго закона и для каждаго момента времени ϑ даетъ величину концентраціи C .

Такимъ образомъ математическая формулировка закона дѣйствія массъ приводить къ уравненію

$$\ln C_0 - \ln C = k\vartheta,$$

гдѣ C_0 — концентрація въ начальный моментъ времени, C — концентрація по истеченіи времени ϑ , а k — константа скорости. Значеніе послѣдней легко опредѣлять. Константа эта показываетъ, какое количество исходнаго вещества подверглось бы превращенію въ единицу времени, если бы начальная скорость оставалась постоянной въ теченіе всего этого промежутка времени ¹⁾.

Что касается единицъ, употребляемыхъ въ химической механикѣ, то единица концентраціи опредѣлится, если въ единицѣ объема будетъ заключаться единица количества вещества.

Единицей количества въ химическомъ смыслѣ служить граммъ-молекула, а тамъ, гдѣ неизвѣстенъ молекулярный вѣсъ, — такое количество вещества въ граммахъ, какое соответствуетъ химической формулѣ вещества. Единицей объема при абсолютныхъ измѣреніяхъ долженъ былъ бы служить кубическій сантиметръ. Однако въ такомъ случаѣ концентраціи выражались бы слишкомъ ма-

¹⁾ Это опредѣленіе k только по формѣ отличается отъ приведеннаго на стр. 219.

лыми числами, поэтому на практикѣ за единицу объема принимается литръ и единицей концентраціи служить граммъ - молекула въ литрѣ.

Время θ точно такъ же слѣдовало бы измѣрять въ секундахъ. Въ химической кинетикѣ вошло въ употребленіе принимать за единицу времени минуту, и такъ какъ еще не найдено опредѣленныхъ соотношеній между скоростью реакціи и другими величинами, выражаемыми въ абсолютныхъ единицахъ, то можно до поры до времени удержать принятую единицу.

Наконецъ, неудобные для пользованія натуральные логариемы можно замѣнить обыкновенными. Если послѣдніе обозначимъ черезъ \log , то, какъ извѣстно, получимъ соотношеніе:

$$\log C = 0,4343 \ln C.$$

Замѣняя въ нашемъ уравненіи натуральные логариемы обыкновенными, получаемъ уравненіе:

$$\log C_0 - \log C = 0,4343 k\theta;$$

въ этой формѣ оно обыкновенно и употребляется.

Изъ этого уравненія непосредственно слѣдуетъ, что выборъ единицы концентраціи не оказываетъ никакого вліянія на величину константы k . Въ самомъ дѣлѣ, если измѣрить концентрацію въ n разъ меньшею единицей, то числа слѣдуются въ n разъ больше, и лѣвая часть уравненія приметъ видъ $\log n C - \log n C_0$, а это выраженіе равно $\log C - \log C_0$. Такимъ образомъ можно вводить въ вычисленія какую угодно единицу концентраціи.

Эта независимость константы отъ единицы концентраціи наблюдается только въ разобраннымъ здѣсь простѣйшемъ случаѣ скорости реакціи; во всѣхъ прочихъ случаяхъ выборъ единицы оказываетъ извѣстное вліяніе на константу скорости, что мы и увидимъ далѣе.

Справедливость этой формулы была доказана впервые Вильгельми на инверсіи тростяниковаго сахара. Вещество это, какъ извѣстно, подъ вліяніемъ свободныхъ кислотъ присоединяетъ элементы воды и распадается на декстрозу и левулозу согласно уравненію $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2C_6H_{12}O_6$. При этомъ количество свободной кислоты значительно не мѣняется, а вода при подобныхъ опытахъ берется въ такомъ значительномъ количествѣ, что измѣненіе его незамѣтно. Такимъ образомъ условия, требуемыя уравненіемъ, здѣсь соблюдены. Чтобы опредѣлить въ каждое данное время количество еще неизмѣнившагося вещества, Вильгельми пользовался методомъ, основаннымъ на вращеніи плоскости поляризаціи, который позволялъ дѣлать анализъ, не прибѣгая ни къ какимъ химическимъ средствамъ.

Изъ его измѣренія получается, напримѣръ, слѣдующая таблица:

θ (минуты)	Уголъ отклоненія	концентрація	$\log C_0 - \log C$	0,4343 k
0,	46,75	65,45	—	—
15	43,75	62,45	0,0204	0,00136
30	41,00	59,70	0,0399	0,00133
45	38,25	56,95	0,0605	0,00134
60	35,75	54,45	0,0799	0,00133
75	33,25	51,95	0,1003	0,00134
90	30,75	49,45	0,1217	0,00135
105	28,25	46,95	0,1441	0,00137
120	26,00	44,70	0,1655	0,00137
∞	-18,70	—	—	—

Въ среднемъ $0,4343k = 0,00135$, $k = 0,00310$.

Вычисленіе производилось слѣдующимъ образомъ: первоначальный растворъ сахара вращалъ плоскость поляризаціи на $46,75$, а послѣ полного его распада на декстрозу и левулозу вращеніе достигло $-18,70$. Вращеніе пропорціонально количеству сахара, поэтому весь уголъ, на который измѣнилось вращеніе, $46,75 + 18,70 = 65,45$, служить мѣрой начальной концентраціи C_0 . Уголъ вращенія, полученный через 15 минутъ, былъ $43,75$, отсюда $C = 43,75 + 18,70 = 62,45$. Взявъ логарифмы общихъ чиселъ, получаемъ разницу $0,0204$. Раздѣливъ это число на $\theta = 15$, т. е. на число протекшихъ минутъ, получаемъ, наконецъ $0,00136$, и т. д.

Величина $\frac{\log C_0 - \log C}{\theta}$, помѣщенная въ послѣднемъ столбцѣ, согласно уравненію, равна $0,4343k$ и должна быть постоянна. Таблица показываетъ, что такъ оно и есть на самомъ дѣлѣ. Замѣчаемыя отклоненія зависятъ только отъ ошибки опыта.

Чтобы на основаніи того же опытнаго матеріала показать, къ какимъ результатамъ приводитъ непосредственное примѣненіе формулы — $\frac{dC}{d\theta} = kC$, назовемъ промежутки времени въ 15 минутъ черезъ $d\theta$; dC будетъ соответствующее измѣненіе угла, а за C примемъ среднюю величину концентраціи начального и конечнаго момента этого промежутка времени, въ такомъ случаѣ мы получимъ:

$d\theta$	$-dC$	C	k
15	3,00	63,95	0,00312
15	2,75	61,08	0,00300
15	2,75	58,33	0,00315
15	2,50	55,70	0,00300
15	2,50	53,20	0,00313
15	2,50	50,70	0,00328
15	2,50	48,20	0,00335
15	2,25	45,83	0,00328

Въ среднемъ $k = 0,00316$.

Мы видимъ, что отдѣльныя опредѣленія колеблются въ значительно большей степени, чѣмъ въ первомъ случаѣ, когда мы пользовались другой формулой. Средняя величина константы точно такъ же процента на 2 выше. Тѣмъ не менѣе этимъ путемъ всегда можно получить точные результаты; замѣтимъ, что во взятомъ нами случаѣ измѣреніе угла производилось съ точностью до $\frac{1}{4}^\circ$ такъ что отдѣльныя опредѣленія dC могли заключать ошибку отъ $\pm 4\%$ до $\pm 6\%$.

Тѣ же результаты, къ которымъ пришелъ Вильгельми при изученіи инверсія тростниковаго сахара, были получены впоследствии при многихъ другихъ процессахъ. Такимъ же образомъ протекаетъ возстановленіе марганцовой кислоты большимъ избыткомъ щавелевой, распаденіе метилуксуснаго эфира на метиловый алкоголь и уксусную кислоту въ разведенномъ водномъ растворѣ въ присутствіи кислотъ, превращеніе двубромантарной кислоты въ бромистый водородъ и въ броммалеиновую кислоту, или монохлоруксусной въ гликолиновую, также превращеніе атропина въ гіосциаминъ въ присутствіи щелочи и т. д. Законъ превращенія во всѣхъ этихъ случаяхъ не зависитъ отъ свойства вещества, участвующаго въ реакціи; всякій химическій процессъ, въ которомъ измѣняется количество всего лишь одного вещества, совершается по уравненію $\ln C_0 - \ln C = k\theta$. Формула эта опять-таки представляетъ не болѣе какъ математическое слѣдствіе закона, по которому химическое дѣйствіе пропорціонально дѣйствующей массѣ, т. е. концентраціи.

Изслѣдуя формулу, легко видѣть, что съ теоретической точки зрѣнія реакція никогда не доходитъ до конца. Какъ бы ни было велико протекшее время, выраженіе

$\log C_0 - \log C$ всегда иметь конечную величину, т. е. всегда будет оставаться в некоторой части неразложившагося вещества. Только при $\vartheta = \infty$ выражение $\log C_0 - \log C$ делается бесконечно большим и $C = 0$.

Однако опытное доказательство этого теоретического вывода невозможно, так как все наши измерительные средства ограничены, и концентрация C , существующая ниже известной величины, не может быть больше измерена, т. е. практически не может быть отличена от 0. Средним предельным точности обычных аналитических определений можно считать $\frac{1}{1000}$; таким образом если начальная концентрация опустится ниже этой величины, то практически она будет равна нулю. Простое вычисление, которое мы предоставляем сделать самому читателю, показывает, что по истечении времени, превосходящего в 10 раз промежуток времени, потребный на превращение половины вещества, концентрация падает до $\frac{1}{1000}$ начальной концентрации, и потому практически достигается конец процесса.

Заметим, что и другие реакции, не следующие указанному выше закону, все без исключения оканчиваются лишь по истечении бесконечно долгого времени. Однако отношение количества времени, потребного для превращения половины вещества, к количеству времени, потребного для превращения 0,999 вещества, в других случаях бывают известны, что указанное только-что правило не находит себя применения.

Химический процесс второго рода, который совершается уже по другому закону, мы имеем в том случае, когда в нем два вещества меняют свою концентрацию. Мы можем опять-таки положить, что действие пропорционально концентрации каждого вещества в отдельности. Отсюда следует, что оно должно быть пропорционально произведению обеих концентраций, как единственной функции, удовлетворяющей условиям.

При математической формулировке подобного процесса с первого взгляда может показаться, что необходимо брать два отдельных уравнения, так как два вещества меняют одновременно свою концентрацию. Однако изменение обоих веществ нельзя считать независимым друг от друга; наоборот, изменения эти взаимнопропорциональны, и если дано химическое уравнение процесса, то состояние его исполнить определяется всего лишь одною переменной.

Допустим, что в рассматриваемых здесь реакциях вещества вступают во взаимодействие в эквимолекулярных количествах; в таком случае одновременное изменение концентраций обоих веществ, выраженной в принятых нами единицах, будет одинаково и может быть изображено общим символом dC . Таким образом мы получаем основное уравнение этого рода процессов, которые мы будем называть реакциями второго порядка:

$$-\frac{dC}{d\vartheta} = kCC'$$

где C и C' — концентрации обоих веществ, участвующих в реакции, выраженные в грамм-молекулах. Константа k опять имеет значение коэффициента скорости и представляет скорость, с которою совершался бы процесс, если бы концентрация обоих веществ оставалась постоянно равной единице.

И в этом случае для точного доказательства формулы необходимо от уравнения, содержащего бесконечно малые элементы времени (дифференциальное уравнение), перейти к выражению, которое определяет совершившееся превращение для любого конечного момента времени. Элементарный вывод этого уравнения (интегральное уравнение) очень сложен, и потому мы приведем только окончательный результат (к которому интегральное исчисление приводит непосредственно). Смотри потому, исходим ли мы из одинаковых (эквивалентных) концентраций или равных, получаются различные формулы.

Если начальные концентрации C_0 и C'_0 обоих веществ одинаковы, то они остаются равными во время всего хода реакции; в этом случае получаем уравнение:

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = C_0 k \vartheta,$$

где C — общая концентрация реагирующих веществ по истечении времени ϑ

Примѣромъ подобнаго процесса можетъ служить изслѣдованная Р. Вардеромъ (1881) реакція омыленія этилоуксуснаго эфира ѣдкимъ натромъ.

x	C	$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}$	$C_0 k$
0	18,00	—	—
5	10,24	0,568	0,113
15	6,13	1,601	0,107
25	4,32	2,705	0,108
35	3,41	3,69	0,106
55	2,31	6,94	0,108
120	1,10	13,55	0,113

Въ послѣднемъ столбцѣ приведены числовыя величины выраженія

$\frac{1}{\theta} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right) = C_0 k$, которое, согласно теоріи, должно оставаться постояннымъ. И здѣсь точно такъ же небольшія колебанія константы могутъ быть отнесены на счетъ ошибки опыта.

О процессахъ второго порядка можно сказать то же самое, что мы говорили по поводу процессовъ перваго рода. Константа k опредѣляется точно такъ же только природою реагирующихъ веществъ, концентраціей и температурой; если известна величина константы, то известенъ и весь ходъ процесса.

Если реагирующія вещества взяты не въ одинаковыхъ концентраціяхъ, то реакція выражается болѣе сложнымъ уравненіемъ; элементарный выводъ его еще менѣе нагляденъ, чѣмъ въ предыдущемъ случаѣ, и потому мы приводимъ результатъ, опуская самый выводъ. Если начальныя концентраціи будутъ C_0 и C'_0 , то въ такомъ случаѣ получимъ уравненіе:

$$\ln \frac{C_0' C}{C_0 C'} = (C_0 - C'_0) k \theta,$$

гдѣ \ln — натуральный логарифмъ, C и C' — концентраціи обоихъ реагирующихъ веществъ въ одинъ и тотъ же моментъ, именно по истеченіи времени θ . Это уравненіе точно такъ же проверено на опытѣ, причемъ получилось полное согласіе съ теоріей.

Перейдемъ теперь къ тому случаю, когда болѣе двухъ веществъ реагируютъ другъ на друга. Къ этому случаю можно примѣнить тѣ же соображенія какія были высказаны по поводу процесса второго рода, причемъ мы придемъ къ основному уравненію:

$$-\frac{dC}{d\theta} = k C C' C'',$$

гдѣ C , C' , C'' означаютъ концентраціи реагирующихъ веществъ.

Отъ этого дифференціального уравненія точно такъ же можно перейти къ выраженію для любого конечнаго промежутка времени. Смотри по тому, одинаковы или различны начальныя концентраціи, выраженіе это получаетъ различную форму. Мы не станемъ приводить здѣсь эти уравненія, такъ какъ подобныя реакціи третьяго порядка встрѣчаются, повидимому, очень рѣдко, такъ рѣдко, что пришлось потратить немало труда, прежде чѣмъ удалось найти первый образецъ подобнаго процесса.

Процесса четвертаго порядка, при которомъ въ реакцію одновременно вступаютъ 4 вещества, до сихъ поръ не удалось ни найти, ни изслѣдовать.

Указаннымъ только-что работы, касавшіяся процессовъ вышнихъ порядковъ, выяснилъ, что реакціи, которыя по химическому уравненію слѣдовало отнести къ высшему порядку, принадлежали къ вышему порядку. Причина этого заключается, повидимому, въ томъ, что процессы эти протекаютъ иначе, чѣмъ мы представляемъ ихъ себѣ на основаніи химическихъ формулъ реагирующихъ веществъ; въ дѣйствительности химическая формула представляетъ окончательный результатъ дѣлаго ряда частныхъ процессовъ, слѣдующихъ другъ за другомъ; порядокъ ихъ можетъ и не совпадать съ порядкомъ окончательнаго общаго

уравненія. Такимъ образомъ подобныя изслѣдованія даютъ возможность судить о промежуточныхъ процессахъ и тѣмъ самымъ способствуютъ развитію болѣе глубокихъ позрѣній на природу реакцій.

До сихъ поръ при всѣхъ своихъ разсужденіяхъ мы принимали, что процессъ, измѣненіе котораго во времени выражалось уравненіемъ, протекаетъ до конца, и не обращали никакого вниманія на то, что продукты реакціи могутъ ступать между собою во взаимодействіе, образуя новыя количества исходныхъ веществъ. Какъ уже было сказано, подобное предположеніе, строго говоря, противорѣчитъ дѣйствительности; въ сущности въ каждомъ отдѣльномъ случаѣ мы должны считаться съ возможностью дѣйствительнаго появленія противоположной реакціи. Такимъ образомъ, напримѣръ, въ растворѣ декстрозы и левулозы отъ прибавленія кислоты образуется извѣстное, хотя, повидимому, чрезвычайно малое количество тростниковаго сахара. Если уравненія, которыя мы вывели, не принимая во вниманіе сказаннаго, представляютъ въ дѣйствительности истинное положеніе дѣла, въ предѣлахъ ошибокъ опыта, то причину этого можно видѣть въ томъ, что въ значительномъ числѣ случаевъ величина подобной обратной реакціи лежитъ ниже границъ, доступныхъ измѣренію, и потому ускользаетъ отъ насъ. Въ этихъ же предѣлахъ справедливы и выведенныя нами уравненія, хотя въ принципѣ слѣдуетъ признать существованіе извѣстной ошибки.

Рядомъ съ этими реакціями существуетъ много другихъ, въ которыхъ обратная реакція достигаетъ значительнаго развитія, такъ что ея нельзя пренебречь, не впадая при этомъ въ замѣтную ошибку. Чтобы дать математическую формулировку такимъ процессамъ, замѣтимъ слѣдующее.

Если вещество A_1 превращается въ вещество A_2 , то скорость перваго превращенія пропорціональна первой концентраціи A_1 , а обратная реакція пропорціональна концентраціи A_2 . Такимъ образомъ для каждаго изъ этихъ процессовъ можно составить уравненіе: $-\frac{dC_1}{dt} = K_1 C_1$ и $-\frac{dC_2}{dt} = K_2 C_2$, гдѣ C_1 и C_2 — концентраціи соответственныхъ веществъ.

Въ случаѣ одновременнаго протеканія обоихъ процессовъ мы принимаемъ принципъ сосуществованія (Coexistenz), т. е. допускаемъ, что обѣ противоположныя реакціи совершаются согласно закону дѣйствія массъ и притомъ такъ, какъ будто бы каждый процессъ совершался въ отдѣльности, не испытывая при этомъ никакихъ постороннихъ вліяній и завися всецѣло отъ концентрацій участвующихъ въ немъ веществъ. Наблюдаемое въ дѣйствительности измѣненіе концентраціи dC опредѣлится слѣдующимъ образомъ: одинъ изъ двухъ противоположныхъ процессовъ ведетъ къ образованію вещества, другой — къ уничтоженію его; разница между этими двумя измѣненіями концентраціи и будетъ равна dC , $dC = dC_1 - dC_2$. Принимая во вниманіе приведенное выше уравненіе, получаемъ:

$$\frac{dC}{dt} = KC - K'C'$$

Уравненіе это можно преобразовать точно такимъ же образомъ, какъ мы это дѣлали съ болѣе простымъ уравненіемъ перваго порядка. Оно точно такъ же было проверено на опытѣ и оказалось вполне согласнымъ съ фактами.

Точно такимъ образомъ для двухъ противоположныхъ реакцій втораго порядка получается уравненіе:

$$-\frac{dC}{dt} = KC_1 C_2 - K'C_1' C_2'$$

гдѣ концентраціи C_1 и C_2 относятся къ исходнымъ веществамъ, а C_1' и C_2' — къ продуктамъ реакціи. Химическое уравненіе реакціи опредѣляетъ зависимость между этими четырьмя величинами, такъ что если даны всѣ четыре концентраціи для какого-нибудь одного момента времени и одна изъ концентрацій для какого-нибудь другаго момента, то легко вычислить величину трехъ прочихъ концентрацій. Въ самомъ дѣлѣ очевидно, что $dC_1 = dC_2$, $dC_1' = dC_2'$ и

$dC_1 = -dC_2$; если мы составим уравнение отдѣльныхъ реакцій и сложимъ ихъ согласно принципу „существованія“, то получимъ приведенное только - что уравненіе.

Оно точно такъ же провѣрено по многимъ примѣрамъ и оказалось въ полномъ соотвѣтствіи съ опытомъ. Однако разнообразіе сложныхъ процессовъ далеко не исчерпывается приведенными примѣрами. Впрочемъ мы не станемъ приводить другіе случаи, такъ какъ всѣ они могутъ быть рассматриваемы съ точки зрѣнія принципа сосуществованія, который позволяетъ разрѣшить ихъ по крайней мѣрѣ принципиально.

Далѣе рассмотримъ еще тотъ случай, когда процессъ протекаетъ въ гетерогенной системѣ или, говоря другими словами, когда онъ совершается между двумя фазами (стр. 74). Въ подобныхъ случаяхъ между обѣими фазами имѣется поверхность раздѣла (Trennungsläche), на которой и происходитъ самый процессъ.

Основной законъ для этого случая точно такъ же былъ найденъ еще Венцелемъ, который установилъ, что превратившееся количество пропорціонально поверхности соприкосновенія. Въ остальномъ скорость реакціи подчиняется закону дѣйствующихъ массъ и зависитъ отъ концентраціи реагирующихъ веществъ пограничной плоскости. Замѣтимъ, что вообще распредѣленіе концентрацій въ фазахъ неравномерно и что скорость зависитъ отъ того, какимъ образомъ регулируются концентраціи въ пограничной поверхности (диффузіей, помѣшиваніемъ и т. д.).

Въ нѣкоторыхъ простѣйшихъ случаяхъ справедливость основного положенія, по которому превратившееся количество при прочихъ равныхъ условіяхъ пропорціонально поверхности соприкосновенія, была доказана на опытѣ. Однако указанные только - что разнообразныя измѣненія концентраціи, вызываемыя самимъ процессомъ въ пограничной области, дотогу усложняютъ подобные процессы, что теоретическая разработка ихъ наталкивается на громадныя трудности.

Въ заключеніе умѣстно будетъ сдѣлать нѣсколько замѣчаній касательно константы k , играющей столь важную роль въ этихъ изслѣдованіяхъ. Для данныхъ условій, въ которыхъ находится вещество, опредѣляемыхъ температурой и давленіемъ, коэффициенты скорости являются такими же характерными константами, какъ и прочія величины, доступныя измѣренію. Такимъ образомъ ими можно пользоваться для характеристики веществъ и для количественнаго опредѣленія ихъ, поскольку справедливъ законъ дѣйствія массъ.

Что касается указанныхъ выше факторовъ, то повышение температуры въ значительной степени увеличиваетъ скорость. Немного найдется величинъ, на которыхъ вліяніе температуры сказывается въ такой степени ¹⁾.

Вліяніе температуры нѣсколько мѣняется съ природою реакціи, но мѣняется незначительно; въ среднемъ повышение температуры круглымъ числомъ на 10° вызываетъ удвоеніе скорости.

Наоборотъ, вліяніе давленія незначительно, и чтобы измѣрить его, требуются большія давленія.

Вліяніе постороннихъ веществъ, т.-е. не принимающихъ участія въ реакціи, точно такъ же сказывается почти всегда. Во многихъ случаяхъ измѣненіе ско-

¹⁾ Упругость пара точно такъ же мѣняется очень рѣзко, и измѣненія эти обнаруживаютъ нѣкоторую связь съ измѣненіемъ константы скорости. Соотношеніе это, повидимому, не случайное; дѣйствующая масса жидкостей измѣряется ея упругостью пара (какъ это мы увидимъ ниже), а съ другой стороны скорость реакціи пропорціональна дѣйствующей массѣ, поэтому напередъ можно предвидѣть нѣкоторую зависимость между названными величинами. Только рядомъ съ этимъ обнаруживается еще и специфическое вліяніе температуры на скорость. Впрочемъ слѣдуетъ замѣтить, что подобныя же измѣненія скорости реакціи съ температурой наблюдались и въ газообразныхъ системахъ, въ которыхъ указанные отношенія не имѣютъ мѣста.

рости въ присутствіи подобныхъ веществъ незначительно, въ другихъ, наоборотъ, очень велико; въ нѣкоторыхъ случаяхъ достаточно почти неизмѣримо малаго количества посторонняго вещества, чтобы вызвать увеличеніе скорости въ нѣсколько разъ или, наоборотъ, уменьшить ее до небольшой доли первоначальной величины. Подобныя вещества, сильно вліяющія на величину скорости, называютъ каталитическими агентами или катализаторами. Впрочемъ здѣсь вошло въ количественномъ различіи; въ сущности всякое постороннее вещество оказываетъ каталитическое дѣйствіе.

Обстоятельство это въ значительной степени ограничиваетъ примѣнимость простыхъ законовъ относительно скоростей реакцій. Въ силу самой реакціи необходимо возникаютъ новыя вещества, которыя дѣйствуютъ каталитически въ широкомъ смыслѣ этого слова, т.-е. измѣняютъ величину константы скорости. Приведенныя выше законы выведены въ предположеніи, что константа не мѣняется своей величиной въ теченіе всего хода реакціи; поэтому простые законы эти примѣнимы только въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ подобныя вліянія не превосходятъ ошибокъ опытовъ. Слѣдуетъ считать особенно счастливымъ случаемъ то обстоятельство, что первый примѣръ скорости реакціи, изслѣдованный Вильгельми (стр. 222), касался инверсіи сахара, такъ какъ изъ всѣхъ изслѣдованныхъ до сихъ поръ реакцій здѣсь наименѣе сказываются вліянія побочныхъ примѣсей.

Во остальномъ константы скорости различныхъ процессовъ чрезвычайно различаются другъ отъ друга и обнимаютъ чуть ли не всю область величинъ, доступныхъ наблюденію и измѣренію. Всего быстрѣе совершаются процессы между іонами въ водномъ растворѣ; скорость ихъ лежитъ за предѣлами, доступными измѣренію. Наоборотъ, процессы между органическими соединеніями характеризуются по большей части умѣренной скоростью; поэтому такъ часто примѣняются реакціи въ запаянныхъ сосудахъ при высокой температурѣ ¹⁾. Точно такъ же большинство процессовъ между газами, если только они совершаются не при высокой температурѣ, протекаетъ весьма медленно. Если подобный процессъ имѣетъ техническое значеніе, то обыкновенно пользуются подходящимъ каталитическимъ агентомъ, чтобы ускорить реакцію и довести ее до подходящей скорости. Точно такъ же животныя и растительныя организмы регулируютъ скорость обмѣна веществъ съ помощью катализаторовъ самаго разнообразнаго характера. Такимъ образомъ эти агенты имѣютъ чрезвычайно важное значеніе, и открытіе общихъ законовъ, по которымъ они дѣйствуютъ, окажетъ громадное вліяніе на химическую технику, а также на физиологію и медицину. Къ сожалѣнію, научное изслѣдованіе каталитическихъ агентовъ, съ указанной нами точки зрѣнія; предпринято было въ самое послѣднее время и не привело еще къ результатамъ, которымъ можно было бы придать простое выраженіе.

ГЛАВА ТРЕТЬЯ.

О химическомъ равновѣсіи. Законъ фазъ.

Законъ химическаго дѣйствія массъ, какъ было сказано выше, управляетъ двумя группами явленій: съ одной стороны—измѣненіемъ химическаго процесса во времени, а съ другой—равновѣсіемъ, къ которому приходитъ въ концѣ-концовъ процессъ. Оба эти явленія подчиняются одному общему закону: реагирующее вещество обладаетъ тѣмъ большимъ стремленіемъ къ превращенію, тѣмъ больше его концентрація. Поэтому вещество, которое образуется при реакціи, имѣетъ тѣмъ меньшее стремленіе къ образованію, тѣмъ больше его концентрація

¹⁾ Часто высказывали предположеніе, что главнымъ агентомъ здѣсь является давленіе, однако это неправильно; давленіе нужно для того, чтобы поддерживать реагирующія вещества въ жидкомъ состояніи при высокой температурѣ и чтобы скорость реакціи могла достигнуть такимъ образомъ достаточно большой величины.

Такимъ образомъ во время хода химическаго процесса исходное вещество убываетъ, подвергаясь превращенію, а потому его стремленіе къ превращенію постоянно уменьшается; наоборотъ, накопленіе продуктовъ реакціи постоянно увеличиваетъ тенденцію къ обратному превращенію. Въ концѣ-концовъ должно наступить состояніе, когда оба теченія взаимно уравновѣшиваются, и тогда реакція прекращается.

То же самое можно сказать и о реакціи, протекающей въ обратномъ направленіи. Если въ обоихъ случаяхъ вѣдшія условія, какъ - то: температура, давленіе и общая концентрація, одинаковы, то превращеніе во второмъ случаѣ должно остановиться при одномъ и томъ же отношеніи исходныхъ веществъ и продуктовъ реакціи, какъ и въ первомъ. Подобное состояніе называютъ химическимъ равновѣсіемъ по аналогіи съ механическимъ равновѣсіемъ.

Механическое равновѣсіе въ широкомъ смыслѣ характеризуется тѣмъ, что всякое измѣненіе состоянія вызываетъ дѣйствіе причинъ, которыя противодействуютъ этому измѣненію и стремятся возвратитъ систему къ прежнему ея состоянію. То же самое опредѣленіе можетъ быть примѣнено и къ химическому равновѣсію. Измѣненіе состоянія здѣсь прежде всего относится къ измѣненію отношенія между веществами. Такимъ образомъ должно существовать опредѣленное отношеніе, при которомъ система находится въ покоѣ; всякое измѣненіе этого отношенія вызываетъ появленіе химическаго процесса, который снова восстанавливаетъ прежнюю величину.

Къ такому же результату можно придти, если разсматривать химическое равновѣсіе какъ состояніе, при которомъ скорости взаимно противоположныхъ реакцій одинаковы. А такъ какъ скорости зависятъ отъ концентрацій, то равенство противоположныхъ скоростей можетъ наступитъ только при опредѣленномъ отношеніи концентрацій.

Если сравнить эти общія разсужденія съ результатами опытныхъ изслѣдованій большинства химическихъ реакцій, то замѣтимъ, что они совпадаютъ лишь отчасти. Правда, извѣстно много подобныхъ состояній равновѣсія; но наряду съ ними имѣется еще больше реакцій, въ которыхъ вовсе незамѣтно состоянія равновѣсія и которыя, повидимому, характеризуются полной односторонностью: въ нихъ процессъ всегда совершается въ одномъ направленіи, обратный же ему процессъ остается незамѣтнымъ.

Такъ, соляная кислота, смѣшанная въ водномъ растворѣ съ ѣдкимъ натромъ, повидимому, дѣйкомъ превращается въ хлористый натрій и воду, а обратная реакція, разложеніе хлористаго натрія водой на соляную кислоту и ѣдкій натръ, кажется совершенно невозможной. Однако въ случаѣ весьма сходномъ съ предыдущимъ, именно при замѣнѣ ѣдкаго натра амміакомъ или соляной кислоты угольною, наблюдается обратная реакція; въ первомъ случаѣ растворъ реагируетъ слегка кисло, — признакъ того, что въ немъ имѣется немного свободной соляной кислоты; во второмъ случаѣ растворъ имѣетъ рѣзко щелочную реакцію, показывая этимъ, что углекислый натръ въ водномъ растворѣ разлагается съ образованіемъ замѣтнаго количества ѣдкаго натра. Между такими солями, которыя, несомнѣнно, подвергаются частичному разложенію, и такими, въ которыхъ нельзя обнаружить никакого разложенія, имѣются всевозможныя степени перехода.

Обобщая этотъ примѣръ, можно сказать, что изъ всѣхъ дѣйствительныхъ случаевъ равновѣсія извѣстно намъ сравнительно очень малое число равновѣсій, въ которыхъ концентраціи, соответствующія положенію равновѣсія, не выходятъ за предѣлы, доступные аналитическимъ методамъ. Такъ какъ эти предѣлы расширяются съ каждымъ днемъ, то увеличивается вмѣстѣ съ тѣмъ и число обнаруживаемыхъ случаевъ равновѣсія. Такъ какъ до сихъ поръ обобщеніе понятія равновѣсія не встрѣчало противорѣчій, то его можно считать правильнымъ индуктивнымъ выводомъ изъ опытныхъ фактовъ.

Не мѣшаетъ здѣсь обратить вниманіе на одно важное обстоятельство. Приведенныя только-что разсужденія примѣнимы къ истиннымъ равновѣ-

сіямъ, которыя удовлетворяютъ данному выше опредѣленію и которыя возста-
новляются сами собой съ прекращеніемъ причины, вызывавшей нарушение рав-
новѣсія. Скорость, съ которою происходитъ возстановленіе равновѣсія, весьма
различна, да и вообще вблизи положенія равновѣсія она всегда мала. Такимъ
образомъ при чрезвычайномъ разнообразіи скоростей реакцій могутъ встрѣ-
титься случаи, когда состояніе процесса будетъ принято за ненамѣнное во вре-
мени не потому, чтобы оно представляло положеніе равновѣсія, а единственно
въ силу того, что скорость реакціи настолько мала, что измѣненіе ея усколь-
заетъ отъ наблюденія. Подобныя состоянія всегда могутъ быть отличены отъ
истиннаго равновѣсія на томъ основаніи, что ихъ нельзя воспроизвести въ ко-
нечное время, исходя изъ двухъ противоположныхъ сторонъ. Слѣдовательно,
они не возстановляются сами собой въ случаѣ нарушенія равновѣсія.

Механика даже различаетъ три случая равновѣсія: устойчивое, безразличное, не-
устойчивое. Приведенное выше опредѣленіе удовлетворяетъ только первому изъ нихъ. Не-
устойчивое равновѣсіе, это—математическая фикція, не имѣющая прототипа въ матеріаль-
номъ мірѣ, такъ какъ существованіе неустойчиваго равновѣсія предполагаетъ полное от-
сутствіе вѣншихъ воздѣйствій, а потому не можетъ быть осуществлено на опытѣ. Назы-
вать неустойчивымъ равновѣсіемъ такія состоянія, какъ явленіе переохлажденія и т. п.
(стр. 83), нѣтъ никакого основанія; такимъ путемъ создаются неправильныя представленія.
Неустойчивыми съ химической точки зрѣнія слѣдуетъ считать такія состоянія, которыя
сами по себѣ непостоянны и переходятъ въ другія безъ всякаго вѣншнаго воздѣйствія.
Наоборотъ, случай безразличнаго равновѣсія имѣетъ себѣ аналогію и въ химіи. Механика
называетъ систему безразличною по отношенію къ тѣмъ измѣненіямъ состоянія, которыя
не оказываютъ никакого вліянія на устойчивое равновѣсіе. При химическихъ равновѣсіяхъ
подобныя измѣненія служатъ количества вещества въ различныхъ гетерогенныхъ фа-
захъ (стр. 74). Простымъ примѣромъ служатъ равновѣсія между водою и паромъ, оно
совершенно не зависитъ отъ абсолютнаго и относительнаго количества обѣихъ фазъ, такъ
что по отношенію къ измѣненіямъ этихъ количествъ система находится въ безразличномъ
равновѣсіи.

Различные случаи химическаго равновѣсія могутъ быть раздѣлены на
нѣсколько порядковъ, въ зависимости отъ количества компонентовъ, заключаю-
щихся въ системѣ. Мы уже имѣли случай познакомиться съ равновѣсіемъ пер-
ваго порядка, въ которомъ участвуетъ всего лишь одинъ компонентъ; сюда от-
носятся измѣненія агрегатнаго состоянія; къ нимъ примыкаютъ аллотропиче-
скія и полиморфныя превращенія. Первые изъ этихъ равновѣсій называютъ
часто физическими, противопоставляя ихъ химическимъ равновѣсіямъ. Однако
подобное раздѣленіе совершенно поверхностно и не находитъ себѣ основанія въ
истинной природѣ вещей, такъ какъ законы химическаго равновѣсія въ тѣсномъ
смыслѣ слова покоятся совершенно на тѣхъ же принципахъ, какъ и такъ-называ-
емая физическія равновѣсія. Въ особенности взаимныя превращенія полиморф-
ныхъ веществъ управляются совершенно тѣми же законами, какъ и взаимныя
переходы различныхъ агрегатныхъ состояній, а между тѣмъ приходится ихъ от-
носить къ химическимъ превращеніямъ. Къ равновѣсіямъ перваго порядка от-
носятся еще и другіе случаи, какъ то: разложеніе азотноватаго ангидрида, N_2O_4 ,
на $2NO_2$, диссоціація йода, $I_2 = 2I$, и т. п.

Въ равновѣсіи второго порядка принимаютъ участіе два различныхъ ве-
щества или компонента; сюда принадлежатъ съ одной стороны растворы, а съ
другой—химическія равновѣсія въ собственномъ смыслѣ слова.

„Компонентами“ системы, находящейся въ равновѣсіи, могутъ быть и не
элементы. Обыкновенно компонентами называютъ тѣ вещества, съ помощью ко-
торыхъ можно получить всѣ фазы, участвующія въ равновѣсіи. Если всѣ фазы
подобной системы имѣютъ одинаковый элементарный составъ и могутъ пре-
вращаться другъ въ друга, то мы имѣемъ дѣло съ однимъ компонентомъ; если
всѣ фазы таковы, что ихъ составъ можетъ быть представленъ какъ сумма опре-
дѣленныхъ количествъ двухъ веществъ (безразлично въ чистомъ состояніи или
нѣтъ), то это равновѣсіе второго порядка, и т. д. Такъ, растворъ сѣрнокислаго

магнія въ водѣ рядомъ съ твердою солью и паромъ представляетъ равновѣсіе второго порядка, такъ какъ каждая фаза его можетъ быть выражена формулой: $xMgSO_4 + yH_2O$, гдѣ x и y могутъ имѣть любую величину (между прочимъ и 0).

Основаніемъ для другого рода классификацій равновѣсій служитъ законъ фазъ (Гиббсъ, 1874). Мы видѣли выше (73 стр.), что одно вещество, т.-е. равновѣсіе перваго порядка, при одной фазѣ даетъ возможность производить двоякаго рода независимыя измѣненія, и состояніе его опредѣлится только тогда, если мы придадимъ опредѣленное значеніе двумъ величинамъ, отъ которыхъ зависитъ это состояніе. Если къ первой фазѣ прибавить вторую (напримѣръ, паръ къ водѣ), то степень независимости системы убавится на единицу, такъ что независимой будетъ только одна величина, опредѣляющая состояніе системы. При появленіи третьей фазы система теряетъ всякую независимость (стр. 129).

При большемъ количествѣ компонентовъ число, выражающее независимость системы, растетъ съ числомъ компонентовъ и притомъ съ каждымъ компонентомъ на единицу. Если число компонентовъ обозначимъ черезъ B , а число фазъ въ данномъ равновѣсіи черезъ P , то степень независимости системы F выразится формулой: $F = B + 2 - P$.

Несмотря на кажущуюся простоту, формула эта находитъ себѣ широкое примененіе и позволяетъ сдѣлать цѣлый рядъ выводовъ самаго разнообразнаго характера, правда, чисто качественного свойства. Такъ, напримѣръ, съ помощью этой формулы удается рѣшить возбуждавшій раньше много споровъ вопросъ о томъ, оказываетъ ли давленіе вліяніе на растворимость веществъ. Разсмотримъ систему, состоящую изъ твердаго вещества и раствора, находящагося въ равновѣсіи съ нимъ подъ какии-нибудь давленіемъ. Здѣсь число компонентовъ равно двумъ, такъ же какъ и число фазъ, поэтому, согласно формулѣ, степень независимости системы будетъ равна двумъ. Выбравъ подходящимъ образомъ температуру, мы получимъ на единицу независимость системы; остается еще одна независимость, и потому составъ раствора можетъ мѣняться съ давленіемъ, что и оправдывается на опытѣ.

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ.

Равновѣсіе перваго порядка.

Разсматривая аномальныя плотности пара, мы уже упоминали (стр. 54) что въ нѣкоторыхъ случаяхъ газы при измѣненіи давленія и температуры мѣняютъ свои свойства, не измѣняя при этомъ общаго химическаго состава. Примѣромъ можетъ служить двуокись азота, которая превращается при этомъ согласно формулѣ $N_2O_4 = 2NO_2$. Первымъ основаніемъ къ установленію этой формулы послужила измѣнчивость нормальнаго или молекулярнаго вѣса, какъ это было выяснено при измѣреніи плотности пара. Съ этими измѣненіями связаны и измѣненія другихъ свойствъ газовъ. Такъ, пары двуокиси въ состояніи, выражаемомъ первой формулой, обнаруживаютъ лишь слабую окраску; окраска эта дѣлается тѣмъ темнѣе, чѣмъ больше составъ газа приближается къ формулѣ NO_2 .

На этомъ измѣненіи цвѣта можно было бы создать опредѣленіе отношенія между обѣими составными частями газа; нужно было бы сдѣлать только весьма правдоподобное допущеніе, что окраска смѣси складывается аддитивно изъ окраски составныхъ частей. Однако болѣе надежное средство мы имѣемъ въ измѣреніи плотности.

Если опредѣлимъ величину константы R изъ газоваго уравненія $pv = RT$, для одной граммъ-молекулы N_2O_4 , т.-е. для 92 граммовъ этого вещества, то въ зависимости отъ температуры и давленія получимъ для константы величины между нормальнымъ ея значеніемъ и удвоеніемъ, что вполне отвѣчаетъ приведенной выше формулѣ разложенія газа. Если назовемъ черезъ x неразложившуюся часть N_2O_4 , то величина константы, — назовемъ ее черезъ r , — соответствующая данному составу смѣси, выразится формулой: $xR + 2(1-x)R$, откуда

$r = R(2 - x)$, а $x = 2 - \frac{r}{R}$. Такимъ образомъ, опредѣливъ величину $r = \frac{pv}{T}$ для 92 граммовъ разложившейся отчасти смѣси, мы найдемъ тотчасъ степень разложения x . Далѣе, такъ какъ величины r и R обратно пропорціональны плотности d разложившейся отчасти смѣси и плотности D неразложившагося вещества N_2O_4 , то отношение $\frac{r}{R}$ можно замѣнить черезъ $\frac{D}{d}$ и такимъ образомъ получается уравненіе: $x = 2 - \frac{D}{d}$.

Опытъ показываетъ, что плотность d тѣмъ меньше, чѣмъ незначительнѣе давленіе; слѣдовательно, разложение увеличивается съ уменьшеніемъ давленія. Законъ, выражающій вліяніе давленія, можетъ быть выведенъ и теоретически.

Непосредственное примѣненіе закона дѣйствія массъ къ нашему случаю привело бы къ слѣдующему уравненію. Положимъ, что воедѣйствіе каждой формы двуокиси пропорціонально концентраціи. Въ такомъ случаѣ получается уравненіе $a = kb$, гдѣ a —концентрація N_2O_4 , b —концентрація NO_2 ; k —коэффициентъ, который можетъ зависѣть отъ температуры. Однако уравненіе это противорѣчитъ опыту; оно приводитъ къ выводу, что отношеніе обѣихъ концентрацій не зависитъ отъ абсолютной ихъ величины, между тѣмъ какъ опытъ показываетъ, что при уменьшеніи концентраціи (давленія) отношеніе измѣняется въ пользу преобладанія формы NO_2 .

И вообще легко видѣть, что давленіе должно оказывать вліяніе на степень разложенія, такъ какъ послѣднее оказываетъ въ свою очередь вліяніе на давленіе, увеличивая его въ томъ случаѣ, когда количество NO_2 возрастаетъ на счетъ N_2O_4 . Такимъ образомъ при составленіи уравненія необходимо принять въ расчетъ измѣненіе объема, происходящее при разложеніи. Сдѣлать это такъ, чтобы не приходило въ противорѣчіе съ основными положеніями и не вводить новыхъ коэффициентовъ, единственно возможно, введя въ уравненіе соответственныя степени концентраціи. И дѣйствительно уравненіе

$$[a = kb^2]$$

представляетъ истинное отношеніе двуокиси азота при переменнѣй концентрации (давленія) и при постоянной температурѣ. Уравненіе это много разъ проверено на опытѣ и оказалось въ полномъ согласіи съ экспериментальными данными.

Вообще, если молекула газа распадается на n молекулъ другого газа, то уравненіе равновѣсія при постоянной температурѣ, т. е. изотерма равновѣсія, выразится формулой $a = kb^n$, гдѣ a и b —соответственныя концентраціи обѣихъ газовъ.

Формула $a = kb^n$ показываетъ, что концентрація оказываетъ вліяніе на равновѣсіе только въ томъ случаѣ, когда n отлнчно отъ единицы. При $n = 1$ обѣ концентрации взаимно пропорціональны, и степень разложенія не измѣняется, если подвергать газъ дѣйствию переменнаго давленія, такъ какъ при этомъ обѣ концентрации измѣняются въ одинаковомъ отношеніи. Далѣе уравненіе показываетъ, что измѣненіе концентраціи b оказываетъ на равновѣсіе большее вліяніе, чѣмъ измѣненіе a ; для случая двуокиси азота, гдѣ $n = 2$, удвоеніе b должно сопровождаться учетвереніемъ a , въ противномъ случаѣ равновѣсіе нарушается. Отсюда слѣдуетъ, что при увеличеніи давленія разложение должно уменьшаться; иными словами, въ этомъ случаѣ появляется процессъ, который мѣшаетъ возрастанію давленія.

Приведенная формула можетъ быть строго доказана на основаніи слѣдующаго опредѣленія состоянія равновѣсія. Равновѣсіемъ называется такое состояніе системы, когда безконечно малое отклоненіе отъ него производитъ въ суммѣ работу равную 0. Но работа, совершаемая газомъ при постоянной температурѣ при расширеніи его отъ объема v_1 до объема v_2 , равняется $R \ln(v_2/v_1)$ (стр. 65); при постоянной температурѣ $\frac{v_2}{v_1} = \frac{p_1}{p_2}$, а ко-

тому $RT \ln \frac{p_2}{p_1} = RT \ln \frac{p_1}{p_2}$ или $RT (\ln p_1 - \ln p_2)$. Для бесконечно малого изменения давления p работа выразится через $(dRT \ln p)$ или $RT d \ln p$.

Если мы теперь произведем нарушение равновесия в нашем примере, то при разложении одной молекулы исходного вещества A образуется 2 или вообще n молекул продукта B . Произведенными при этом работы $nRT d \ln p_B$ и $-RT d \ln p_A$, а сумма их по приведенному выше принципу должна быть равна 0. Таким образом мы имеем уравнение: $nRT d \ln p_B - RT d \ln p_A = 0$ или $n d \ln p_B - d \ln p_A = 0$, откуда $d(n \ln p_B) - d \ln p_A = 0$ или $d \ln p_B^n = d \ln p_A$. Таким образом одновременные изменения логарифмов p_B^n и p_A должны быть одинаковы, но это может быть только в том случае, когда сами числа эти находятся в постоянном отношении, так как тогда логарифмы их разнятся между собою на постоянную величину, а потому одновременные изменения их одинаковы. Если это постоянное отношение назовем через r , то получим:

$$p_A = r p_B^n$$

Но концентрация обоих газов пропорциональна их парциальным давлениям p_B^n и p_A : $p_A = ha$ и $p_B = hb$, где h фактор пропорциональности. Приняв во внимание эти уравнения и положив $rh^{n-1} = k$, получим:

$$a = kb^n$$

Насчет влияния температуры на равновесие можно сказать, что в силу общего закона равновесия (стр. 228) повышение температуры вызывает появление процесса, который противодействует повышению. Это означает, что равновесие изменяется в том смысле, что наступающая реакция сопряжена с поглощением тепла. В двуокиси азота таким свойством обладает распадение на более простые части, и потому с повышением температуры распадение это должно увеличиваться. Опыт вполне подтверждает это заключение.

Весьма наглядно это можно показать следующим образом. Газообразную двуокись закисавают в стеклянную трубку. Содержимое трубки при обыкновенной температуре окрашено довольно слабо, при нагревании же пары быстро темнеют и при охлаждении снова принимают прежнюю окраску. Для сравнения служит контрольная трубка, наполненная таким же образом.

Влияние температуры на равновесие может быть выражено формулой, которая может быть получена тем же путем, какой мы применяли (стр. 92) при выводѣ формулы для упругости паровъ. Выводъ этотъ поконитъ на слѣдующемъ законѣ: въ обратимомъ процессѣ, происходящемъ между двумя уровнями температуры, отношение теплоты, превращающейся въ работу, къ общему количеству теплоты, приведенной въ движеніе, равно отношению разницы температуръ къ абсолютной температурѣ источника теплоты. Полученная отсюда формула имѣетъ форму:

$$\frac{d \ln r}{dT} = \frac{L}{RT^2}$$

Работа, затрачиваемая при превращении одной граммъ-молекулы газа въ n молекулъ другого газа, равна $RT (\ln p_A - \ln p_A') - nRT (\ln p_B - \ln p_B')$, такъ какъ при этомъ исчезаетъ одна молекула, а n новыхъ появляется; новые парциальные давления отмѣчимъ штрихомъ. Измѣненіе этой работы выражается формулой $RT d \ln (p_A / p_B^n)$, а уравненіе, выражающее измѣненіе работы съ температурой на величину работы, получаемой въ обратимомъ процессѣ при измѣненіи температуры отъ T до $T + dT$, приметъ видъ:

$$\frac{RT d \ln (p_A / p_B^n)}{L} = \frac{dT}{T}$$

гдѣ L —теплота, поглощаемая при превращении одной граммъ-молекулы газа. Но отношение $\frac{p_A}{p_B^n}$ и есть указанная выше константа равновесія, а потому уравненію можно придать болѣе простой видъ:

$$dnr/dT = L_j RT^2.$$

Уравнение это (Фант' Гоффъ, 1885) по формѣ своей совпадаетъ съ уравненіемъ, выведеннымъ для измѣненія упругости пара съ температурой (стр. 93); только въ лѣвой части уравненія подъ знакомъ логарисма вмѣсто давленія здѣсь стоитъ частное парціальныхъ давленій (или ихъ степеней). Ниже будетъ доказано, что формула эта удовлетворяетъ и всѣмъ прочимъ случаямъ равновѣсія, причѣмъ всегда подъ знакомъ логарисма стоитъ константа равновѣсія, выраженная черезъ давленіе.

Если дано измѣненіе константы γ , т. е. состоянія равновѣсія съ температурой, то приведенная формула позволяетъ вычислить теплоту реакціи L и наоборотъ. Она была провѣрена на опытѣ, правда, въ сравнительно узкихъ предѣлахъ, и оказалась полезной при вычисленіи тепловыхъ эффектовъ реакцій, недоступныхъ непосредственному измѣренію. Такъ, напримеръ, этимъ путемъ удалось вычислить, что распаденіе іода $J_2 = 2J$ при очень высокой температурѣ (стр. 55) сопровождается поглощеніемъ тепла въ количествѣ 119J (Больцманъ, 1884).

Тѣ же состоянія равновѣсія, которыя наблюдаются въ смѣси взаимно превращающихся газовъ, могутъ быть и въ жидкостяхъ, способныхъ превращаться другъ въ друга. Такъ, нѣтъ никакого сомнѣнія, что жидкая двуокись азота представляетъ смѣсь обѣихъ формъ ея, правда, съ преобладающимъ количествомъ N_2O_4 ; отношеніе ихъ измѣняется съ повышеніемъ температуры въ пользу простѣйшаго по составу соединенія NO_2 . Однако здѣсь отъ законовъ, найденныхъ нами для равновѣсія газовъ, остается въ силѣ только общая часть, опредѣляющая лишь направленіе, въ которомъ измѣняется равновѣсіе при измѣненіи внѣшнихъ условий: возрастаніе давленія всегда вызываетъ реакцію, сопряженную съ уменьшеніемъ объема, точно такъ же при возрастаніи температуры появляется реакція, поглощающая тепло. Количественные же законы, которые были выведены съ помощью вычисленія работы, совершаемой газомъ, не находятъ себѣ примѣненія въ тѣхъ случаяхъ, для которыхъ газовые законы недействительны. Для разведенныхъ растворовъ газовые законы находятъ себѣ примѣненіе при замѣнѣ газоваго давленія осмотическимъ (стр. 88); наоборотъ, для концентрированныхъ растворовъ въ настоящее время нельзя найти общее выраженіе работы, къ этому случаю формула оказывается непримѣнимой.

Дальнѣйшіе случаи перваго порядка мы встрѣчаемъ при наличности нѣсколькихъ фазъ. Существенныя черты этихъ случаевъ равновѣсія были указаны раньше въ главахъ объ измѣненіи агрегатнаго состоянія (стр. 71 и 128); здѣсь слѣдуетъ только добавить, что выведенныя тамъ соотношенія совершенно не зависятъ отъ того, подвергаются ли взятыя вещества изомернымъ превращеніямъ, или нѣтъ. Все различіе заключается въ томъ, что при химическихъ превращеніяхъ равновѣсіе въ большинствѣ случаевъ устанавливается медленно, тѣмъ въ случаяхъ, не сопровождающихся превращеніемъ.

Такъ, напримеръ, двуокись азота имѣетъ опредѣленную упругость пара, зависящую только отъ температуры, независимо отъ того, что въ обѣихъ состояніяхъ, въ жидкомъ и парообразномъ, вовсе не заключается однородное въ химическомъ смыслѣ вещество. Точно такъ же между твердой циануровой кислотой $C_2N_2O_3H_4$ и образующимися изъ нея при нагреванія парами циановой $CNOH$ устанавливается равновѣсіе, зависящее только отъ температуры, хотя испареніе сопровождается химическимъ превращеніемъ. То же можно сказать о газообразномъ цѣлѣ и его полимерѣ твердомъ парацѣлѣ.

О равновѣсіи, состоящемъ изъ твердаго и жидкаго состоянія, можно сдѣлать тѣ же замѣчанія. Твердое тѣло и продуктъ его плавленія подчиняются всѣмъ законамъ, выведеннымъ для случая простого плавленія (стр. 128), независимо отъ химическаго различія обѣихъ фазъ, лишь бы только обѣ были одинаковы по составу. При этомъ вовсе не требуется, чтобы какая-нибудь изъ фазъ представляла химическій видъ. Криогидраты, какъ мы увидимъ ниже, и въ твердомъ, и въ жидкомъ состояніи представляютъ смѣсь произвольно большого количества компонентовъ и все-таки точно слѣдуютъ законамъ плавленія, такъ какъ удовлетворяютъ условію, согласно которому обѣ фазы, твердая и жидкая, должны

имѣть одинаковый составъ и должны превращаться другъ въ друга. Съ этой точки зрѣнія всевозможные случаи равновѣсія перваго порядка могутъ быть подчинены этому закону.

Въ заключеніе необходимо сдѣлать важное замѣчаніе: ни въ одной системѣ не можетъ быть болѣе одной газообразной фазы, такъ какъ все газы смѣшиваются между собою во всеѣхъ пропорціяхъ. Жидкія фазы, судя по имѣющимся опытнымъ даннымъ, могутъ встрѣчаться максимумъ въ такомъ числѣ, сколько имѣется компонентовъ; поэтому равновѣсіе перваго порядка извѣстно только съ одной жидкой фазой. Жидкости и газы могутъ быть безразлично химическими видами или смѣсями. Твердыя тѣла могутъ участвовать въ равновѣсіи въ произвольномъ числѣ; въ огромномъ большинствѣ случаевъ твердая фаза представляетъ собою отдѣльный химическій индивидъ. Правда, возможны и даже извѣстны твердые растворы; но встрѣчаются они довольно рѣдко, и мы пока не будемъ говорить о нихъ.

При всеѣхъ равновѣсіяхъ со многими фазами появленіе новой фазы, способной существовать въ данныхъ условіяхъ рядомъ съ прочими, вовсе необязательно. Мало того, нарушеніе фазами границъ (стр. 82), повидимому, является своеобразною особенностью многофазной системы. Судя по имѣющимся опытнымъ фактамъ, ко всеѣмъ подобнымъ случаямъ можно примѣнить понятіе: устойчивый, полустойчивый и неустойчивый, не ограничиваясь ихъ примѣненіемъ къ равновѣсію между жидкостью и паромъ. Впрочемъ легкость воспроизведенія на опытѣ явленій „нарушенія границъ“ вообще различна, равно какъ и область полустойчиваго состоянія.

Когда система выходитъ изъ полустойчивой области и сама собою является новая фаза, то тутъ можно подмѣтить слѣдующую замѣчательную закономерность: обыкновенно появляется не наиболѣе устойчивая въ данныхъ условіяхъ фаза, а, напротивъ того, наименѣе устойчивая, т. е. та фаза, которая по устойчивости своей ближе всего подходитъ къ превращающейся формѣ. Закономерность эта представляетъ широко распространенное явленіе. Примѣромъ можетъ служить сѣра; она выдѣляется изъ парообразнаго состоянія всегда въ видѣ капелекъ, хотя бы при температурѣ много ниже точки плавленія. Одная ртуть сдѣлаетъ изъ парообразнаго состоянія всегда въ наименѣе постоянной желтой формѣ, хотя температура превращенія ея лежитъ около 140° , и т. д. Здѣсь дѣло идетъ объ явленіи вполнѣ общаго характера, которое не ограничивается равновѣсіемъ перваго порядка, но неизмѣнно обнаруживается при всеѣхъ измѣненіяхъ состоянія физическаго или химическаго свойства.

ГЛАВА ПЯТАЯ.

Химическое равновѣсіе втораго порядка.

Растворы.

Давая опредѣленіе равновѣсія перваго порядка (стр. 230), мы тѣмъ самымъ опредѣлили равновѣсіе втораго порядка, какъ такую систему, въ которой все фазы по составу своему выражаются суммой двухъ компонентовъ; компоненты эти могутъ быть химически простыми или сложными тѣлами; отсюда слѣдуетъ, что порядокъ данной системы зависитъ отъ характера превращеній и отъ тѣхъ условій существованія ихъ, которыя принимаются во вниманіе въ данномъ случаѣ. Такъ, напримѣръ, при температурахъ, не превосходящихъ сотни—другой градусовъ, возможные превращенія воды относятся къ первому порядку но какъ только мы достигнемъ области, въ которой распаденіе воды на кислородъ и водородъ поддается измѣренію, равновѣсіе становится втораго порядка, такъ какъ теперь фазы могутъ быть представлены только какъ суммы независимыхъ количествъ компонентовъ—кислорода и водорода.

Важнѣйшую группу явленій въ равновѣсіяхъ второго порядка представляютъ смѣси двухъ компоненто́въ, образующихъ однородную (homogene) фазу, непрерывно переменнаго состава. Подобныя смѣси изъ двухъ или болѣе компоненто́въ мы будемъ называть растворами и рассмотримъ сперва ихъ свойство въ отдѣльности. Отношенія, приведенныя на страницахъ 140 и сл., составляютъ лишь небольшую, правда, очень важную, часть теоріи растворовъ, которая была изложена нами раньше по причинамъ чисто внѣшняго характера.

Сообразно тремъ агрегатнымъ состояніямъ слѣдуетъ различать газообразные, жидкіе и твердые растворы.

А. Раствореніе въ газахъ.

Газы образуютъ между собою растворы во всякихъ условіяхъ, такъ какъ они смѣшиваются во всѣхъ пропорціяхъ, если только не подвергаются при этомъ химическому дѣйствию. Свойства подобной смѣси могутъ быть представлены соответственнымъ образомъ составленной суммой свойствъ компоненто́въ иными словами, свойства эти носятъ аддитивный характеръ. Этотъ важный законъ, открытіемъ котораго мы обязаны Дальтону (1805), даетъ возможность отвѣтить на всѣ интересующіе насъ вопросы.

Законъ этотъ можетъ быть выраженъ въ такой болѣе наглядной формѣ: въ смѣси газовъ каждый отдѣльный компонентъ проявляетъ свои свойства такъ, какъ если бы онъ былъ въ отдѣльности.

Чаще всего приходится примѣнять этотъ законъ въ отношеніи къ давленію. Всякій процессъ, зависящій отъ давленія газа, протекаетъ въ газовой смѣси такимъ образомъ, какъ если бы каждый газобразный компонентъ одинъ занималъ весь данный объемъ подъ соответственнымъ давленіемъ. Это давленіе называютъ парціальнымъ давленіемъ даннаго компонента. Его-то мы и принимали въ расчетъ въ рассмотрѣнныхъ выше случаяхъ (напр., при выводѣ формуль химическаго равновѣсія, стр. 232).

Примѣненіе этого закона предполагаетъ, что газы равномерно распределены въ смѣси. Состояніе это устанавливается само собою, если компоненты смѣси находятся въ сообщеніи между собою достаточно долгое время; только въ этомъ состояніи смѣсь можетъ участвовать въ равновѣсіи. Подобно тому, какъ газъ можетъ находиться въ покоѣ въ данномъ объемѣ только тогда, когда давленіе его вездѣ одинаково, такъ точно газовая смѣсь находится въ покоѣ, когда всѣ парціальныя давленія будутъ повсюду распределены равномерно.

Законъ Дальтона примѣнимъ въ тѣхъ же предѣлахъ, какъ и вообще газовые законы. Уклоненія отъ него появляются въ состояніяхъ большей плотности газа, когда газовые законы не въ состояніи болѣе представить истинный характеръ явленій.

О растворахъ жидкихъ и твердыхъ тѣлъ въ газахъ сказать почти что нечего. Если летучую жидкость помѣстить въ атмосферу газа, она испаряется, какъ если бы была помѣщена въ безвоздушномъ пространствѣ, такъ какъ по закону Дальтона упругость пара жидкости не можетъ зависетьъ отъ присутствія или отсутствія какого-нибудь посторонняго газа. Однако и здѣсь надо имѣть въ виду, что законъ Дальтона имѣетъ свои границы и что при значительныхъ давленіяхъ начинаются уклоненія отъ него.

Другой причиной уклоненій служитъ то обстоятельство, что газы растворяются въ жидкостяхъ, понижая, согласно общему закону (стр. 148), упругость ея пара. Явленіе это обнаруживается только въ легко растворимыхъ газахъ и во многихъ случаяхъ почти незамѣтно.

Совершенно то же можно сказать и о раствореніи твердаго тѣла въ газѣ. И здѣсь о растворѣ можно говорить лишь тогда, если твердое тѣло летуче; упругость пара его въ атмосферѣ какого-нибудь газа такая же, какъ, и въ пу-

ототъ. Такъ какъ газы неразстворимы въ твердыхъ тѣлахъ, то отношенія здѣсь еще проще, чѣмъ въ жидкостяхъ, потому что здѣсь устранены причины, вызывающія указанное выше отклоненіе. При очень сильныхъ давленіяхъ твердыя вещества растворяются въ газахъ болѣе, чѣмъ въ пустотѣ; это происходитъ отъ того, что газъ тогда дѣйствуетъ подобно жидкому растворителю, а также отъ того, что упругость твердаго (и жидкаго) вещества увеличивается отъ сильнаго давленія. Это послѣднее явленіе легко понять, если представить себѣ, что отъ сжатія вещество дѣлается плотнѣе и что тогда для равновѣсія требуются болѣе плотныя пары.

В. Растворы газовъ въ жидкостяхъ.

Гораздо разнообразнѣе отношенія въ жидкихъ растворахъ. Законы растворенныхъ веществъ въ разведенныхъ растворахъ, изложены были раньше (стр. 140); здѣсь мы рассмотримъ явленія равновѣсія, наблюдаемыя при образованіи растворовъ.

Жидкіе растворы могутъ быть получены раствореніемъ въ жидкости газовъ, жидкостей или твердыхъ тѣлъ, и потому мы рассмотримъ отдѣльно законы, относящіеся къ этимъ тремъ случаямъ.

Равновѣсіе между газомъ и жидкостью опредѣляется закономъ Генри, по которому количество газа, раствореннаго въ жидкости, пропорціонально давленію и кромѣ того измѣняется съ температурой. Дальтонъ (1805) расширилъ этотъ законъ, указавъ, что его можно примѣнить къ любой смѣси газовъ, принявъ во вниманіе вмѣсто давленія парціальное давленіе.

Такъ какъ объемъ газа обратно пропорціоналенъ давленію, то законъ Генри можно выразить еще и въ такой формѣ: объемъ газа, поглощаемый даннымъ количествомъ жидкости, не зависитъ отъ давленія.

Если количество газа, заключающагося въ единицѣ объема (какъ въ жидкости, такъ и надъ жидкостью), станемъ называть концентраціей его, то законъ этотъ можно выразить также въ слѣдующей формѣ: въ данныхъ условіяхъ концентрація газа надъ жидкостью и концентрація газа въ жидкости находятся въ постоянномъ отношеніи, не зависящемъ отъ измѣненія давленія. Это отношеніе мы станемъ называть коэффициентомъ растворимости или просто растворимостью газа.

Въ близкомъ отношеніи къ этой величинѣ стоитъ коэффициентъ поглощенія (абсорпціи), введенный Бунзеномъ (1835). Коэффициентомъ абсорпціи называется объемъ газа, приведенный къ 0° и 76 ст. давленія, поглощаемый при такомъ же давленіи однимъ кубическимъ сантиметромъ жидкости. Онъ отличается отъ растворимости, опредѣленіе которой дано выше, только тѣмъ, что объемъ газа приведенъ къ нулю, т. е. раздѣленъ на $1 + 0,00367t$. Мы считаемъ болѣе целесообразнымъ опредѣлять объемъ газа при той же температурѣ, для которой опредѣляется растворимость его; однако коэффициентъ поглощенія Бунзена пользуется всеобщимъ признаніемъ и потому долженъ быть также упомянутъ здѣсь.

Вычисленіе коэффициента поглощенія производится по Бунзену слѣдующимъ образомъ. Если объемъ жидкости V растворяетъ v объемовъ газа при температурѣ t и давленіи p , то объемъ газа прежде всего приводится къ нормальнымъ условіямъ умноженіемъ его на $\frac{p}{76(1 + \alpha t)}$; затѣмъ вычисляется умноженіемъ на $\frac{76}{p}$ количество газа, которое растворялось бы по закону Генри при нормальномъ давленіи; въ заключеніе опредѣляется количество газа, заключенное въ единицѣ объема жидкости, для чего дѣлать полученную раньше величину на объемъ жидкости v . Такимъ образомъ получаютъ, что коэффициентъ абсорпціи $\beta = \frac{V}{v} \cdot \frac{p}{76(1 + \alpha t)} \cdot \frac{76}{p} = \frac{V}{v(1 + \alpha t)}$.

Растворимость, опредѣленіе которой дано выше, $\lambda = \frac{V}{v}$.

Буазенъ и его ученики опредѣляли коэффициенты поглощенія нѣлаго ряда газовъ въ водѣ, а также въ спирту при температурахъ между 0° и 20°. Числа въ большинствѣ случаевъ невелики и для постоянныхъ газовъ азота, водорода, кислорода, окиси углерода, метана колеблются между 0,02 и 0,05. Для легко сжимаемыхъ газовъ, какъ-то: углекислота, закись азота, сѣроводородъ, коэффициенты колеблются между 1 и 4 для воды, а для алкоголя получаются числа, большія отъ двухъ до восьми разъ; оба ряда чиселъ непропорціональны между собою.

Съ повышеніемъ температуры въ большинствѣ случаевъ растворимость понижается. Зависитъ это отъ того, что при раствореніи газовъ выдѣляется обыкновенно болѣе или менѣе значительное количество тепла.

Точность приведенныхъ выше законовъ такая же, какъ и точность газовыхъ законовъ; вообще они представляютъ предѣльные случаи, въ которыхъ истинныя отношенія приближаются болѣе или менѣе и притомъ, вообще говоря, тѣмъ болѣе, чѣмъ меньше растворимость и давленіе. Однако даже для такого легко растворимаго газа, какъ углекислота, законъ Генри справедливъ до 4-хъ атмосферъ давленія съ точностью до одного процента.

Для газовъ, которые растворяются въ жидкости въ количествѣ нѣсколькихъ сотъ объемовъ, законъ Генри обыкновенно непримѣнимъ. Въ подобныхъ случаяхъ причина сильной растворимости обыкновенно зависитъ отъ химическаго процесса между раствореннымъ газомъ и растворителемъ, такъ что растворенный газъ отчасти подвергается химическому измѣненію, и потому въ равновѣсіи принимается въ счетъ только неизмѣнившаяся часть его (въ большинствѣ случаевъ неизвѣстная). Въ подобныхъ случаяхъ поглощенное количество газа обыкновенно возрастаетъ медленнѣе давленія. Иногда при низкихъ температурахъ замѣчаются отклоненія, которыя исчезаютъ съ повышеніемъ температуры, когда растворимость дѣлается меньше. Такъ, сѣрнистый ангидридъ выше 40° подчиняется закону Генри и уклоняется отъ него ниже этой температуры; амміакъ растворяется въ водѣ по закону Генри, только начиная со 100°.

Если вмѣсто чистой воды для абсорбціи газа брать растворы различныхъ веществъ, то растворимость оказывается обыкновенно пониженной. Поэтому-то растворенный въ жидкости газъ выдѣляется при раствореніи въ ней твердаго вещества. Иногда, напр., въ изученномъ Раулемъ случаѣ (1874), который насыщала растворы вѣдлага кали и натра амміакомъ, замѣчается, что убыль растворимости пропорціональна содержанию твердаго вещества. Къ подобному же результату пришелъ проф. Свѣченъ (1875), изучая отношенія различныхъ соляныхъ растворовъ къ углекислотѣ; однако въ этомъ случаѣ на ряду съ растворимостью существуетъ химическій процессъ между углекислотою и раствореною солью, что въ значительной степени усложняетъ явленіе. Въ простѣйшихъ случаяхъ количество раствореннаго газа сложилось изъ двухъ частей: одна была пропорціональна количеству соли и не зависѣла отъ давленія (химически связанная часть); другая была пропорціональна давленію и представляла собственно растворенную часть. Однако въ нѣкоторыхъ случаяхъ первая часть также зависѣла отъ давленія, хотя измѣнялась непропорціонально давленію, а нѣсколько менѣе; здѣсь также совершался химическій процессъ, однако онъ былъ нестойкій и измѣнялся съ давленіемъ.

Въ растворахъ газовъ въ жидкостяхъ особенно легко обнаруживается явленіе пересыщенія, можно даже сказать легче, чѣмъ въ какомъ-либо другомъ случаѣ. Обнаруживается оно въ томъ, что растворъ, насыщенный при какомъ-нибудь давленіи, при пониженіи этого давленія не выдѣляетъ газа, а остается однороднымъ. Только когда пересыщеніе достигаетъ очень значительной величины, оно можетъ прекратиться само собой.

Если растворъ насыщенъ при какомъ-нибудь опредѣленномъ давленіи, то при пониженіи давленія избытокъ газа не выдѣляется тотчасъ же изъ раствора. Обыкновенно растворы газовъ очень легко остаются въ состояніи пересыщенія. Избытокъ выдѣляется только тогда, если привести жидкость въ возможно широкое соприкосновеніе съ газомъ, находящимся подъ меньшимъ давленіемъ; еще лучше помѣстить растворъ въ атмосферу посторонняго газа, въ которомъ парціальное давленіе раствореннаго газа равно 0. Особенно дѣятельными въ этомъ отношеніи оказываются пористые порошки, заключающіе много воздуха, а также сильное встряхиваніе, распределяющее въ жидкости массу газовыхъ пузырьковъ; наконецъ, кипяченіе растворителя, при которомъ роль посторонняго газа

выполняют пузырьки пара. Наоборотъ, особенно долго сохраняются пересыщенными растворы газовъ въ тщательно вычищенныхъ (сѣрной кислотой, ѣдкой щелочью и т. п.) стеклянныхъ сосудахъ.

Каждый пузырекъ газа того ли самого или другого дѣйствуетъ какъ затравка или зародышъ (стр. 130), способствуя образованію новой фазы. Однако это дѣйствіе зародыша опять-таки приурочено къ мѣсту соприкосновенія его съ жидкостью; какъ скоро пузырекъ улетѣлъ, жидкость перестаетъ выдѣлять газъ, продолжая оставаться пересыщенной.

Въ этомъ устраненіи затравки, происходящемъ безъ посторонняго содѣйствія, заключается одна изъ важнѣйшихъ причинъ, объясняющихъ постоянство пересыщенного раствора газа. Твердая затравка, попавшая въ переохлажденную жидкость, остается въ ней, и кристаллизація прекратится только съ окончательнымъ устраненіемъ переохлажденія; наоборотъ, пересыщенный растворъ газа самъ собою выбрасываетъ наружу попавшаго въ него зародыша и продолжаетъ оставаться пересыщеннымъ.

Особенно удобно наблюдать подобное явленіе въ минеральныхъ водахъ, употребляемыхъ для питья (содовая и сельтерканая вода), насыщенныхъ угольной кислотой обыкновенно при 4-хъ атмосферахъ. Когда выдѣлится первая струя газа, послѣ називанія воды въ стаканъ, начинаютъ выдѣляться мелкіе пузырьки газа въ тѣхъ мѣстахъ, гдѣ на стаканѣ наклеены царапины, въ которыхъ задерживается немного воздуха. Если предвзятельно тщательно смочить стаканъ, то жидкость остается въ покое. Вскрое тѣло, удерживающее на своей поверхности газы, следовательно въ особенности пористыя вещества, снова вызываетъ выдѣленіе газа. Если опустить въ жидкость чистый капилляръ, запаянный сверху и наполненный воздухомъ, то пузырьки выдѣлится только на границѣ между воздухомъ и растворомъ, показывая, что только тамъ происходитъ ихъ образованіе.

Изъ свойствъ поверхностей энергіи (стр. 109) можно непосредственно вывести заключение, что въ отсутствіи газовыхъ пузырьковъ должно имѣть мѣсто явленіе пересыщенія. Поверхностное натяженіе стремится уменьшить поверхность всякой жидкости, а потому внутри шарообразнаго пузырька газа давленіе должно быть больше того, какое соответствуетъ въ данныхъ условіяхъ плоской поверхности. Капиллярная теорія даетъ

въ этомъ случаѣ для давленія формулу: $p = \frac{2\gamma}{r}$, гдѣ p —давленіе, γ —поверхностное натяженіе, а r —радіусъ шара. Такимъ образомъ газовый пузырекъ, возникающій самъ собою, долженъ образоваться подѣ гораздо большимъ давленіемъ сравнительно съ тѣмъ, какое соответствуетъ насыщенію въ данныхъ условіяхъ.

Изъ сказаннаго, казалось, слѣдуетъ, что пузырекъ газа вообще не можетъ образоваться самъ собою въ жидкости. Можно сказать, что въ первый моментъ пузырекъ безконечно малъ, а потому, согласно формулѣ, давленіе должно быть безконечно велико. Однако въ дѣйствительности часто наблюдается произвольное образованіе пузырьковъ; это показываетъ, что при безконечно малыхъ размѣрахъ жидкость обладаетъ иными свойствами, чѣмъ въ конечныхъ количествахъ. Къ подобному же заключенію мы пришли раньше, на основаніи другихъ соображеній (стр. 111). Если обычныя свойства жидкостей ограничить предѣломъ въ 10^{-8} ст., то давленіе для газоваго пузырька съ такимъ радіусомъ, согласно вычисленію, окажется равнымъ 15000 атмосферъ (въ водѣ, при комнатной температурѣ). Однако, чтобы вызвать самопроизвольное выдѣленіе пузырьковъ газа, повидному, требуется гораздо меньшая степень пересыщенія.

Все сказанное о пересыщенныхъ газовыхъ растворахъ можетъ быть применено къ пересыщеннымъ растворамъ твердыхъ и жидкихъ веществъ такъ какъ, благодаря дѣйствию поверхностной энергіи вещество должно растворяться тѣмъ болѣе, чѣмъ меньше оно растворго. Къ этому заключенію можно придти на основаніи аналогіи, принявъ во вниманіе повышенную уязвимость пара въ мелкихъ капляхъ (стр. 112); тотъ же выводъ можно сдѣлать на основаніи того, что работа при раствореніи неоднороднаго вещества тѣмъ меньше, чѣмъ больше энергіи было помощено при образованіи общей поверхности съ растворителемъ.

Здѣсь не мѣшаетъ добавить еще одно общее замѣчаніе, которое имѣетъ отношеніе ко всемъ многофазнымъ системамъ. Къ нимъ применимъ слѣдующій законъ: всѣ фазы, находящіяся между собою въ данномъ равновѣсіи, могутъ замѣщать другъ-друга при всякомъ другомъ равновѣсіи, въ которомъ участвуетъ общій этимъ фазамъ компонентъ. Здѣсь мы имѣемъ дѣло съ общимъ свойствомъ напряженія химической энергіи (стр. 187), т.-е. химическаго потенциала. Подобно тому, какъ два тѣла, имѣющія температуру или электрическій потенциалъ одинаковые съ третьимъ тѣломъ, должны быть въ этомъ отношеніи между собою также одинаковы, такъ точно между двумя или нѣсколькими фа-

зами, находящимися въ равновѣсїи, устанавливается равенство химическаго потенциала; это приводит систему въ химическомъ отношенїи въ такое же состоянїе, въ какое приходитъ система относительно теплоты при равенствѣ температуръ.

Для нагляднаго представленїя этого общаго закона представимъ себѣ растворъ водорода въ водѣ, въ равновѣсїи съ газообразнымъ водородомъ, при атмосферномъ давленїи. Если въ этотъ растворъ внести немного палладїя, то онъ поглотитъ изъ раствора (если только концентрація кислорода постоянна) ровно столько же водорода, какъ если бы онъ находился въ атмосферѣ газообразнаго водорода, хотя концентрація послѣдняго въ водномъ растворѣ развѣ въ 50 разъ.

Законъ этотъ представляетъ частный случай втораго начала энергетикки, и доказательство его основывается на томъ, что если бы онъ былъ невѣренъ, то можно было бы устроить регрессивнѣе mobile втораго рода. Допустимъ, что палладїй изъ воднаго раствора поглощаетъ менше водорода, чѣмъ изъ газообразной среды. Въ такомъ случаѣ насытити металлъ въ атмосферѣ газа и опустить его затѣмъ въ растворъ. Такъ какъ онъ забираетъ теперь больше газа, чѣмъ сколько способенъ поглотить изъ раствора, то избытокъ водорода перейдетъ въ растворъ и послѣднїй сдѣлается пересыщеннымъ. Этотъ избытокъ газа повышаетъ давленїе газа, находящагося надъ растворомъ. Заставляя его расширяться до давленїя, равнаго одной атмосферѣ, можно получить известное количество работы. Но теперь этимъ газомъ можно снова насытить палладїй и снова повторить только-что описанный процессъ. Этимъ путемъ мы могли бы получить неограниченное количество работы при постоянной температурѣ, съ помощью описаннаго круговаго процесса. Однако это противорѣчило бы второму началу, и, следовательно, исходное предположенїе наше невѣрно. Къ такому же заключенїю мы пришли бы, если бы сдѣлали обратное предположенїе относительно поглощательной способности палладїя.

Законъ о взаимномъ замѣщенїи фазъ, находящихся въ равновѣсїи другъ съ другомъ, относится только къ ихъ общимъ компонентамъ. Если у насъ есть двѣ фазы съ компонентами A, B, C и A, D, E и если первую изъ нихъ мы приведемъ въ равновѣсїе съ нѣкоторой фазой A, E, F , то фазы A, D, E и A, E, F будутъ находиться въ равновѣсїи относительно A , чего нельзя однако сказать относительно E . Это обстоятельство необходимо имѣть въ виду, примѣняя законъ равенства химическихъ потенциаловъ. Указанная особенность зависитъ отъ того, что имѣется столько видовъ химическаго потенциала, сколько имѣется компонентовъ, тогда какъ съ другой стороны существуетъ, напримѣръ, всего лишь одинъ видъ температуры.

С. Растворы жидкостей въ жидкостяхъ.

Простыя соотношенїя наблюдаемыя въ газовыхъ смѣсяхъ, не имѣютъ мѣста въ жидкостяхъ. Во-первыхъ, жидкости не всегда могутъ быть смѣшиваемы во всѣхъ пропорціяхъ, какъ газы: многія изъ нихъ растворяются другъ въ другъ лишь отчасти. Затѣмъ законъ аддитивности свойствъ не примѣнимъ къ жидкимъ растворамъ. Онъ какъ бы выражаетъ лишь предѣльный случай, который осуществляется лишь нрѣдка, тогда какъ болѣе или менше значительныя отклоненїя отъ него составляютъ общее правило.

Подобныя отклоненїя изучались неоднократно, однако исслѣдованїя эти не привели ни къ какому общему выводу. Напримѣръ, объемъ смѣси двухъ жидкостей никогда не бываетъ равенъ суммѣ объемовъ составныхъ частей; обыкновенно наблюдается известное сжатїе объема, однако бываетъ также и расширенїе. Въ виду этого съ помощью простой пропорціи невозможно изъ плотности раствора найти содержанїе раствореннаго въ немъ вещества, но приходится для каждой пары жидкостей (и, собственно говоря, также для каждой температуры) опредѣлять эмпирически отношенїе между плотностью и составомъ.

Уменьшение объема при смешении двух жидкостей легко наблюдать, налив в узкую трубку, длиною в метр, наполовину воды и долив затѣмъ алкоголемъ. Если закрыть трубку и хорошенько перемѣшать оба вещества, несколько разъ перевертывая ее, то несмотря на повышение температуры получится пустое пространство вѣсколько сантиметровъ длиною.

Уклоненія отъ закона аддитивности особенно велики, когда однимъ изъ компонентовъ является вода, и менѣе всего при смешеніи насыщенныхъ углеводовъ или ихъ галлоидныхъ производныхъ и т. п. Вообще, повидимому, жидкости, которыя, судя по методу поверхностнаго натяженія, оказываются полимерными относительно своихъ паровъ, оказываютъ особенно сильное вліяніе другъ на друга при раствореніи, такъ что можно не безъ основанія приписать уклоненія отъ аддитивнаго закона взаимному измѣненію величины молекулъ вязкихъ жидкостей.

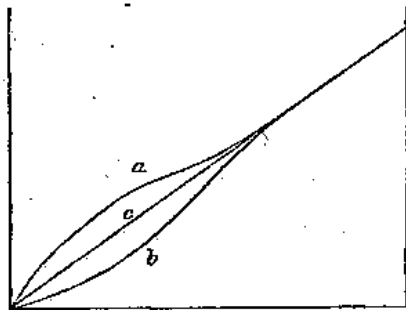
Наиболѣе точное представленіе о состояніи жидкостей въ растворахъ можетъ дать намъ опредѣленіе упругости ихъ пара или, вѣрнѣе, концентраціи пара, такъ какъ послѣдняя служитъ мѣриломъ дѣйствующей массы жидкости въ каждомъ состояніи, т. е. даетъ величину, которая играетъ роль въ равновѣсіяхъ всякаго рода.

Доказательство сказаннаго основывается на общемъ законѣ взаимнаго замѣщенія фазъ (стр. 239) и на томъ, что для газовъ и паровъ справедливъ простой законъ дѣйствія массъ.

Упругость пара жидкости въ растворѣ подчиняется простымъ законамъ въ томъ случаѣ, когда она составляетъ очень большую или очень малую часть раствора. Мы знаемъ, что въ первомъ случаѣ (стр. 149) всякое растворенное вещество понижаетъ упругость пара растворителя на величину, которая опредѣляется отношеніемъ: $\frac{N_2}{N_1 + N_2}$. Здѣсь N_1 —число молекулъ вещества, находящагося въ преобладающемъ количествѣ, т. е. растворителя, а N_2 —вещества, составляющаго меньшую долю раствора, т. е. раствореннаго тѣла. Для сокращенія мы впредь будемъ называть $\frac{N_1}{N_1 + N_2}$ молекулярной долей вещества N_1 , а дробь $\frac{N_2}{N_1 + N_2}$ молекулярной долей N_2 .

Если на горизонтальную прямую нанести слѣва направо молекулярныя доли одного изъ веществъ, а соответственное давленіе пара откладывать по вертикальной линіи кверху, то въ правой части получится прямая линія, направленная къ началу координатъ фиг. 35. Въ этой области давленіе пара равно упругости чистаго вещества, умноженнаго на его молекулярную долю.

Въ началѣ, гдѣ количество раствореннаго вещества незначительно, отношеніе между парціальнымъ давленіемъ и молекулярной долей выражается закономъ Генри. Очевидно, законъ этотъ одинаково примѣнимъ при всякомъ давленіи, при которомъ газъ растворяется въ жидкости; когда вещество можетъ образовать газообразную фазу, т. е. способно испускать паръ, то концентрація его въ растворѣ находится въ постоянномъ отношеніи къ концентраціи его же надъ растворомъ, предполагая при этомъ, что растворъ не слишкомъ концентрированъ. Такимъ образомъ и въ этой области упругость пара также изображается прямой, проходящей черезъ начало, такъ какъ при отсутствіи раствореннаго вещества упругость пара его равна 0; однако направленіе этой прямой можетъ и не составлять продолженія послѣдней части прямой. На-

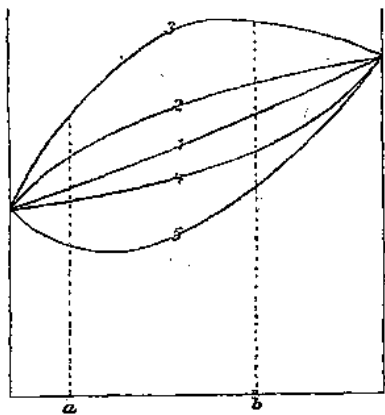


Фиг. 35.

оборотъ, смотря по тому, какова растворимость пара другой жидкости, начало лини́и упру́гости можетъ быть либо круто, либо болѣе отлого.

Наконецъ, если мы допустимъ, что въ средней части лини́и упру́гости имѣетъ возможно простой видъ, то лини́я парциальной упру́гости одного изъ компонентовъ жидкаго раствора будетъ имѣть форму *a*, *b* или *c* (фиг. 35). Первая изъ нихъ соответствуетъ тому случаю, когда растворимость очень мала, а форма *b* наблюдается при большой растворимости. Форма *c* представляетъ простѣйшій случай, когда парциальное давленіе равно упру́гости пара чистой жидкости, умноженной на ея молекулярную долю. Въ этомъ случаѣ на обоихъ концахъ лини́и упру́гости жидкость подчиняется одному и тому же закону, а въ большинствѣ случаевъ также и во всей средней области.

То же самое можно сказать и о другомъ компонентѣ; его лини́я упру́гости точно такъ же можетъ имѣть три различныя формы. Теорія показываетъ, что оба компонента данной пары жидкостей должны имѣть лини́и парциальной упру́гости однородной формы; обѣ одновременно принадлежать къ одному изъ типовъ *a*, *b* или *c*.



Фиг. 36.

Немногочисленныя изслѣдованія этого вопроса показали, что очень сходныя между собою неполимеризованныя жидкости, растворяющіяся другъ въ другѣ во всѣхъ пропорціяхъ, имѣютъ въ большинствѣ случаевъ кривую, приближающуюся къ типу *c*. Форма *b* наблюдается въ жидкостяхъ, въ которыхъ обнаруживается сильное химическое взаимодействіе, тогда какъ форма *a* присуща такимъ жидкостямъ, которыя почти не растворяются (см. ниже).

Обѣ лини́и парциальнаго давленія помѣшаются другъ противъ друга, и сумма ихъ образуетъ линію общаго давленія, которая проходитъ между линіями упру́гостей обоихъ компонентовъ. Смотра по формѣ парциальныхъ линіи́й, кривая полной упру́гости получаетъ различныя формы; простѣйшіе типы этихъ кривыхъ изображены на фиг. 36.

Если обѣ парциальныя лини́и прямыя, то сумма ихъ также прямая (форма 1). Правило это обратимо: если линію общаго давленія прямая, то и парциальныя лини́и имѣютъ также форму прямыхъ.

Парциальныя лини́и вида *a* (фиг. 35) даютъ въ суммѣ кривыя вида 2 и 3. Подобныя лини́и, выгнутыя кверху, могутъ либо восходить непрерывно—№ 2, либо проходить черезъ максимумъ—№ 3. Ту же разницу замѣчаемъ въ линіяхъ 4 и 5, полученныхъ изъ парциальныхъ линіи́й вида *b*.

Эти кривыя общаго давленія очень важны, такъ какъ ихъ общій ходъ даетъ возможность судить объ отношеніи веществъ при испареніи или при дистилляціи.

Составъ пара въ большинствѣ случаевъ отличается отъ состава жидкости, а каково это отличіе, объ этомъ можно судить по направленію линіи общей упру́гости, причемъ составъ пара опредѣляется восходящей частью кривой. Пусть молекулярная доля жидкости изображается на фиг. 36 точкой *a*. Въ такомъ случаѣ растворы, кривая общей упру́гости которыхъ имѣетъ видъ 1, 2, 3 или 4, испускаютъ пары, составъ которыхъ опредѣляется точкой, лежащей вправо отъ *a*, тогда какъ пары, соответствующіе линіи́и 5, по составу своему характеризуются точкой, лежащей влѣво отъ *a*. Жидкость, составъ которой опредѣляется точкой *b*, при кривыхъ 1, 2, 4 или 5 образуетъ пары, составъ которыхъ опредѣляется какой-нибудь точкой, лежащей вправо отъ *b*, тогда какъ на линіи́и 3 составъ пара опредѣляется точкой влѣво отъ *b*.

При образовании паровъ жидкость мѣняетъ свой составъ въ направленіи обратномъ составу пара, такъ что можно высказать слѣдующее общее правило: при перегонкѣ жидкость измѣняетъ свой составъ въ смыслѣ нисходящей части кривой упругости, а дистиллятъ въ восходящей части.

Причина этого явленія лежитъ въ томъ, что рассматриваемыя состоянія представляютъ случаи равновѣсія. Равновѣсіе же требуетъ, чтобы при испареніи при постоянной температурѣ жидкость подвергалась такимъ измѣненіямъ, чтобы упругость пара ея становилась менше, въ противномъ случаѣ измѣненіе, разъ начавшись, будетъ само собою идти до конца.

Особенный интересъ представляютъ линіи 3 и 5, проходящія на своемъ пути черезъ наивысшую или наинизшую точку. Согласно приведенному выше правилу, въ подобной точкѣ паръ не можетъ отличаться по составу отъ жидкости, а потому и жидкость, и паръ должны имѣть одинаковый составъ. Но въ такомъ случаѣ составъ жидкости не будетъ мѣняться при перегонкѣ, и, слѣдовательно, подобный растворъ долженъ перегоняться при постоянной температурѣ, т.-е. онъ относится какъ химически простое вещество.

Подобные случаи постоянно кипящихъ смѣсей встрѣчаются довольно часто, и прежде растворы этого рода считались химическими соединеніями. Впрочемъ, это ошибочное мнѣніе не исчезло еще и до сихъ поръ. Однако здѣсь мы, несомнѣнно, имѣемъ дѣло съ растворами; это слѣдуетъ прежде всего изъ того, что составъ ихъ обыкновенно не обнаруживаетъ простыхъ стехеометрическихъ отношеній. Далѣе опредѣленіе плотности пара указываетъ на отсутствіе химическаго соединенія, и, наконецъ, составъ постоянно кипящихъ растворовъ, какъ оказывается, непрерывно мѣняется съ давленіемъ.

Отсюда слѣдуетъ, что смѣсь двухъ летучихъ жидкостей можно раздѣлять дистилляціей на составныя части только въ томъ случаѣ, если упругости ихъ паровъ въ отношеніи къ составу при постоянной температурѣ (или, — что практически сводится къ одному и тому же, — ихъ точки кипѣнія при постоянномъ давленіи) не имѣютъ ни максимума, ни минимума. Но какъ только пишется максимальная (минимальная) точка, раздѣленіе жидкостей помощью перегонки можетъ быть доведено только до отдѣленія смѣси, кипящей при постоянной температурѣ, отъ избытка одного изъ компонентовъ.

Во многихъ случаяхъ взаимная растворимость двухъ жидкостей ограничена. Если къ жидкости *A* прибавлять небольшія количества другой жидкости *B*, то сначала она станетъ растворяться; но когда будетъ достигнута известная концентрація (смотря по температурѣ и отчасти давленію), то дальнѣйшія количества *B* не будутъ болѣе растворяться, и жидкость *B* образуетъ несмѣшивающуюся слои рядомъ съ насыщеннымъ растворомъ *B* въ *A*. Эта вторая жидкость состоитъ главнымъ образомъ изъ *B*, однако она всегда заключаетъ нѣкоторое количество *A*. Если прибавлять дальнѣйшія количества *B*, то второй слой будетъ возрастать, не измѣняя своего состава.

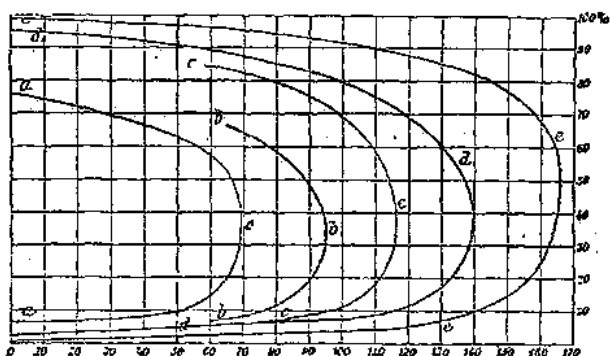
Такимъ образомъ мы будемъ имѣть въ сущности два насыщенныхъ раствора: одинъ съ преобладаніемъ *A* и небольшимъ количествомъ *B* и другой съ преобладающимъ количествомъ *B* и небольшимъ *A*. Эта взаимность отношеній носить общій характеръ; ни одна жидкость *A* не можетъ растворять ограниченнаго количества *B* безъ того, чтобы не растворяться отчасти въ жидкости *B* съ образованіемъ второго насыщеннаго раствора.

Съ точки зрѣнія правилъ фазъ, случай этотъ характеризуется тѣмъ, что здѣсь образуются три фазы: два жидкихъ слоя и паръ, при двухъ компонентахъ. Слѣдовательно, равновѣсіе опредѣляется одной независимой переменной, и если дана температура, то независимость системы прекращается и количественныя измѣненія не могутъ оказать никакого вліянія на положеніе равновѣсія. Въ самомъ дѣлѣ, количественныя отношенія компонентовъ измѣняютъ только количественныя отношенія фазъ, не касаясь ихъ состава;

а такъ какъ количественныя отношенія фазъ не оказываютъ никакого вліянія на равновѣсіе, то такимъ образомъ выполняется требованіе правила фазъ.

Взаимная растворимость жидкостей, отчасти растворимыхъ другъ въ другѣ, мѣняется съ температурой въ большинствѣ случаевъ такъ, что растворимость увеличивается съ повышеніемъ температуры. Если отложить температуры по горизонтальной оси координатъ направо, составъ (выраженный въ доляхъ молекуль или въсовыхъ частяхъ) вверху по вертикальной оси, то каждой температурѣ будутъ соответствовать двѣ различныя точки состава, для каждаго слоя по одной. Съ повышеніемъ температуры кривыя сближаются, т. е. оба раствора по составу приближаются другъ къ другу и, наконецъ, дѣлаются совершенно одинаковыми, но тогда они уже перестаютъ раздѣляться на слои и даютъ однородный растворъ. Фигура 37 наглядно изображаетъ эти отношенія.

Описанный только-что переходъ имѣетъ такое близкое сходство съ критической точкой перехода жидкости въ паръ (стр. 80), что точку смѣшенія жидкостей называютъ критической точкой растворимости. Обыкновенно



Фиг. 37.

- Феноль — *a, a, a.*
- Салициловая кислота — *b, b, b.*
- Бензойная кислота — *c, c, c.*
- Фенолятъ феніламмонія — *d, d, d.*
- Анилинъ — *e, e, e.*

критической точкой называютъ такую, гдѣ двѣ фазы, непрерывно приближаясь другъ къ другу, сливаются, наконецъ, въ одну.

Обыкновенно критическая точка растворимости достигается повышеніемъ температуры, но бываютъ случаи, когда растворимость увеличивается съ пониженіемъ температуры и ведетъ къ „нижней“ критической точкѣ. Примѣромъ перваго случая можетъ служить растворъ изомасляной кислоты или фенола въ водѣ, а втораго система триэтиламинъ — вода.

Составъ, къ которому приближаются оба раствора, сходясь въ критической точкѣ, называется критической концентраціей, которая соответствуетъ критической плотности въ случаѣ перехода жидкости въ паръ (стр. 81). Здѣсь однако нѣтъ критическаго давленія, такъ какъ критическая температура растворимости сама по себѣ есть функція давленія, когда система не имѣетъ паробразной фазы и состоитъ только изъ двухъ жидкостей. Впрочемъ вліяніе давленія такъ ничтожно, что его съ трудомъ удалось обнаружить.

Упругость пара подобныхъ растворовъ мѣняется съ составомъ по общимъ законамъ, пока не достигнуто состояніе насыщенія, но какъ скоро растворъ распался на два слоя, ихъ составъ перестаетъ измѣняться съ дальнѣйшимъ прибавленіемъ одного изъ компонентовъ, а мѣняется только величина слоевъ. Отсюда слѣдуетъ, что пока существуютъ оба слоя упругость пара не можетъ мѣняться, такъ какъ она зависитъ только отъ состава, а не отъ количества

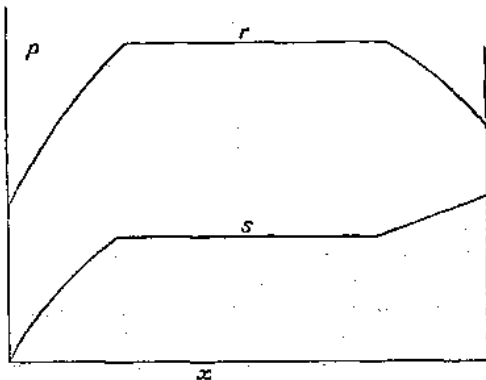
жидкости. Далѣе можно заключить, что упрукости пара обоихъ слоевъ должны быть одинаковы, и притомъ одинаковы должны быть не только общія упрукости, но и парціальныя давленія (Коноваловъ, 1881).

Сказавшее легко доказать на основаніи правила, согласно которому, что находится въ равновѣсіи какивъ-нибудь однакъ путемъ, будетъ состоять въ равновѣсіи и во всѣхъ другихъ отношеніяхъ. Если оба раствора находятся между собою въ равновѣсіи при непосредственномъ соприкосновеніи, то и пары ихъ должны находиться въ равновѣсіи, такъ какъ въ противномъ случаѣ можно было бы устроить регретиши mobile второго рода; такимъ образомъ упрукости паровъ должны быть одинаковы и порознь, и вмѣстѣ.

Намѣненіе общей упрукости пара двухъ отчасти смѣшивающихся жидкостей имѣеть видъ кривыхъ, нанесенныхъ на фиг. 88; здѣсь встрѣчаются различные случаи въ зависимости отъ величины общаго давленія въ гетерогенной средней части, именно давленіе это можетъ лежать между давленіями компонентовъ (лінія s) или выше обоихъ (лінія r). Ниже оно не можетъ лежать. На основаніи линіи упрукости непосредственно можно вывести отношенія веществъ при перегонкѣ (стр. 243).

Пока оба слоя не исчезли въ ретортѣ, составъ дистиллята остается постояннымъ и не зависитъ отъ количественнаго соотношенія слоевъ реторты.

Взаимная растворимость жидкостей можетъ быть такъ ничтожна, что ускользаетъ отъ наблюденія, и въ такомъ случаѣ обыкновенно говорятъ, что вещества не растворяются. Однако мы имѣемъ всѣ данныя утверждать, что нерастворимыхъ веществъ въ строгомъ смыслѣ слова вовсе нѣтъ и что вся разница сводится къ различіямъ чисто количественнаго свойства. Не говоря уже о томъ, что границы между растворимыми и нерастворимыми жидкостями постоянно передвигаются сообразно съ расширеніемъ нашихъ аналитическихъ средствъ, теоретическія соображенія точно такъ же говорятъ противъ допущенія абсолютной нерастворимости.



Фиг. 88.

Чѣмъ меньше взаимная растворимость жидкостей, тѣмъ менѣе взаимное пониженіе упрукости пара, такъ что упрукость пара смѣси двухъ жидкостей приближается къ суммѣ упруостей компонентовъ, взятыхъ въ отдѣльности. Точка кипѣнія подобныи смѣсей лежить гораздо ниже точекъ кипѣнія компонентовъ, такъ какъ кипѣніе наступаетъ въ тотъ моментъ, когда сумма парціальныхъ упруостей достигаетъ величины вышшняго давленія.

Если перегонать подобныи несмѣшивающимися жидкостя, то пары ихъ будутъ состоять изъ обоихъ компонентовъ, взятыхъ въ отношенія упруости ихъ паровъ, и потому обѣ жидкости будутъ переходить въ дистиллятъ въ неизмѣнномъ количественномъ отношеніи независимо отъ количественнаго отношенія веществъ въ ретортѣ. Такъ какъ количества эти относятся между собою какъ произведенія парціальной упруости на плотность или упруости на молекулярный вѣсъ, то, зная упруость пара, можно опредѣлить молекулярный вѣсъ.

Однако въ большинствѣ случаевъ упруость пара неизвестна. Ее можно найти, зная соотношенія между упруостью пара и температурой для другой жидкости и избирая температуру общаго явленія. Температура эта, конечно, менѣе температуры кипѣнія, ниже кипящей жидкости и соответствуетъ той точкѣ, при которой сумма парціальныхъ давленій паровъ равна давленію воздуха. Такимъ образомъ стоять только вычесть изъ давленія воздуха парціальное давленіе жидкости при общей точкѣ кипѣнія, чтобы получить парціальное давленіе другой жидкости при той же температурѣ. Однако методъ этотъ не отличается особой точностью.

Явленія пересыщенія въ растворахъ жидкостей въ жидкостяхъ до сихъ поръ не обнаружены съ достаточною ясностью.

Д. Растворы твердых тѣлъ въ жидкостяхъ.

Неограниченная растворимость, наблюдаемая постоянно въ газахъ и довольно часто въ жидкостяхъ, никогда не встрѣчается при раствореніи твердаго вещества въ жидкихъ растворителяхъ; въ этомъ случаѣ растворимость всегда бываетъ ограниченной и достигаетъ максимума въ точкѣ насыщенія. Если прибавлять къ какой-нибудь жидкости твердое вещество, то оно станетъ растворяться. Но разъ достигнута извѣстная концентрація, которая въ значительной степени зависитъ отъ температуры и лишь слегка отъ давления, наступаетъ состояніе насыщенія, и даннѣйшія количества твердаго вещества остаются надъ жидкости въ неизмѣненномъ видѣ. Эта предѣльная концентрація по общему закону равновѣсія фазъ совершенно не зависитъ отъ количества раствора или твердаго вещества.

Существуетъ немало твердыхъ веществъ, о которыхъ принято говорить, что они совершенно нерастворимы. Но и къ этимъ случаямъ можно отнести сказанное выше о растворимости жидкостей (стр. 245), и потому всегдѣ целесообразнѣе принимать, что всѣ вещества растворимы, хотя иногда и въ слабой степени. Какъ-разъ въ послѣднее время удалось доказать существованіе растворимости и даже измѣрить ея величину (съ помощью электрочислѣвыхъ методовъ) для такихъ твердыхъ тѣлъ (напр., йодистаго и бромистаго серебра въ водѣ), которые раньше считались вполне нерастворимыми.

Опредѣленіе растворимости производится слѣдующимъ образомъ: твердое вещество приводятъ въ соприкосновеніе съ растворителемъ и оставляютъ ихъ дѣйствовать другъ на друга при постоянной температурѣ. Смотря по характеру вещества, насыщеніе достигается неодинаково быстро; хорошо при этомъ растирать, возможно мелко, твердое вещество и поддерживать все смѣсь въ постоянномъ движеніи, чтобы увеличать этимъ скоростью растворенія. Затѣмъ опредѣляется или температура, при которой вполнѣ растворяются отвѣснныя количества взятыхъ веществъ, или же твердое вещество берется въ избыткѣ и производится анализъ прозрачнаго раствора послѣ того, какъ установится насыщеніе при постоянной температурѣ. Второй методъ обыкновенно точнѣе, однако первый употребляется чаще; онъ позволяетъ удобно работать въ запаянныхъ трубкахъ съ жидкостями, которыя не могутъ быть подвержены дѣйствию воздуха или точка кипѣнія которыхъ близка или даже выше температуры, при которой опредѣляется растворимость. Примѣнимость этого метода предполагаетъ существованіе довольно значительной скорости насыщенія.

Другая форма втораго метода состоитъ въ томъ, что готовится пересыщенный растворъ (см. ниже); въ него вносятъ избытокъ твердаго вещества и оставляютъ стоять при постоянной температурѣ, пока не установится равновѣсіе. Примѣняя одновременно оба метода, можно съ увѣренностью избѣгать ошибокъ при опредѣленіи состоянія насыщенія.

Состояніе насыщенія при равновѣсіи между твердымъ веществомъ и его растворомъ обуславливается свойствами твердаго вещества. Такъ, каждой аллотропической формѣ вещества, равно какъ и различнымъ агрегатнымъ состояніямъ его, соответствуетъ особая растворимость. Получаемыя числа одинаковы только въ тѣхъ точкахъ, въ которыхъ различныя формы могутъ существовать одновременно въ равновѣсіи между собою и съ растворомъ. То же самое можно сказать и о различныхъ твердыхъ соединеніяхъ твердаго вещества съ растворителемъ, напримѣръ, о различныхъ кристаллическихъ гидратахъ солей. Такимъ образомъ указаніе растворимости только тогда носитъ опредѣленный характеръ, когда указана форма твердаго вещества, къ которой относится указаніе.

Если нѣтъ налицо твердаго вещества, то и концентрація раствора неопредѣлена. Это относится не только къ концентраціямъ, которыя меньше насыщенія, но и къ тѣмъ, которыя больше его. Растворы, содержащіе большее количество вещества, чѣмъ насыщенный растворъ, называются пересыщенными. Состояніе это зависитъ какъ отъ характера твердаго вещества, такъ и отъ ха-

рактера самаго насыщения; при этомъ растворъ можетъ быть пересыщеннымъ по отношенію къ одной формѣ даннаго вещества и ненасыщеннымъ по отношенію къ другой его формѣ. Если пересыщенный растворъ привести въ соприкосновеніе съ небольшимъ количествомъ твердаго вещества, то количество послѣдняго будетъ увеличиваться до тѣхъ поръ, пока концентрація раствора не достигнетъ точки насыщения.

Необходимыя для этого количества твердаго вещества очень малы, но имѣютъ извѣстную границу. Предѣлъ этотъ приблизительно тотъ же, какой мы нашли для заправки, прекращающей переохлажденіе, и лежитъ между 10^{-8} и 10^{-10} гр.

Пересыщенные растворы могутъ быть получены всѣми способами, посредствомъ которыхъ можно накопить въ растворѣ большее количество раствореннаго вещества, чѣмъ сколько нужно для насыщения раствора. Проще всего это удается съ такими веществами, растворимость которыхъ возрастаетъ съ температурой; при этомъ готовятъ насыщенный растворъ при болѣе высокой температурѣ и осторожно охлаждаютъ его, тщательно удаляя все твердыя частицы. Впрочемъ можно пользоваться и другими способами, напримѣръ, можно внутри раствора приготовить требуемое вещество химическимъ путемъ, поддерживая реакцію до тѣхъ поръ, пока не получится требуемый избытокъ.

Лучше всего изучены явленія пересыщенія сврнокислаго натра. Если смѣшать десятиводную кристаллическую глауберовую соль съ половиннымъ по вѣсу количествомъ воды и, нагрѣвъ до кипѣнія въ заткнутой ватой колбѣ, охладить ее, то получается растворъ, который при обыкновенной температурѣ оказывается пересыщеннымъ въ отношеніи глауберовой соли; подобный растворъ при внесеніи въ него кристаллика соли тотчасъ начинаетъ выдѣлять кристаллы. Такъ какъ въ воздухѣ постоянно есть пылинки этой соли, то достаточно просто открыть эту колбу, чтобы вызвать въ скоромъ времени появленіе кристалла.

Если закрытую колбу охладить до -10° , то появляются кристаллы соли съ $7H_2O$, если растворъ былъ пересыщенъ относительно этой соли. Остающийся растворъ оказывается насыщеннымъ въ отношеніи новой соли, такъ какъ послѣдняя растворяется при повышеніи температуры, а при пониженіи ея выдѣляется въ большемъ количествѣ. При этомъ растворъ оказывается все-таки пересыщеннымъ въ отношеніи глауберовой соли, которая тотчасъ кристаллизуется при внесеніи въ жидкость соответственной „заправки“.

Способность давать пересыщенные растворы у различныхъ твердыхъ веществъ неодинакова: одни изъ нихъ даютъ сильно пересыщенные растворы, другіе же слегка. Если постепенно повышать степень пересыщенія (напримѣръ, охлаждая растворъ вещества, растворимость котораго съ температурой возрастаетъ), то придѣмъ, наконецъ, къ точку, въ которой образованіе твердаго вещества совершается само собою. Такимъ образомъ и здѣсь мы можемъ различить за устойчивую областью ненасыщеннаго раствора сперва полуустойчивую и затѣмъ при болѣе значительной степени пересыщенія неустойчивую область (стр. 84). Экспериментальное опредѣленіе границъ этихъ областей сопряжено съ большими трудностями, такъ какъ зависитъ не только отъ свойства вещества и степени пересыщенія, но еще и отъ присутствія постороннихъ твердыхъ тѣлъ (пылинокъ), причемъ вліяніе послѣднихъ пока еще не выяснено.

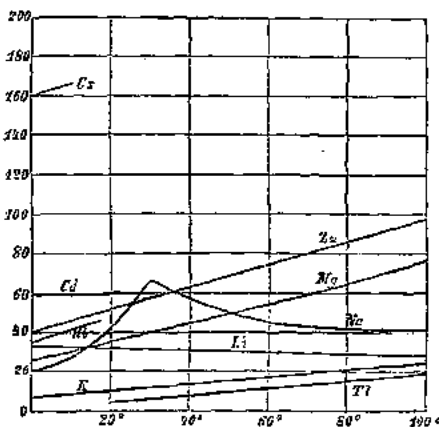
Температура, какъ уже было упомянуто, оказываетъ значительное вліяніе на растворимость твердыхъ веществъ въ жидкости. Взаимную зависимость этихъ величинъ обыкновенно представляютъ, откладывая температуру по горизонтальной оси координатъ вправо, а концентрацію по вертикальной оси вверхъ. Большая часть полученныхъ такимъ образомъ линий растворимости постепенно поднимается къверху, т.-е. въ большинствѣ случаевъ растворимость повышается съ температурой. Фигура 39 представляетъ нѣсколько такихъ линий растворимости; здѣсь концентрація выражена по вѣсу въ процентахъ твердаго вещества, заключеннаго въ растворѣ.

По этому вопросу было пронаведено немало изслѣдованій, но всѣ они касались главнымъ образомъ растворимости солей въ водѣ. Но этотъ случай является какъ-разъ наиболее сложнымъ, такъ какъ при раствореніи соль рас-

падаетъ отчасти на іоны. Этимъ и объясняется то обстоятельство, что до сихъ поръ извѣстно немного общихъ соотношеній между растворимостью и другими свойствами вещества.

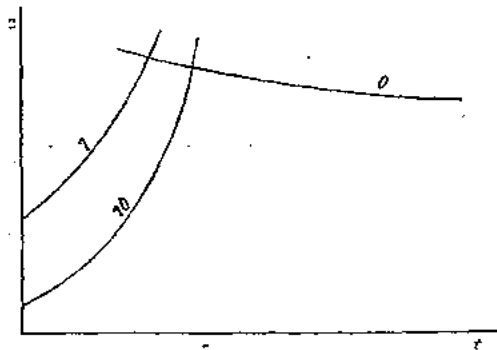
Вообще можно принять, что сходство химической природы благоприятствуетъ растворимости. Такъ, изъ органическихъ соединеній въ водѣ лучше всего растворяются вещества, содержащія гидроксилъ, и притомъ тѣмъ въ большемъ количествѣ, чѣмъ больше въ нихъ гидроксильныхъ. Обиліе углеродныхъ атомовъ и галоидовъ, наоборотъ, понижаетъ растворимость соединенія въ водѣ. Далѣе растворимость находится въ извѣстномъ отношеніи съ точкой плавленія; изъ изслѣданныхъ примеровъ въ одномъ и томъ же растворителѣ растворяется лучше тотъ, у котораго точка плавленія ниже.

Далѣе можно сказать, что растворимость соединеній, сравнимыхъ между собою съ точки зрѣнія періодическаго закона, возрастаетъ или понижается съ увеличеніемъ пѣлаго вѣса. Впрочемъ правило это носитъ лишь приблизительный характеръ.



Фиг. 39.

Растворимость стронциевыхъ солей.



Фиг. 40.

Однимъ изъ важнѣйшихъ свойствъ кривой растворимости является ея непрерывность. Пока свойства твердаго вещества не мѣняются, линія растворимости тянется безъ скачковъ и изломовъ. Наоборотъ, можно съ увѣренностью сказать, что тамъ, гдѣ линія растворимости испытываетъ прерывистыя измѣненія, свойство твердаго вещества подъ растворомъ также претерпѣваетъ внезапныя измѣненія. Измѣненія эти могутъ относиться къ полиморфизму, плавленію, къ соединенію съ растворителемъ или вообще измѣненію химическаго состоянія; всѣ эти измѣненія всякій разъ вызываютъ измѣненіе непрерывнаго хода кривой.

Объясненіемъ этого явленія служитъ то, что каждая форма твердаго вещества обладаетъ особою растворимостью. Если двѣ различныя формы твердаго вещества могутъ существовать въ растворѣ при данной температурѣ одновременно, то растворимость ихъ должна быть одинакова, такъ какъ въ противномъ случаѣ можно было бы устроить регрессивнъ шовиле второго рода. Такимъ образомъ обѣ линіи растворимости пересѣкаются въ одной точкѣ. Въ этой точкѣ одна изъ двухъ формъ становится неустойчивой, а потому она неустойчива и по отношенію къ раствору. Однако часто наблюдаются значительныя отклоненія, такъ что неоднократно обнаруживалось на опытѣ пересѣченіе нѣсколькихъ линій растворимости.

Наиболѣе извѣстнымъ примѣромъ является стронциевый натрій, для растворимости котораго еще Ге-Люссакъ далъ кривыя, нанесенныя на фигуру 40. Линія 10 относится къ обыкновенной глауберовой соли съ $10\text{H}_2\text{O}$, а 0 относится къ безводной соли. При 33° глауберова соль превращается въ кашицеобразный растворъ и безводную кристаллическую соль, и, начиная съ этой точки, наблюдаемая растворимость относится къ безводной соли. Однако, тщательно устраняя кристаллики глауберовой соли, можно получать и ниже 33°

растворъ въ равновѣсїи съ безводной солью; составъ этого раствора представляетъ непрерывное продолженіе раствора, взятаго выше 33°, что выражено на рисункѣ продолженіемъ линии влево отъ точки пересѣченїя.

Цифрою 7, наконецъ, отмѣчена кривая растворимости соли, содержащей $7H_2O$, о которой говорилось на страницѣ 247.

При растворенїи твердаго вещества въ жидкости обыкновенно поглощается теплота, но нерѣдко также наблюдается и обратное. Общїе законы соотношенїя теплоты растворенїя съ другими свойствами почти неизвѣстны.

Между измѣненїемъ растворимости съ температурой и теплотою растворенїя существуетъ извѣстное соотношенїе; увеличенїе растворимости наблюдается въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ растворенїе при постоянной температурѣ должно бы поглощать тепло. Наоборотъ, для тѣхъ веществъ, которыя выдѣляютъ теплоту, растворимость съ повышенїемъ температуры убываетъ. Взаимная связь обѣихъ величинъ выражается формулой, которая весьма напоминаетъ такую же формулу для соотношенїя упругости пара съ теплотой испаренїя (стр. 93). Это зависитъ отъ того, что самъ по себѣ процессъ растворенїя сходенъ съ испаренїемъ, такъ какъ переходъ вещества въ состоянїе разведеннаго раствора можно сравнивать съ переходомъ въ газообразное состоянїе. Пусть c означаетъ концентрацію раствора, а L —теплоту растворенїя (поглощаемая теплота считается положительной), тогда между этими величинами мы имѣемъ слѣдующее соотношенїе:

$$d \ln c / dT = L / RT^2.$$

Отличїе этой формулы отъ формулы упругости пара, въ которой вмѣсто концентраціи c стоитъ давленїе p , объясняется тѣмъ, что теплота растворенїя не вполнѣ соответствуетъ теплотѣ испаренїя, такъ какъ при растворенїи въ какомъ-нибудь растворителѣ не производится вѣншей работы, какъ это бываетъ при испаренїи подъ извѣстнымъ давленїемъ. Строго точное развїтїе этихъ соотношенїй требуетъ знанїя высшей математики.

Пользуясь этой формулой, не надо забывать, что она выведена въ предположенїи, что простые законы осмотическаго давленїя применимы къ данному раствору. Къ концентрированнымъ растворамъ слѣдовательно она непримѣнима.

Въ этомъ случаѣ получаютъ дальнѣйшія осложненїя, такъ какъ теплота растворенїя перестаетъ быть независимой отъ концентраціи какъ въ разведенныхъ растворахъ, но мѣняется съ послѣдней. Если, напримѣръ, въ данномъ количествѣ воды растворять послѣдовательно равныя количества азотнокислаго аммонїя, то поглощаемая при этомъ теплота будетъ убывать по мѣрѣ накопленїя соли въ растворѣ. Эти измѣненїя теплоты растворенїя въ нѣкоторыхъ случаяхъ бываютъ такъ велики, что она даже мѣняетъ свой знакъ; такъ, кристаллическая хлорная мѣдь растворяется въ чистой водѣ съ поглощенїемъ теплоты тогда какъ при растворенїи ея почти въ насыщенномъ растворѣ выдѣляется теплота.

Но если формула непригодна болѣе для концентрированныхъ растворовъ, то все-таки связь между знакомъ теплоты растворенїя и направленїемъ измѣненїи температуры остается. Но теплота растворенїя теперь опредѣляется не въ чистой водѣ, а въ почти насыщенномъ растворѣ; это такъ-называемая конечная теплота растворенїя. Знакъ ея легко опредѣлить, если приготовить слегка пересыщенный растворъ даннаго вещества и, внеся въ него кристаллическую затравку, вызвать быстрое образованїе твердаго вещества.

Вліянїе давленїя на растворимость опредѣляется правиломъ, по которому при повышенїи давленїя появляется реакція, вызывающая уменьшенїе объема, или, иначе говоря, реакція, оказывающая сопротивленїе повышенїю давленїя. Въ большинствѣ случаевъ при растворенїи соли почти въ насыщенномъ растворѣ объемъ уменьшается, а потому съ повышенїемъ давленїя растворимость должна возрастать. На-ряду съ этимъ извѣстно нѣсколько случаевъ, гдѣ растворенїе сопровождается увеличенїемъ объема (напримѣръ, при растворенїи

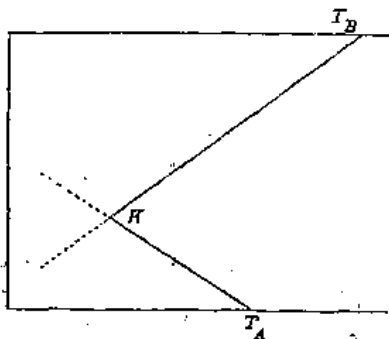
нашатыря въ водѣ); если подобный растворъ въ насыщенномъ состояніи подвергнуть при постоянной температурѣ дѣйствию высокаго давленія, то въ немъ появляется осадокъ соли.

Однако вліяніе давленія въ силу незначительнаго измѣненія объема чрезвычайно мало, такъ что требуется весьма значительное давленіе, чтобы достигнуть сколько-нибудь замѣримыхъ измѣненій растворимости. При давленіи въ нѣсколько атмосферъ можно совершенно пренебречь его вліяніемъ на растворимость, такъ какъ оно много ниже предѣловъ нашихъ аналитическихъ ошибокъ.

Е. Два твердыхъ вещества.

До сихъ поръ мы не принимали во вниманіе возможныхъ измѣненій состоянія растворителя. Однако необходимо принять во вниманіе, что при непрерывномъ продолженіи линіи растворимости въ область низкихъ температуръ мы достигнемъ, наконецъ, такой точки, когда растворитель станетъ выдѣляться въ твердомъ состояніи. Правда, при раствореніи посторонняго вещества точка замерзанія растворителя постоянно понижается, однако пониженіе это имѣетъ свои границы.

Такимъ образомъ, смотря по растворимости твердаго вещества при известной температурѣ, болѣе или менѣе близкой къ точкѣ плавленія чистаго



Фиг. 41.

растворителя, наступаетъ особое состояніе, при которомъ растворитель появляется въ твердомъ видѣ. Тогда на-ряду съ растворомъ имѣются двѣ твердыя фазы; если мы примемъ, что система эта помѣщена въ пустое пространство, то получимъ еще одну, четвертую фазу — паръ. Согласно правилу фазъ, состояніе нашей системы будетъ вполне опредѣлено, такъ какъ она неспособна болѣе къ независимымъ измѣненіямъ ¹⁾.

Такимъ образомъ для каждой пары подобныхъ взаимно растворимыхъ веществъ существуетъ опредѣленная температура, при которой обѣ твердыя формы могутъ существовать на-ряду съ растворомъ. Точку эту называютъ криогидратной или эвтектической. Положеніе ея опредѣляется на основаніи слѣдующихъ соображеній.

Мы исходимъ (фиг. 41) отъ температуры плавленія t_A чистаго вещества A . Прибавляемъ къ нему немного вещества B , — отъ этого оба вещества превратятся въ жидкость. Равновѣсіе, въ которомъ вещество A образуетъ твердую фазу на-ряду съ растворомъ, теперь получится при болѣе низкой температурѣ, которая будетъ все болѣе и болѣе понижаться по мѣрѣ увеличенія количества B . Если отношеніе количествъ веществъ будемъ откладывать кверху, то получимъ линію, которая будетъ подниматься влѣво отъ t_A ; линія эта будетъ прямая благодаря пропорциональности между концентраціей и пониженіемъ точки плавленія (стр. 153).

То же самое можно сказать и о веществѣ B ; если нанесемъ температуры, соответствующія равновѣсію этого вещества съ растворомъ A въ B , на ту же координатную систему, то получимъ приблизительно прямую линію, направляющуюся справа налѣво и внизъ.

Обѣ линіи должны пересѣчься въ одной точкѣ K . Точка эта относится къ

¹⁾ Въ обычныхъ условіяхъ опыта подобныя системы находятся при атмосферномъ давленіи. Мы не получимъ однако замѣтной разницы, если помѣстимъ систему въ пустоту, такъ какъ вліяніе давленія на равновѣсіе въ виду малыхъ измѣненій объема чрезвычайно ничтожно.

объемъ линиямъ и потому представляетъ равновѣсiе раствора какъ съ однимъ, такъ и съ другимъ твердымъ веществомъ, т.-е. она является эвтектической точкой данной пары веществъ.

Изъ чертежа видно непосредственно, что эвтектическая точка лежитъ тѣмъ ниже точки плавленiя чистаго вещества, чѣмъ ближе между собою точки плавленiя обоихъ веществъ. Далѣе положенiе точки пересѣченiя опредѣляется еще наклономъ обѣихъ линiй; послѣднее же, какъ это можно видѣть изъ формулы, приведенной на стр. 156, опредѣляется величиной L/T^2 , гдѣ L — теплота плавленiя, а T — температура плавленiя.

Если мы удеримъ обычный способъ обозначенiя и станемъ называть раствореннымъ веществомъ то изъ нихъ, которое при насыщенномъ растворѣ появляется въ твердой формѣ, другое же будемъ называть растворителемъ, то въ такомъ случаѣ влiяния прямой будетъ представлять растворимость вещества A въ B ; здѣсь вещество, имѣющееся въ преобладающемъ количествѣ, будетъ раствореннымъ веществомъ, а небольшая прибавка къ нему втораго вещества будетъ соответствовать растворителю. Это противорѣчiе съ нашимъ обычнымъ способомъ обозначенiя показываетъ, что въ этомъ смыслѣ оба компонента не могутъ быть отличены другъ отъ друга. И дѣйствительно, нѣтъ никакого научнаго основанiя придавать одному изъ компонентовъ значенiе отличное отъ другого; лучше всегда говорить о растворѣ двухъ компонентовъ, не давая ни одному изъ нихъ какого-нибудь предпочтенiя.

Приведенныя соображенiя вполне выясняютъ свойства раствора при постепенномъ охлажденiи его. Если охлаждать растворъ, то сперва достигнемъ температуры насыщенiя раствора однимъ изъ компонентовъ (составъ раствора укажетъ какииъ именно), который будетъ выдѣляться въ твердомъ видѣ ¹⁾.

Благодаря этому растворъ будетъ дѣлаться болѣе концентрированнымъ по отношенiю къ другому компоненту, и температура будетъ понижаться. Это будетъ продолжаться до тѣхъ поръ, пока мы не достигнемъ эвтектической точки; тогда начнутъ выдѣляться оба компонента одновременно. Составъ осадка при этомъ такой же, какъ и самаго раствора, такъ какъ, не будь этого, температура равновѣсiя стала бы подниматься сама собою, что невозможно. Температура остается постоянной, пока весь растворъ не застынетъ.

Если растворъ съ самаго начала имѣлъ составъ эвтектической смѣси, то застыванiе начинается только при эвтектической температурѣ и протекаетъ съ начала до конца при неизмѣнной температурѣ. Такимъ образомъ подобныя смѣси обнаруживаютъ въ этомъ отношенiи свойства, одинаковыя со свойствами химическихъ индивидуумовъ, за каковыя смѣси эти первоначально и принимались. Однако подобныя отношенiя ихъ объясняются тѣмъ, что въ нихъ жидкая фаза имѣетъ одинаковый составъ со смѣсью обѣихъ твердыхъ фазъ, чтоближаетъ этотъ случай съ равновѣсiемъ перваго порядка. Что здѣсь мы имѣемъ дѣло со смѣсью двухъ твердыхъ веществъ, а не съ ихъ химическимъ соединенiемъ, видно изъ того, что всѣ свойства твердой смѣси слагаются аддитивнымъ путемъ изъ свойствъ компонентовъ.

При застыванiи системъ явленiя обыкновенно усложняются тѣмъ, что въ этомъ случаѣ болѣе или менѣе легко наступаетъ пересыщенiе. Чтобы указать на это, на фиг. 41 обѣ линiи продолжены пунктиромъ за ихъ точку пересѣченiя. Если не исключити возможности пересыщенiя, то система наша даже при переходѣ за эвтектическую точку будетъ въ некоторое время слѣдовать по прежней линiи, причѣмъ температура упадетъ ниже эвтектической. Только по достиженiи неустойчивой области (стр. 247) или при внесенiи въ жидкость затравки станетъ выдѣляться соответствующее твердое вещество. При этомъ отъ выдѣленiя теплоты плавленiя температура поднимется, однако не выше эвтектической точки.

Такъ какъ при плавленiи обыкновенно не наблюдается перегрѣванiя, то, употребивъ

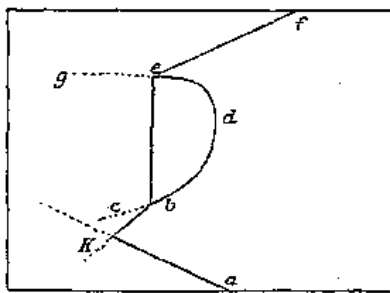
¹⁾ Мы предполагаемъ здѣсь, равно какъ и ниже, совершенное отсутствiе пересыщенiя, такъ какъ оно можетъ быть устранено своевременнымъ введенiемъ затравки.

этот, такъ сказать, обратный путь, можно всегда избѣгать осложняющихъ явленій. Однако процессъ охлаждения на практикѣ встрѣчается такъ часто, что нельзя было не описать его подробно.

Описанныя явленія встрѣчаются въ томъ случаѣ, когда оба вещества въ жидкомъ состоянн смѣшиваются во всехъ пропорціяхъ. Но это, конечно, не обязательно, такъ какъ ограниченная растворимость жидкостей встрѣчается по меньшей мѣрѣ такъ же часто. Въ этомъ случаѣ наблюдается плавленіе твердаго вещества подъ растворомъ, причемъ отношенія нѣсколько усложняются.

Это явленіе можно разсматривать какъ измѣненіе описаннаго выше простѣйшаго случая, вызванное тѣмъ, что линія равновѣсія, изображенная на фиг. 41, пересѣкается съ линіей растворимости обихъ жидкостей другъ въ другъ. На фиг. 42 этотъ случай изображенъ схематически.

Часть *aKb* представляетъ обычныя линіи растворимости, т. е. линіи, на которыхъ насыщенный растворъ находится въ равновѣсн съ твердымъ веществомъ. На отрѣзкѣ *aK* растворъ находится въ равновѣсн съ однимъ веществомъ, а на отрѣзкѣ *Kb* съ другимъ веществомъ, тогда какъ *K*—эвтектическая точка. Въ *b* при дальнѣйшемъ прибавленн второго вещества *B* (что на чертежѣ выражается восхожденіемъ линіи) появляется вторая жидкая фаза, состоящая изъ преобладающаго количества *B*; такимъ образомъ здѣсь мы встрѣчаемъ четыре фазы: двѣ жидкости, твердое тѣло *B* и паръ, а потому въ системѣ не можетъ



Фиг. 42.

быть независимыхъ измѣненій, и дальнѣйшее прибавленіе *B* не оказываетъ никакого вліянія на составъ фазъ и на температуру всей системы. И дѣйствительно, дальнѣйшее прибавленіе *B* только увеличиваетъ количество второго раствора и уменьшаетъ толщину слоя перваго, пока, наконецъ, первый растворъ не исчезнетъ окончательно въ точкѣ *e*. Если затѣмъ продолжать прибавленіе вещества *B*, то получимъ обычную линію растворимости твердаго вещества *B* въ равновѣсн съ растворомъ, которая заканчивается въ точкѣ *f*, точкѣ плавленія чистаго вещества *B*.

Въ области *be* мы имѣемъ въ равновѣсн двѣ жидкія фазы. Пока въ равновѣсн участвуетъ твердое вещество *B*, мы остаемся на прямой *bc*; если же его нѣтъ въ наличности, то система дѣлается независимой, такъ что можно мѣнять ея температуру. При этомъ получаемъ кривую *bde*, которая получается для взаимной растворимости двухъ жидкостей (фиг. 37, стр. 244). Нѣтъ необходимости, чтобы кривая эта заканчивалась въ точкахъ *b* и *e*; она можетъ быть продолжена въ область болѣе низкихъ температуръ, какъ это показано на чертежѣ пунктирными линіями *bc* и *eg*. Однако эти области пересыщены относительно твердой фазы *B*.

Сказанное далеко не исчерпываетъ предмета и даетъ только общій взглядъ на возможное разнообразіе явленій. Изъ разнообразныхъ отношеній, которыя встрѣчаются здѣсь, необходимо указать только, что линіи *Kb* и *db*, изъ которыхъ первая представляетъ равновѣсіе твердаго вещества *B* съ растворомъ, а вторая того же раствора съ жидкостью, заключающей въ преобладающемъ количествѣ *B*, пересѣкаются подъ угломъ, величина котораго зависитъ отъ теплоты плавленія твердаго вещества *B* въ такой же степени, какъ переломъ линіи упругости пара (стр. 131) при точкѣ плавленія льда зависитъ отъ теплоты его плавленія. Раствореніе твердаго вещества въ жидкости имѣетъ много сходства съ испареніемъ и потому все изложенное для одной области легко можетъ быть перенесено въ другую область и можетъ послужить источникомъ новыхъ выводовъ. Однако здѣсь мы встрѣчаемся съ такимъ разнообразіемъ фактовъ, что теперь не мѣсто излагать ихъ, и изученіе ихъ придется предоставить болѣе подробнымъ учебникамъ.

Ф. Твердые растворы.

На-ряду съ газообразными и жидкими растворами можно ожидать по аналогіи существованіе твердыхъ растворовъ, т. - е. такихъ веществъ, которыя при твердомъ агрегатномъ состояніи обладаютъ свойствами растворовъ: непрерывнымъ измѣненіемъ состава и соотвѣтственно съ этимъ непрерывнымъ измѣненіемъ свойствъ. И дѣйствительно, Фант-Гоффъ показалъ (1890), что цѣлый рядъ навѣстныхъ явленій подходитъ подъ понятіе твердыхъ растворовъ.

Прежде всего непрерывнымъ измѣненіемъ состава и такимъ же непрерывнымъ измѣненіемъ свойствъ обладаютъ смѣси изоморфныхъ кристалловъ. Слѣдовательно, онѣ могутъ служить примѣрами твердыхъ растворовъ. Къ изоморфнымъ смѣсямъ примыкаютъ довольно часто встрѣчающіяся смѣси двухъ кристаллическихъ веществъ, которыя въ отдѣльности кристаллизуются въ различныхъ формахъ, но вмѣстѣ даютъ однородные кристаллы, форма которыхъ соотвѣтствуетъ формѣ преобладающаго компонента. Сюда относятся нафталинъ и нафтолъ, бензойная и салициловая кислоты.

Далѣе сюда примыкаютъ тѣ случаи, когда жидкія или газообразныя вещества соединяются въ перемѣняемыхъ отношеніяхъ съ твердыми, образуя твердые же растворы, свойства которыхъ измѣняются непрерывно вмѣстѣ съ составомъ. Примѣромъ можетъ служить нѣкоторыя цеолиты—встрѣчающіеся въ природѣ силикаты, содержащія воду. Изъ этихъ кристалловъ можно выдѣлать заключающуюся въ нихъ воду въ любомъ количествѣ, не измѣняя физической однородности ихъ свойствъ: они остаются прозрачными, и упругость ихъ паровъ непрерывно уменьшается въ томъ же отношеніи, какъ и содержаніе воды. Мало того, выдѣленную воду можно замѣнить въ нихъ другими жидкостями: спиртомъ, сероуглеродомъ, хлороформомъ и т. н., и все-таки кристаллъ не теряетъ при этомъ ни своей однородности, ни прозрачности.

Поглощеніе газообразныхъ веществъ съ образованіемъ твердыхъ растворовъ, очевидно, не отличается существеннымъ образомъ отъ предыдущаго случая, такъ какъ, смотря по вѣшнему давленію, одно и то же вещество, воду или хлороформъ, можно разсматривать то какъ жидкость, то какъ паръ. Трудно сгущаемые газы не имѣютъ особой склонности давать твердые растворы; однако и здѣсь встрѣчаются исключенія, изъ которыхъ наиболѣе навѣстенъ водородистый палладій. Точно такъ же желѣзо можетъ давать съ водородомъ твердый растворъ; если пространство, изъ котораго выкаченъ воздухъ, закрыть желѣзной пластинкой и послѣднюю сдѣлать катодомъ, помѣстивъ въ разбавленную кислоту, то вскорѣ въ пустомъ пространствѣ появляется водородъ, который, растворившись въ желѣзѣ на одной сторонѣ пластинки, продифундировалъ къ другой.

Существенное различіе раствора и простой смѣси заключается въ томъ, что образованіе раствора изъ компонента можетъ совершать работу, и потому обратное разложеніе раствора на его компоненты требуетъ затраты навѣстной работы. Все это мы наблюдаемъ и въ твердыхъ растворахъ. Легче всего обнаружить это въ твердыхъ растворахъ летучихъ веществъ. Растворенное вещество въ растворѣ всегда должно имѣть меньшую упругость пара, чѣмъ въ чистомъ видѣ при той же температурѣ, такъ какъ только въ этомъ случаѣ будетъ выполнено указанное только-что условіе.

Работа, которую нужно затратить, чтобы выдѣлать компоненты изъ ихъ раствора, можетъ быть найдена слѣдующимъ образомъ: обративъ въ паръ при постоянной температурѣ одну граммъ-молекулу чистаго вещества при нормальномъ давленіи (работа = RT), затѣмъ дадимъ газу расширяться пока онъ не достигнетъ давленія, при которомъ онъ будетъ въ равновѣсіи съ растворомъ (работа = $RT \ln \frac{p}{p_1}$); наконецъ, заставимъ его поглотиться растворомъ (работа = $-RT$). Если p —упругость пара чистой жидкости, а p_1 —раствора, то при

этих трех процессах на каждую молекулу придется работа, выражаемая формулой:
 $RT + RT \ln \frac{P}{P_1} - RT = RT \ln \frac{P}{P_1}$. Такую работу нужно затратить, чтобы разложить раствор на его компоненты.

Здесь мы прикинули, что количество раствора очень велико сравнительно с количеством пара, так что при наших операциях не замечалось конечного изменения в составъ всего раствора, а, следовательно, и в измененіи упругости пара. Предполагается, что это условие выполняется всегда.

И действительно, въ твердыхъ растворахъ наблюдается подобное пониженіе упругости пара, такъ что и въ этомъ отношеніи обнаруживаются въ этихъ веществахъ свойства растворовъ.

Если не удастся обнаружить совершаемую работу или, вообще говоря, пониженіе химическаго потенциала раствореннаго вещества съ помощью непосредственнаго измѣренія упругости пара, то это удастся въ большинствѣ случаевъ сдѣлать инымъ какимъ-нибудь путемъ. Наряду съ пониженіемъ упругости пара въ растворахъ наблюдается также пониженная сравнительно съ чистымъ веществомъ растворимость во всѣхъ растворителяхъ; то же слѣдуетъ сказать объ электродвижущей силѣ такихъ элементовъ, въ которыхъ потребляется растворенное вещество, и т. д. Эти критеріи точно такъ же свидѣтельствуютъ о томъ, что твердые растворы действительно обладаютъ природой растворовъ.

Хотя въ качественномъ отношеніи обнаруживается полное соответствіе твердыхъ растворовъ съ жидкостями, однако попытки дать этимъ возрѣніямъ количественное доказательство пока еще не привели къ безусловно вѣрнымъ результатамъ, такъ какъ на-ряду съ отдѣльными удачными случаями наблюдаются другіе, не находящіе себѣ пока объясненія.

Большое сходство съ твердыми растворами обнаруживаютъ въ своихъ отношеніяхъ такіа системы, въ которыхъ рѣшающимъ факторомъ является, несомнѣнно, поверхностная энергія. Всѣмъ хорошо извѣстно, что твердыя тѣла, находясь въ соприкосновеніи съ воздухомъ, покрываются слоемъ газовъ, образующихъ составныя части воздуха: азотомъ, кислородомъ, водой и углекислотой, причемъ въ этомъ случаѣ газы находятся въ немомъ количественномъ отношеніи, чѣмъ въ воздухѣ. Явленіе это носитъ общій характеръ; составъ газоваго слоя мѣняется съ природою взятыхъ веществъ. Явленія смачиванія точно такъ же относятся сюда. Всѣ эти явленія имѣютъ то общее, что образованіе поверхности, покрытой подобнымъ слоемъ, происходитъ само собою, т. е. могло бы совершать работу. Такимъ образомъ здѣсь мы имѣемъ дѣло съ особеннымъ видомъ поверхностной энергіи, противоположнымъ обыкновенной ея формѣ; здѣсь образованіе смоченной поверхности не только не требуетъ затраты работы, какъ образованіе свободной поверхности жидкости, но производитъ нѣкоторую работу.

Совершенно такіа же явленія наблюдаются въ томъ случаѣ, если въ жидкій растворъ внести твердое тѣло съ большою поверхностью. Здѣсь также дѣйствуетъ избирательная поверхностная энергія, которая проявляется въ накопленіи раствореннаго вещества на поверхности твердаго тѣла. Весьма удачно примѣняется это свойство, когда костяной уголь или другія пористыя тѣла употребляются для обезпѣченія нечистыхъ жидкостей, напримѣръ, сахарнаго раствора сырца. При этомъ обнаруживается, что это очищающее дѣйствіе сказывается не только на красящихъ веществахъ, но и на другихъ примѣсяхъ; фактъ этотъ прежде не находилъ себѣ объясненія, съ современной же точки зрѣнія онъ понятенъ самъ собою.

Эти системы, состоящія изъ твердаго вещества съ прилипшими къ поверхности или поглощенными веществами, относятся совершенно такъ же, какъ твердые растворы или растворы вообще. Поглощенные вещества обладаютъ всегда меньшею упругостью или вообще меньшимъ химическимъ потенциаломъ, чѣмъ въ чистомъ состояніи, причемъ пониженіе упругости тѣмъ больше, чѣмъ меньше относительное количество поглощеннаго вещества. Обѣ эти величины,

какъ и въ растворахъ, представляютъ однозначныя функции относительно другъ-друга. Точно такъ же здѣсь можно получить состояніе насыщѣнія, приведя такую систему въ равновѣсіе съ чистымъ веществомъ. Что касается количества вещества, поглощаемаго единицей поверхности, то вопросъ этотъ пока мало выясненъ; повидимому, оно не выходитъ изъ тѣхъ границъ, которыя были найдены раньше для смачиванія (стр. 112), т. е. меньше одной миллионной грамма на квадратный сантиметръ.

Есть еще одинъ родъ системъ, которыя обнаруживаютъ ту же непрерывность въ пониженіи упругости пара вещества, это—кисеобразныя или коллоидальныя вещества. Прекраснымъ примѣромъ можетъ служить обыкновенный столярный клей; въ соприкосновеніи съ влажнымъ воздухомъ онъ поглощаетъ пары воды до извѣстнаго предѣла, который мѣняется всегда непрерывно сообразно съ парціальнымъ давленіемъ водяного пара. Это опять-таки напоминаетъ намъ свойства растворовъ вообще и твердыхъ растворовъ въ частности.

Всѣ эти разнообразныя явленія, повидимому, могутъ быть связаны между собою на почвѣ поверхностной энергіи. Участіе ея при абсорпціи несомнѣнно; точно такъ же новѣйшія изслѣдованія начинаютъ подтверждать, что она играетъ роль и въ коллоидальныхъ веществахъ. Микроскопическими изслѣдованіями удалось доказать (Вючли, 1893—99), что всѣ коллоидальныя тѣла имѣютъ ячеистую (wabige) структуру, т. е. состоятъ изъ полыхъ ячеекъ, окруженныхъ тонкими стѣнками. Благодаря этому получается громадная поверхность, которая пропорціональна количеству вещества, и такимъ образомъ величина абсорпціи не зависитъ отъ внѣшней формы тѣла. Необыкновенное сильное развитіе явленія абсорпціи, которое замѣчалось въ коллоидальныхъ тѣлахъ, находятъ теперь себѣ объясненіе.

Переходъ отъ этихъ веществъ къ растворамъ можетъ быть объясненъ на основаніи соображеній, высказанныхъ на страницѣ 112. Напомнимъ, что двѣ отчасти омѣшывающіяся жидкости при переходѣ черезъ критическую точку растворенія мѣняютъ знакъ общей поверхностной энергіи, которая раньше проявляла свое дѣйствіе въ уменьшеніи поверхности, а теперь способствуетъ увеличенію ея. Этотъ второй видъ поверхностной энергіи какъ-разъ и есть та форма ея, которую выше мы признали за существенную причину явленія абсорпціи. Такимъ образомъ всѣ эти разрозненныя явленія связываются между собою общей причиной, причѣмъ мы наблюдаемъ въ нихъ полное соотвѣтствіе въ ихъ влияніи на упругость пара или вообще на химическій потенциалъ раствореннаго вещества.

ГЛАВА ШЕСТАЯ.

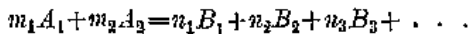
Дальнѣйшія химическія равновѣсія второго порядка.

Самый общій случай равновѣсія второго порядка наблюдается тогда, когда оба компонента составляютъ одну фазу, въ которой компоненты и продукты ихъ реакціи находятся въ состояніи однородной смѣси или раствора. Въ томъ случаѣ, когда всѣ эти вещества газообразны, можно дать общее рѣшеніе вопроса о влияніи температуры и давленія на равновѣсіе. Въ жидкихъ системахъ это возможно только тогда, когда мы имѣемъ дѣло съ разведенными растворами, т. е. когда отдѣльныя вещества составляютъ большую часть или, наоборотъ, очень малую долю общей смѣси. Въ этомъ случаѣ въ системѣ возможны троякаго рода независимыя измѣненія; за независимыя переменныя мы можемъ принять температуру, давленіе и еще одну переменную, напримѣръ, концентрацію одного изъ веществъ или же отношеніе обоихъ компонентовъ, или, наконецъ, какую-нибудь иную величину, опредѣляющую составъ смѣси; тогда опредѣлятся и другія черты системы, какъ-то: концентраціи всѣхъ веществъ.

Это разнообразіе явленій уменьшается по мѣрѣ увеличенія числа фазъ.

Такъ, при двухъ фазахъ независимыхъ переменныхъ двѣ, при трехъ — только одна. Эти системы обнаруживаютъ известное сходство съ равновѣсіями перваго порядка, имѣющими ту же степень независимости. И мы не разъ будемъ пользоваться аналогіей этихъ явленій, чтобы выяснитъ управляющіе ими законы.

Общая реакція, ведущая къ равновѣсію втораго порядка, можетъ быть выражена въ видѣ слѣдующей химической формулы:



гдѣ A_1 и A_2 — компоненты, B_1 , B_2 и B_3 — продукты ихъ взаимодействія, а m_1 , m_2 , n_1 , n_2 — молекулярные коэффициенты реакціи. Число различныхъ продуктовъ, которые могутъ образоваться изъ компонентовъ и принимать участіе въ равновѣсіи, говоря теоретически, не ограничено. Въ дѣйствительности число это почти никогда не превосходитъ двухъ, часто же имѣется всего одинъ продуктъ реакціи; въ другихъ случаяхъ обыкновенно можно бываетъ разбить уравненіе на болѣе простые уравненія. Такимъ образомъ достаточно будетъ разсмотрѣть только эти два случая.

Такъ какъ въ однофазномъ равновѣсіи втораго порядка кромѣ давленія и температуры имѣется всего лишь одна независимая переменная, то концентраціи различныхъ продуктовъ, образующихся одновременно, не могутъ быть независимы другъ отъ друга, и если дана концентрація одного вещества, то этимъ уже опредѣлены концентраціи и всѣхъ прочихъ. Поэтому между концентраціями веществъ существуютъ известныя соотношенія, которыя позволяютъ исключить изъ уравненія равновѣсія всѣ концентраціи кромѣ одной; такимъ образомъ удается привести это уравненіе къ такому виду, какъ если бы имѣлся всего одинъ продуктъ реакціи.

Если исходить изъ закона дѣйствія массъ, то для того случая, когда имѣется всего одинъ продуктъ реакціи, уравненіе равновѣсія будетъ имѣть слѣдующій видъ:

$$a_1^{m_1} a_2^{m_2} = K \cdot b^n,$$

гдѣ a_1 и a_2 — концентраціи компонентовъ, b — концентрація продукта, а m_1 , m_2 и n — молекулярные коэффициенты реакціи. Такимъ образомъ произведеніе концентраціи компонентовъ должно быть пропорціонально концентраціи продукта, причемъ каждая концентрація возводится въ степень, выражаемую молекулярнымъ коэффициентомъ ея.

Уравненіе это можетъ быть выведено совершенно тѣмъ же путемъ, какимъ мы пользовались при выводѣ уравненія равновѣсія перваго порядка при газахъ (стр. 232), гдѣ нами примененъ былъ принципъ виртуальныхъ перемѣнній энергій. Если мы обозначимъ давленія соответствующей концентраціи a_1 , a_2 и b черезъ p_1 , p_2 и q , то виртуальная работа выразится черезъ $m_1 R T d \ln p_1 + m_2 R T d \ln p_2 - n R T d \ln q$; изъ условія, что выраженіе это должно равняться 0, получаемъ уравненіе $p_1^{m_1} \cdot p_2^{m_2} = r \cdot q^n$. Но давленіе пропорціонально концентраціямъ, и потому это уравненіе идентично съ приведеннымъ выше:

$$a_1^{m_1} \cdot a_2^{m_2} = K \cdot b^n.$$

Примѣромъ химическаго равновѣсія этого рода можетъ служить іодистый водородъ. При температурахъ, близкихъ къ темнокрасному каленію, газъ этотъ распадается на водородъ и пары іода; съ другой стороны, при той же температурѣ происходитъ и обратное образованіе іодистаго водорода изъ его компонентовъ; обѣ эти реакціи неполныя и приводятъ къ химическому равновѣсію, выражаемому формулой $H_2 + J_2 = 2HJ$. Поэтому уравненіе равновѣсія для этого случая принимаетъ видъ: $a_1 \cdot a_2 = k \cdot b^2$, который приводитъ насъ къ слѣдующимъ выводамъ:

а) Равновѣсіе не зависитъ отъ давленія или концентраціи, потому что если умножимъ всѣ концентраціи на одинъ и тотъ же множитель, то онъ сокра-

тятся въ обѣихъ частяхъ уравненій. Такимъ образомъ равновѣсіе зависитъ только отъ отношеній концентрацій, а не отъ ихъ абсолютной величины.

Свойство это наблюдается далеко не при всѣхъ равновѣсіяхъ второго порядка, но только въ тѣхъ случаяхъ, въ которыхъ можетъ сократиться общій множитель, какъ это было въ только-что приведенномъ случаѣ. Это бываетъ тогда, когда сумма молекулярныхъ коэффициентовъ въ обѣихъ частяхъ уравненія равновѣсія одинакова, т. е. когда $m_1 + m_2 = n$. Условіе это идентично съ условіемъ, что при реакціи давленіе или объемъ газовой смѣси не измѣняется. Изъ выясненнаго раньше закона непосредственно слѣдуетъ, что реакція, не оказывающая вліянія на давленіе, съ своей стороны не испытываетъ никакого вліянія со стороны давленія. §

Опыты съ іодистымъ водородомъ подтвердили это заключеніе въ широкихъ предѣлахъ.

б) Концентрація ни одного изъ веществъ не можетъ равняться 0. Чѣмъ больше увеличивать концентрацію одного изъ нихъ, напримѣръ, водорода, тѣмъ болѣе уменьшается концентрація другого, напримѣръ, іода. Однако измѣненія эти всегда совершаются въ конечныхъ предѣлахъ.

с) Если къ чистому водороду прибавить небольшое количество іода, то послѣдній далеко не сплошн превратится въ іодистый водородъ, но лишь въ извѣстномъ отношеніи, которое зависитъ отъ величины константы k ; пока прибавленное количество іода незначительно, количество неизмѣнивагося іода пропорціонально количеству іодистаго водорода. Это непосредственно слѣдуетъ изъ уравненія, если мы, согласно предположенію, примемъ въ немъ концентрацію водорода за постоянную.

д) Равновѣсіе не измѣнится, если концентраціи іода и водорода переменить другъ на друга, такъ какъ при этомъ величина ихъ произведеній не измѣнится. Это опять-таки не всегда наблюдается въ равновѣсіяхъ второго порядка, а только въ томъ случаѣ, когда $m_1 = m_2$.

е) При одинаковомъ общемъ давленіи количество образовавшагося іодистаго водорода достигаетъ максимума, когда іодъ и водородъ взяты въ эквивалентныхъ количествахъ. Это слѣдуетъ изъ того, что произведеніе двухъ множителей, сумма которыхъ постоянна, имѣетъ максимальную величину въ томъ случаѣ, когда оба множителя одинаковы.

Всѣ эти выводы подтверждены на опытѣ.

Другой примѣръ представляетъ равновѣсіе между треххлористымъ фосфоромъ, хлоромъ и пятихлористымъ фосфоромъ. Реакція выражается уравненіемъ $PCl_3 + Cl_2 = PCl_5$, и потому уравненіе равновѣсія принимаетъ форму:

$$a_1 \cdot a_2 = k \cdot b.$$

Въ этомъ случаѣ давленіе оказываетъ извѣстное вліяніе на равновѣсіе, такъ какъ если всѣ концентраціи умножить на одного и того же множителя, то онъ не сократится, и уравненіе сдѣлается невѣрнымъ. Легко видѣть, что если утроить концентрацію a , то, чтобы не нарушить равенства, придется увеличить b въ девять разъ. Такимъ образомъ при увеличеніи давленія увеличивается количество соединенія за счетъ компонентовъ и наоборотъ. Такъ какъ соединеніе образуется изъ компонентовъ съ уменьшеніемъ объема наполовину, то легко видѣть, что изъ всѣхъ возможныхъ реакцій наступаетъ та, которая отвѣчаетъ на повышение давленія уменьшеніемъ объема. Точно такъ же при увеличеніи объема происходитъ образованіе большаго количества компонентовъ; и здѣсь давленіе уменьшается вслѣдствіе этого не такъ сильно, какъ оно уменьшилось бы, если бы не было никакой реакціи.

Опыты съ пятихлористымъ фосфоромъ въ общихъ чертахъ подтвердили заключеніе, выведенное только-что изъ закона равновѣсія. Однако пока еще не имѣется болѣе точныхъ количественныхъ доказательствъ.

Реакція между газами, въ которой взаимодействіе компонентовъ сопровождалось бы

увеличеніемъ объема, обладало бы противоположными свойствами; здѣсь разложеніе увеличилось бы съ повышеніемъ давленія, а уменьшеніе давленія способствовало бы образованію соединенія. Однако такого химическаго равновѣсія неизвѣстно.

Что касается вліянія температуры на равновѣсіе, то его можно опредѣлить совершенно тѣмъ же способомъ, какимъ мы пользовались при равновѣсіи перваго порядка. Работа, соответствующая уничтоженію m_1 и m_2 молекулъ компоненто́въ и образованію n молекулъ продукта, выражается формулой: $m_1RT(\ln p_1 - \ln p_1') + m_2RT(\ln p_2 - \ln p_2') - nRT(\ln q - \ln q')$, а измѣненіе этой работы при малыхъ измѣненіяхъ температуры равно $RTd\ln \left(\frac{p_1^{m_1} p_2^{m_2}}{q^n} \right)$. Выраженіе, стоящее подъ знакомъ логарифма, представляетъ константу равновѣсія, отнесенную къ давленію, и мы снова приходимъ къ формулѣ:

$$\frac{d\ln r}{dT} = -\frac{L}{RT^2},$$

гдѣ L —теплота реакціи, соответствующая полному превращенію согласно уравненію: $m_1A_1 + m_2A_2 = nB$.

Изъ этого вывода еще яснѣе, чѣмъ изъ предыдущаго (стр. 233), видно, что независимо отъ числа реагирующихъ веществъ и, слѣдовательно, отъ порядка реакціи въ результатѣ всегда получается одно и то же уравненіе $\frac{d\ln r}{dT} = -\frac{L}{RT^2}$. Поэтому въ дальнѣйшихъ случаяхъ можно обойтись безъ подробнаго вывода этого уравненія.

Уравненіе это говоритъ намъ, что съ повышеніемъ температуры равновѣсіе измѣняется въ томъ смыслѣ, что при этомъ поглощается теплота, а потому повышеніе температуры оказывается въ дѣйствительности меньше сравнительно съ тѣмъ, которое имѣло бы мѣсто, если бы не было никакой реакціи. Реакція эта однако далеко не всегда состоитъ въ распадѣніи соединенія. Наоборотъ, цианъ, ацетиленъ и нѣкоторые другіе газы представляютъ случаи, гдѣ соединеніе заключаетъ больше энергіи, чѣмъ его компоненты, и гдѣ поэтому повышеніе температуры вызываетъ не распадѣніе соединенія на компоненты, а, наоборотъ, уменьшеніе концентраціи компоненто́въ и образованіе соединенія. Точно также же наблюденія показываютъ, что при самыхъ высокихъ температурахъ, какія только можно получить въ вольтовой дугѣ, углеродъ (который здѣсь можно разсматривать какъ газообразный) легко соединяется съ азотомъ или водородомъ, образуя цианъ или ацетиленъ.

Такихъ образомъ ни теорія, ни опытъ не подтверждаютъ предположенія, что при очень высокихъ температурахъ всѣ соединенія распадаются на свои элементы, какъ это часто допускается еще и теперь. Точно такъ же изъ кинетической теоріи обыкновенно выводятъ, что сложныя молекулы при повышеніи температуры должны въ концѣ-концовъ распасться на отдѣльные атомы благодаря все усиливающимся столкновеніямъ молекулъ; положеніе это находится въ полномъ согласіи съ ходячими ошибочными предположеніями, но совершенно противорѣчитъ и опыту, и рациональной теоріи химическаго равновѣсія, и нужно замѣтить, что до сихъ поръ еще не удалось найти для этого противорѣчія какое-либо подходящее объясненіе.

Къ интересному заключенію приходимъ мы, если положимъ, что $L=0$. Теплота реакціи вообще мѣняется съ температурой (стр. 193), а потому вполне можетъ случиться, что она окажется равной 0. Но тогда также и $d\ln r = 0$, а это значитъ, что равновѣсіе въ этомъ мѣстѣ не зависитъ отъ температуры. Если измѣненіе теплоты реакціи съ температурой обычнаго характера и отъ положительныхъ значеній переходитъ черезъ нуль къ отрицательнымъ (или наоборотъ), то величина сперва увеличивается, а затѣмъ убываетъ (или наоборотъ), и, слѣдовательно, константа равновѣсія проходитъ черезъ максимальную (или минимальную) величину.

Съ подобнымъ случаемъ, повидимому, мы встрѣчаемся при іодистомъ водородѣ, однако имѣющіяся измѣренія не позволяютъ съ увѣренностью утверждать это.

На-ряду съ газами однофазныя равновѣсія второго порядка могутъ образовывать еще и жидкости. Однако вмѣсто количественныхъ законовъ равновѣсія здѣсь могутъ быть указаны только отношенія, которыя опредѣляютъ направленіе измѣненій равновѣсія при измѣненіи его условій. Въ самомъ дѣлѣ, форма уравненій равновѣсія опредѣляется вычисленіемъ работы, совершаемой при возникновеніи или исчезновеніи компонентвъ и ихъ продуктовъ; работу же эту можно точно вычислить только для случая совершенныхъ газовъ и разведенныхъ растворовъ.

Примѣромъ послѣдняго рода можетъ служить двуокись азота. Въ индифферентныхъ растворителяхъ, какъ-то въ хлороформѣ, гексанѣ и т. п., она распадается на болѣе простыя молекулы, согласно уравненію $N_2O_4 = 2NO_2$, т. е. совершенно по тѣмъ же законамъ, какъ и въ газообразномъ состояніи (стр. 232). Однако здѣсь коэффициентъ уравненія равновѣсія не тотъ, что въ газообразномъ состояніи, а мѣняется съ растворителемъ. Въ общемъ степень распада въ различныхъ растворителяхъ гораздо меньше, чѣмъ въ газообразномъ состояніи при той же концентраціи.

Если же реакція протекаетъ не въ разведенномъ растворѣ, то вычисленіе состоянія равновѣсія по экспериментальнымъ даннымъ, согласно простымъ законамъ дѣйствія массъ, не даетъ постоянной величины коэффициента k . Объясняется это тѣмъ, что концентрація реагирующихъ веществъ въ этомъ случаѣ не выражается болѣе частнымъ отъ дѣленія количества вещества (въ граммъ-молекулахъ) на общій объемъ. Вопросъ о томъ, какая величина играетъ здѣсь роль концентраціи, рѣшается въ различныхъ случаяхъ различно. Очень часто концентрацію можно замѣнить молекулярной долей вещества, т. е. отношеніемъ числа молекулъ данного вещества къ общему числу молекулъ смѣси. Однако при этомъ вычисленіи предполагается, что намъ извѣстенъ молекулярный вѣсъ вещества въ жидкомъ состояніи, тогда какъ онъ въ дѣйствительности, смотря по обстоятельствамъ (стр. 111), не только бываетъ отличенъ отъ молекулярнаго вѣса того же вещества въ парообразномъ состояніи, но еще и мѣняется съ температурой и характеромъ прибавленныхъ веществъ.

Для одного частнаго случая имѣются весьма подробныя изслѣдованія химическаго равновѣсія въ жидкости; это тотъ случай, когда растворенное вещество распадается на іоны. Какъ уже было указано раньше (стр. 158), явленіе это наблюдается при раствореніи солей въ водѣ, и вполнѣ возможно, что іоны представляютъ не только отдѣльныя части солей, но что при ихъ образованіи принимаетъ участіе и вода, такъ что они являются гидратами составныхъ частей соли. Къ подробному разсмотрѣнію равновѣсія іоновъ мы возвратимся впоследствии, теперь же къ только-что сдѣланному замѣчанію слѣдуетъ добавить, что вопросъ о томъ, представляютъ ли іоны гидраты, или нѣтъ, не можетъ быть рѣшенъ на основаніи законовъ разбавленныхъ растворовъ. Въ самомъ дѣлѣ, когда n молекулъ раствореннаго вещества соединяются съ m молекулами

воды, заимствуя ее у растворителя, то молекулярная доля $\frac{n}{n+m}$, играющая роль

въ пониженіи пара и точки замерзанія, переходить въ дробь $\frac{n}{N+n-m}$. Но по сдѣланному допущенію мы имѣемъ дѣло съ разбавленнымъ растворомъ, а потому измѣненіе молекулярной доли въ этомъ случаѣ такъ мало, что его врядъ ли можно отличать отъ ошибокъ опыта. При попыткѣ усилить вліяніе, употребляя болѣе концентрированные растворы, опять-таки является сомнѣніе въ примѣнимости для этого случая простыхъ газовыхъ законовъ, а потому наблюдаемая уклоненія нельзя съ увѣренностью приписать возможному образованію гидрата.

Все сказанное справедливо для всѣхъ случаевъ, въ которыхъ растворен-

ное вещество образуетъ соединенія съ растворителемъ, а потому весьма трудно обнаружить присутствіе подобныхъ соединеній внутри однородной жидкости, и вслѣдствіе этого по этому вопросу извѣстно лишь очень немного. Единственное свидѣтельство,— правда, оно даетъ только намеки, а не доказательство,—представляетъ отклоненіе свойствъ растворовъ отъ аддитивной схемы; чѣмъ больше свойства растворовъ отличаются отъ суммы свойствъ компонентовъ, тѣмъ скорѣе можно заключить о существованіи химическаго процесса между ними.

Примѣромъ можетъ служить окраска, принимаемая іодомъ въ различныхъ растворителяхъ. Растворы іода въ сѣроуглеродѣ и хлороформѣ имѣютъ фіолетовый цвѣтъ, въ эфирѣ, петролейномъ эфирѣ и въ другихъ жидкостяхъ имѣютъ краснобурю окраску. Кромѣ того окраска раствора мѣняется съ температурою. Опредѣленіе молекулярнаго вѣса показало, что въ растворахъ обоюроднаго іода содержится въ видѣ J_2 , такъ что наиболѣе вѣроятной причиной измѣненія окраски остается признать образованіе соединенія между іодомъ и растворителемъ. Подробныя изслѣдованія другихъ свойствъ растворовъ этого рода еще болѣе бы подтвердили это предположеніе.

Но могутъ спросить: какъ нужно поступать, чтобы въ случаѣ концентрированныхъ растворовъ опредѣлить дѣйствующую массу, т. е. ту величину, которая является представителемъ вещества въ уравненіи равновѣсія, если только послѣднее сохраняетъ свою форму? Общій методъ экспериментальнаго опредѣленія этой величины заключается въ опредѣленіи парціальнаго давленія, которое присуще пару каждаго вещества надъ смѣсью. По закону взаимнаго замѣщенія фазъ, находящагося въ равновѣсіи, или по закону равенства химическаго потенциала этихъ веществъ въ подобныхъ фазахъ дѣйствующую массу веществъ въ жидкомъ состояніи необходимо принять равной концентраціи ихъ въ газообразномъ состояніи; такимъ образомъ послѣдняя служитъ мѣрою первой.

Отсюда слѣдуетъ, что вещества въ парообразной фазѣ, въ томъ видѣ, какъ они появляются изъ раствора сообразно парціальному давленію, должны между собою находиться въ равновѣсіи, такъ какъ въ противномъ случаѣ можно было бы осуществить регретцшш mobile второго рода. Далѣе легко видѣть, что въ разведенныхъ растворахъ должны имѣть мѣсто тѣ же самые законы равновѣсія, что и въ газахъ. Въ самомъ дѣлѣ, по закону Генри (стр. 237) концентраціи въ растворѣ пропорціональны концентраціямъ въ газообразномъ или парообразномъ состояніяхъ, а по закону Дальтона одновременное присутствіе различныхъ газовъ не оказываетъ никакого вліянія на это отношеніе.

Такимъ образомъ въ разбавленныхъ растворахъ долженъ имѣть мѣсто законъ дѣйствія массъ, который отличается отъ такого же закона для газовъ только величиною постояннаго множителя; послѣдній опредѣляется коэффициентами растворимости участвующихъ въ реакціи паровъ.

Съ этой точки зрѣнія можно опредѣлить, въ какихъ случаяхъ дѣйствующая масса вещества въ растворахъ конечной концентраціи можетъ быть принята пропорціональной молекулярной доли его. Это можно сдѣлать тогда, когда парціальное давленіе пара равно давленію жидкости въ чистомъ видѣ, умноженному на молекулярную долю ея. Выше было указано, въ какихъ случаяхъ опыты привели къ результатамъ, близкимъ къ этому отношенію.

Точно такъ же и формула, указывающая вліяніе температуры на равновѣсіе, теряетъ все свое значеніе для жидкой системы съ конечной концентраціей веществъ. Но только какъ опытнымъ путемъ удается установить, что во всѣхъ случаяхъ дѣйствующая масса вещества увеличивается и уменьшается одновременно съ концентраціей или молекулярной долей, то по крайней мѣрѣ удается доказать, что температура вліяетъ на положеніе равновѣсія въ томъ смыслѣ, что при повышеніи ея наступаетъ реакція, поглощающая тепло.

Если въ равновѣсіи второго порядка имѣются двѣ фазы, то отношенія оказываются особенно просты въ томъ случаѣ, когда одна изъ этихъ фазъ твердая, а другая газообразная. За исключеніемъ сравнительно рѣдкаго случая твердыхъ растворовъ (см. ниже), твердые вещества слѣдуетъ считать веществами посто-

янного состава. Поэтому пары их должны обладать парціальнымъ давленіемъ, зависящимъ только отъ температуры, и слѣдовательно концентрація вещества въ парообразной фазѣ, находящаяся въ равновѣсіи съ твердымъ веществомъ при данной температурѣ, можетъ имѣть только одно значеніе. Въ изотермѣ равновѣсія концентрацію этого вещества можно замѣнить константой, отчего все выраженіе значительно упростится.

Если мы возьмемъ простѣйшую реакцію $m_1 A_1 + m_2 A_2 = n B$, то возможны два случая: въ твердомъ состояніи можетъ быть либо одинъ изъ компонентовъ A_1 или A_2 , либо ихъ соединеніе B . Въ обоихъ случаяхъ уравненіе равновѣсія принимаетъ различную форму. Если постоянную концентрацію мы введемъ въ коэффициентъ k , то получимъ уравненія:

$$a^m = k \cdot b^{n_1} \text{ и } a_1^{m_1} \cdot a_2^{m_2} = k.$$

Въ первомъ случаѣ возведенныя въ степень концентраціи измѣняющихся веществъ взаимно пропорціональны, во второмъ онѣ обратно пропорціональны или образуютъ постоянное произведеніе.

Лучше всего изслѣдованъ второй случай, когда два газообразныхъ вещества даютъ твердое соединеніе. Это бываетъ въ амміачныхъ соединеніяхъ многихъ газообразныхъ кислотъ, и какъ-разъ на этихъ веществахъ (сульфидратъ аммонія, карбоминовокислый аммоній и т. д.) впервые были провѣрены экспериментально законы этихъ явленій и найдено полное согласіе между теоріей и опытомъ (Isambert, 1881).

Примѣромъ можетъ служить сульфидратъ аммонія, который образуется изъ эквимолекулярныхъ количествъ амміака и сѣроводорода согласно уравненію $NH_3 + H_2S = NH_4HS$.

Въ уравненіи равновѣсія оба показателя m будутъ равны единицѣ, и потому оно принимаетъ форму:

$$a_1 \cdot a_2 = k.$$

Измѣнивъ соотвѣственнымъ образомъ константу, на мѣсто концентраціи можно подставить пропорціональныя величины парціальнаго давленія (онѣ могутъ быть измѣрены непосредственно); тогда мы получаемъ уравненіе $p_1 p_2 = r$, которое приводитъ къ слѣдующимъ заключеніямъ:

Если въ газообразной средѣ ни одинъ изъ газовъ не находится въ избыткѣ, то постоянно имѣемъ $p_1 = p_2$. Отсюда слѣдуетъ, что равновѣсіе должно устанавливаться при вполнѣ опредѣленномъ давленіи $p = \sqrt{p_1 \cdot p_2} = \sqrt{r}$, такъ что твердое вещество хотя и даетъ паръ сложнаго состава, тѣмъ не менѣе относится какъ простое вещество, упругость пара котораго зависитъ только отъ температуры. Можно инымъ путемъ доказать, что это явленіе должно быть. Вѣдь мы предположили, что газообразная фаза имѣетъ тотъ же составъ, что и твердая, а это какъ-разъ и характеризуетъ равновѣсіе перваго порядка, поэтому въ предѣлахъ этого условія наша система должна относиться какъ система равновѣсія перваго порядка. Опытъ подтвердилъ это правило въ такой степени, что потребовалось нѣкоторое усиліе, чтобы доказать иное отношеніе системы въ случаѣ, когда газы взяты не въ эквивалентныхъ количествахъ.

Эта упругость диссоціаціи зависитъ отъ температуры и, подобно упругости пара, съ повышеніемъ температуры возрастаетъ. Зависимость выражается формулой $\frac{dp_p}{dT} = \frac{L}{RT^2}$, гдѣ L —теплота образованія твердаго вещества изъ обоихъ газовъ. Доказательство этой формулы легко получить, если разсматривать систему какъ равновѣсіе перваго порядка.

Если напередъ взяты различныя количества обоихъ газовъ, то общее давленіе нельзя болѣе сравнивать съ упругостью какъ бы одного вещества; въ этомъ случаѣ оно больше и мѣняется съ объемомъ. Это видно изъ слѣдующаго.

Если при постоянной температурѣ уменьшить объемъ газовъ, то они частью осядутъ въ видѣ соединенія. Такъ какъ при этомъ исчезаютъ равные объемы обоихъ газовъ, то отношеніе между ними тѣмъ болѣе расходится, чѣмъ меньше общій объемъ. Но общее давленіе равно $p_1 + p_2$, а по закону дѣйствія массъ оба давленія удовлетворяютъ уравненію $p_1 \cdot p_2 = const$. Сумма двухъ множителей съ постояннымъ произведеніемъ, какъ извѣстно, тѣмъ больше, чѣмъ большая разниа между обоими множителями; поэтому общее давленіе тѣмъ больше, чѣмъ меньше при данномъ избыткѣ одного изъ газовъ ихъ общій объемъ. Въ остальномъ оба компонента относятся совершенно симметрично, т. е. одинаковый избытокъ какъ того, такъ и другого газа производитъ одинаковое вліяніе на общее давленіе.

Наоборотъ, если увеличить объемъ, то общее давленіе уменьшается; предѣльная величина его соотвѣтствуетъ \sqrt{p} , т. е. давленію при равномъ количествѣ обоихъ компонентовъ.

Карбоминовокислый аммоній нѣсколько отличается отъ сульфидрата, онъ образуется изъ амміака и углекислоты въ молекулярномъ отношеніи 2 : 1 согласно химическому уравненію $2NH_3 + CO_2 = NH_4 \cdot CO_2 \cdot NH_3$, и потому уравненіе равновѣсія принимаетъ видъ $a_1^2 \cdot a_2 = k$. Здѣсь концентрація обоихъ компонентовъ не симметрична; удвоеніе концентраціи амміака вызываетъ уменьшеніе концентраціи углекислоты въ четыре раза; въ противномъ случаѣ равновѣсія не будетъ.

Это было предсказано теоріей, раньше чѣмъ было сдѣлано наблюденіе; предпринятое затѣмъ изслѣдованіе подтвердило предсказаніе теоріи (Hortsmann, 1872).

Изоженное отношеніе сохраняетъ въ общемъ свою силу независимо отъ того, имѣетъ ли упругость пара неразложившагося твердаго вещества измѣримую величину, вліяетъ, т. е. независимо отъ того, существуетъ ли въ паробразномъ состояніи въ измѣримыхъ количествахъ на-ряду съ компонентами и ихъ соединеніе; въ большинствѣ изслѣдованныхъ до сихъ поръ случаевъ этого не бываетъ; паръ не содержитъ сколько-нибудь замѣтныхъ количествъ соединенія, которыя можно было бы опредѣлять по ихъ вліянію на плотность (для соединенія она въ два или полтора раза больше, чѣмъ для смеси компонентовъ). Тѣмъ не менѣе всего рациональнѣе принимать присутствіе соединенія въ паробразномъ состояніи; это можно объяснить на основаніи соображеній, аналогичныхъ съ тѣми, которыя были высказаны на страницѣ 245. Между случаями, когда соединенія имѣютъ конечную упругость пара, и случаями, когда упругости пара вовсе нѣтъ, не замѣчается никакой рѣзкой граняцы; наоборотъ, разграниченіе это зависитъ только отъ нашихъ аналитическихъ методовъ и потому постоянно мѣняется. Съ другой стороны, принимая въ принципъ, что всѣ вещества нѣсколько летучи, хотя иногда въ очень малой степени, ни разу не приходили къ выводамъ, противорѣчающимъ опыту, а потому мы можемъ пользоваться и впредь этими допущеніемъ.

Иныя явленія наблюдаются въ томъ случаѣ, когда газъ реагируетъ съ твердымъ тѣломъ съ образованіемъ второго газа. Хорошо изученнаго примѣра этого случая пока не имѣется, однако можно съ увѣренностью сказать, какія явленія здѣсь слѣдуетъ ожидать. Чтобы нагляднѣе представить себѣ этотъ случай, положимъ, что какой-нибудь металлъ, соединяясь съ хлоромъ, образуетъ летучій хлоридъ, который при температурѣ опыта снова распадается въ замѣтныхъ количествахъ на свои компоненты. Тогда мы будемъ имѣть равновѣсіе, которое, согласно химической формулѣ $2 Me + n Cl_2 = 2 Me Cl_n$, выразится уравненіемъ $a^n = k \cdot b^2$. Въ этомъ случаѣ увеличеніе давленія одного газа вызываетъ также увеличеніе давленія и другого. Если $n = 2$, то оба давленія все время находятся въ постоянномъ отношеніи; если же n отлично отъ двухъ, то отношеніе измѣняется, но все-таки оба давленія возрастаютъ и убываютъ одновременно.

Веще проще отношенія въ томъ случаѣ, когда имѣются двѣ твердыя фазы; сюда принадлежатъ первые изученные случаи химическаго равновѣсія гетерогенныхъ системъ, извѣстные подъ именемъ диссоціаціи. Точное изслѣдованіе

ихъ существеннымъ образомъ повліяло на намѣненіе широко распространеннаго прежде мнѣнія, что всѣ химическія реакціи протекаютъ до конца.

Законы этого случая равновѣсія вытекаютъ изъ общей формулы, если двѣ имѣющіяся концентраціи принять за постоянныя. Очевидно, что совершенно безразлично, какія изъ величинъ типическаго уравненія $a_1^{m_1} \cdot a_2^{m_2} = k \cdot \delta^n$ принять за постоянныя; всегда получится уравненіе вида $a^n = K$, т. е. въ этомъ случаѣ имѣется всего одна переменная концентрація. Это слѣдуетъ также изъ правила фазъ: при трехъ фазахъ можетъ быть только одна независимая переменная.

Такимъ образомъ этотъ случай равновѣсія можно сравнить съ испареніемъ химически чистаго вещества. Для каждой температуры имѣется всего одно значеніе концентраціи или давленія, при которомъ устанавливается равновѣсіе, и это равновѣсіе не зависитъ отъ количества реагирующихъ веществъ. Существенное отличіе отъ испаренія заключается въ томъ, что для равновѣсія этого рода требуются двѣ твердыя фазы и что когда имѣется только одна фаза, то равновѣсіе оказывается неопредѣленнымъ. Этимъ важнымъ обстоятельствомъ часто пренебрегаютъ, и до сихъ поръ еще попадаются работы объ упругости диссоціаціи подобныхъ системъ, въ которыхъ вовсе не принимается во вниманіе, какія имѣются на-лицо твердыя фазы.

Однимъ изъ первыхъ изслѣдованныхъ случаевъ было разложеніе углекислаго кальція на известь и углекислоту. Твердыя фазы здѣсь—углекислый кальцій и известь, а газообразная—углекислота. Дебре (Debrau, 1867) доказалъ, что разложеніе углекислаго кальція при высокой температурѣ ведетъ къ установленію упругости диссоціаціи, которая для каждой температуры имѣетъ опредѣленную величину. Если давленіе больше, то газъ поглощается известью, пока давленіе не дойдетъ до нормальной величины; если оно меньше, то разлагается углекислый кальцій опять-таки до тѣхъ поръ, пока давленіе не придетъ къ нормѣ.

Впоследствии оказалось, что отношенія не совсемъ такъ просты, какъ думалъ Дебре; повидямому, образуется субъ-карбонатъ, появленіе котораго измѣняетъ величину константы.

Хорошо изученнымъ примѣромъ этого рода равновѣсій могутъ служить явленія вывѣтриванія кристаллическихъ гидратовъ солей. Еще Митчерлихъ (1844) намѣрялъ упругость пара вывѣтривающейся глауберовой соли, и изъ его работы видно, что онъ считалъ упругость пара функцией одной только температуры. Правило это ясно было выражено впоследствии Видеманомъ и Дебре (1866 и 1868), которые подтвердили его опытами. Позднѣйшія, болѣе подробныя изслѣдованія показали, что дѣйствительно количество твердыхъ фазъ не оказываетъ никакого вліянія на давленіе и упругость пара смѣси, состоящей изъ соли и продуктовъ ея вывѣтриванія, зависитъ только отъ температуры.

При этомъ долгое время не обращали вниманія на то, что природа продуктовъ вывѣтриванія оказываетъ на упругость пара такое же вліяніе, какъ и кристаллическій гидратъ. Такъ, если одна и та же кристаллическая соль даетъ при вывѣтриваніи въ двухъ различныхъ случаяхъ различные продукты, то и давленія будутъ различны.

Примѣромъ этого важнаго правила можетъ служить хлористый кальцій. Онъ кристаллизуется обыкновенно съ $6H_2O$, но даетъ также 2 гидрата, содержащіе менѣе воды,— $4H_2O$, которые различны между собою и изъ которыхъ одинъ представляетъ по отношенію къ другому менѣе устойчивую форму. Упругость пара шестиводнаго гидрата оказывается различной, смотря по тому, получается ли при вывѣтриваніи одинъ или другой тетрагидратъ, и притомъ она бываетъ больше при наличности болѣе постоянной формы гидрата.

Замѣненіе это, казалось бы, находится въ противорѣчій съ общими данными опыта, которые показываютъ, что упругость пара неустойчивой формы обыкновенно бываетъ

больше, тѣмъ устойчивой (стр. 135). Противорѣчя исчезаютъ сами собою, если рассмотреть процессъ подробно. Представимъ себѣ двѣ системы: гексагидратъ съ устойчивымъ тетрагидратомъ и тотъ же гексагидратъ съ неустойчивой формой, и положимъ, что онѣ находятся въ общемъ замкнутомъ пространствѣ; тогда вода будетъ перетекаетъ изъ области большаго въ область меньшаго давления, т. е. отъ устойчивой къ неустойчивой формѣ гидрата. Въ результатѣ получится, что въ первой системѣ часть гексагидрата превратится въ болѣе устойчивую форму тетрагидрата, тогда какъ въ другой такое же количество неустойчивой формы перейдетъ въ гексагидратъ. Такимъ образомъ въ результатѣ исчезаетъ неустойчивая форма и увеличивается масса устойчивой формы, тогда какъ количество гексагидрата остается неизмѣннымъ. Подобное отношеніе вполне соответствуетъ предсказаніямъ теоріи, и оно не измѣнилось бы, конечно, если бы мы привели обѣ системы въ непосредственное соприкосновеніе.

Другимъ примѣромъ, подходящимъ подъ ту же схему, могутъ служить амміачныя соединенія нѣкоторыхъ солей (напримѣръ, хлористыхъ металловъ), которыя легко распадаются на соли и газообразный амміакъ. Здѣсь также равновѣсіе зависитъ только отъ температуры и совершенно не зависитъ отъ массы веществъ въ обѣихъ твердыхъ фазахъ, однако оно мѣняется съ измѣненіемъ природы твердыхъ фазъ.

Вліяніе температуры на упругость разложенія находится въ непосредственной связи съ теплотою образованія или разложенія соединенія. Такъ какъ здѣсь въ газообразной фазѣ имѣется всего одинъ переменный компонентъ, то формула равновѣсія упрощается и принимаетъ видъ формулы упругости пара однороднаго вещества. Если обозначимъ черезъ L теплоту соединенія одной граммъ-молекулы водяного пара съ продуктомъ вывѣтриванія гидрата, то получимъ (стр. 93) $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{L}{RT^2}$. Если вычестъ отсюда соответственное уравненіе для

воды $\frac{d \ln p_w}{dT} = \frac{W}{RT^2}$, гдѣ p_w означаетъ упругость пара воды, а W —теплоту сгущенія одной граммъ-молекулы водяного пара при той же температурѣ, тогда получимъ уравненіе: $\frac{d \ln p/p_w}{dT} = \frac{L-W}{RT^2}$. Разность $L-W$ означаетъ не что иное

какъ теплоту соединенія жидкой воды съ продуктомъ вывѣтриванія, и такъ какъ экспериментально обыкновенно опредѣляется какъ-разъ эта величина, то послѣднее уравненіе можетъ быть подвергнуто непосредственной опытной проверкѣ.

Измѣряя упругость пара цѣлаго ряда отчасти вывѣтрившихся солей въ связи съ температурой и сравнивая результаты съ термохимическими опредѣленіями теплоты гидратации, удалось подтвердить это уравненіе. Интересно, что прежнія попытки проверить уравненіе благодаря неточности методовъ привели къ противорѣчивымъ результатамъ, такъ что на основаніи ихъ скорѣе можно было вывести заключеніе о непригодности, чѣмъ о пригодности формулы. Только позднѣйшія изслѣдованія (Frowein, 1887), при которыхъ примѣнялись болѣе уточненные методы опредѣленія упругости, дали результаты, удивительно совпадавшіе съ теоріей.

Только-что описанныя отношенія вполне объясняютъ явленія, наблюдаемыя въ гидратахъ солей на воздухѣ. Какъ извѣстно, нѣкоторые изъ нихъ вывѣтриваются въ атмосферѣ комнатнаго воздуха (глауберова соль), тогда какъ другіа (бура) обыкновенно сохраняютъ свою кристаллизационную воду, хотя въ нѣкоторыхъ случаяхъ и онѣ теряютъ воду. Другія соли, наоборотъ, не обнаруживаютъ въ комнатной атмосферѣ никакихъ явленій вывѣтриванія (сѣрнистый никкель).

Объясняется это тѣмъ, что комнатный воздухъ обыкновенно не бываетъ насыщенъ влагой и содержитъ въ большинствѣ случаевъ 0,6—0,7 предѣльнаго количества водяного пара, которое могло бы находиться при данной температурѣ. Поэтому всѣ тѣ гидраты, которые въ присутствіи продуктовъ своего вывѣтриванія обладаютъ упругостью выше 0,7, должны терять воду и вывѣтриваться; тѣ, упругость которыхъ граничить съ 0,7, относятся,

смотря по обстоятельствамъ, различно, и, наконецъ, тѣ, упругость которыхъ значительно ниже 0.6, не выветриваются.

Если чистый, неповрежденный кристаллъ воднаго гидрата внести въ атмосферу, въ которой упругость воднаго пара ниже упругости диссоціаціи гидрата, то появленіе явленій выветриванія далеко еще необязательно; такъ и во многихъ другихъ подобныхъ случаяхъ, здѣсь точно такъ же наблюдаются явленія нарушенія границъ (см. стр. 235). До тѣхъ поръ, пока не появилась вторая твердая фаза—продуктъ выветриванія, упругость пара не имѣетъ определенной величины и въ предѣлахъ извѣстныхъ границъ (полуустойчивой области, стр. 64) можетъ имѣть любое значеніе; такъ, напримеръ, совершенно не поврежденный кристаллъ глауберовой соли въ воздухѣ обыкновенной влажности можетъ сохраняться, не выветриваясь, произвольно долго, если только устранить доступъ „затравокъ“. Если же въ какомъ-нибудь мѣстѣ кристалла произвести выветриваніе, то тотчасъ обнаружится вліяніе непосредственнаго соприкосновенія второй фазы. Выветриваніе начинается на затронутой точкѣ и правильно распространяется вокругъ нея. Смотри по системѣ кристалла, выветривавшаяся часть будетъ имѣть видъ шара, однооснаго или трехоснаго эллипсоида въ соотвѣтствіи съ оптическими поверхностями волны, хотя, конечно, въ этомъ случаѣ константы другія.

Простейшіе случаи равновѣсія второго порядка между жидкостями и газами были рассмотрѣны выше (стр. 236); они управляются закономъ Генри, по которому концентрации въ обѣихъ фазахъ должны быть пропорціональны другъ другу. Теперь мы рѣшимъ вопросъ, что будетъ въ томъ случаѣ, когда растворенный газъ испытываетъ отчасти химическое превращеніе.

Превращеніе состоитъ въ соединеніи съ растворителемъ и можетъ быть представлено уравненіемъ вида: $m_1 A_1 + m_2 A_2 = n B$. Чтобы вычислить конечное состояніе, допустимъ, что законъ Генри справедливъ только для той части раствореннаго вещества, которая не претерпѣваетъ измѣненія, и что превратившаяся часть его не оказываетъ никакого вліянія. Этотъ законъ независимости распредѣленія вещества между двумя фазами переменннй концентрации отъ присутствія другихъ веществъ, законъ распредѣленія (*Vertellungsatz*), высказывался въ отдѣльныхъ случаяхъ различными изслѣдователями. Наиболѣе широкое и общее выраженіе его далъ Нернстъ (1891).

Если концентрацію неизмѣнившейся части раствореннаго газа назовемъ черезъ a_1 , растворителя черезъ a_2 , а продукта черезъ b , то уравненіе равновѣсія сообразно приведенной выше химической формулѣ будетъ имѣть видъ $a_1^{m_1} \cdot a_2^{m_2} = k \cdot b^n$. Но такъ какъ по положенію мы имѣемъ разведенный растворъ, то концентрація растворителя постоянна, а потому, замѣнивъ константу $k : a_2^{m_2}$ черезъ K , получимъ уравненіе $a_1^n = K \cdot b^n$.

Отсюда слѣдуетъ, что когда $m = n$, т. е. когда изъ каждой молекулы газа образуется одна молекула соединенія, концентрація неизмѣнившейся части всегда пропорціональна концентрации измѣненной части. Поэтому въ этомъ случаѣ законъ Генри постоянно остается въ силѣ, такъ какъ общее количество поглощеннаго газа точно такъ же пропорціонально количеству неизмѣненнаго газа, и все явленіе сводится къ тому, что растворимость повышается настолько, сколько газа перешло въ соединеніе.

Если уравненіе $m = n$ не имѣетъ мѣста, то нѣтъ пропорціональности между неизмѣненной и измѣнившейся частью, и законъ Генри болѣе непримѣнимъ. Легко показать (предоставляемъ это сдѣлать самому читателю), что въ случаѣ, когда $m > n$, кажущаяся растворимость (т. е. общее количество газа, дѣленное на давленіе) увеличивается съ повышеніемъ давленія, тогда какъ для случая, когда $m < n$, она убываетъ съ повышеніемъ давленія.

Случай, въ которыхъ обнаруживается подобное вліяніе на растворимость, изучались неоднократно, однако при этомъ не было получено ни одного примѣра, которымъ можно было бы воспользоваться для количественнаго вычисленія.

Особенно замѣчательно вліяніе химическаго процесса на растворимость галонидоводородныхъ кислотъ. Онѣ, какъ извѣстно, поглощаются водой въ ана-

чительной степени и при сильномъ выдѣленіи тепла. Количество выдѣляющейся теплоты превосходитъ теплоту стуженія въ жидкость чистыхъ газовъ, а потому теплота выдѣляется также и при раствореніи въ водѣ галоидоводородныхъ кислотъ въ жидкомъ состояніи. Далѣе, точка кипѣнія воды при раствореніи въ ней газа сперва повышается, достигаетъ максимума и затѣмъ снова падаетъ. Упругость пара при постоянной температурѣ, очевидно, имѣетъ обратный ходъ. Согласно правилу, указанному на стр. 243, разведенные растворы этихъ кислотъ при перегонкѣ дѣлаются болѣе концентрированными, такъ какъ перегоняется главнымъ образомъ вода; наоборотъ, очень концентрированные растворы теряютъ кислоту и дѣлаются менѣе концентрированными. Въ срединѣ лежитъ концентрація (для хлористаго водорода около 20 процентовъ), при которой паръ имѣетъ тотъ же составъ, что и остатокъ, такъ что растворъ перегоняется безъ разложенія. Что здѣсь мы имѣемъ дѣло не съ химическимъ соединеніемъ, что иногда ошибочно принимается и до сихъ поръ, это доказалъ еще Роско (1860), показавъ, что составъ смѣси мѣняется отъ 18 до 23% при измѣненіи давленія отъ 180 до 5 сантиметровъ ртутнаго столба. Точно такъ же плотность пара указываетъ на смѣсь хлористаго водорода и паровъ воды.

Химическій процессъ, имѣющій мѣсто въ этомъ случаѣ, состоитъ въ сущности въ образованіи іоновъ водорода и галоида. Такъ какъ при этомъ увеличивается число молекулъ, то кажущаяся растворимость, согласно данной выше теоріи, съ повышеніемъ давленія должна уменьшаться. Такъ оно и есть на самомъ дѣлѣ: уже при очень малыхъ давленіяхъ поглощается большая часть газа и повышение давленія вызываетъ сравнительно ничтожное увеличеніе раствореннаго количества.

Къ сказанному о равновѣсіи между твердой и жидкой фазой мало что остается прибавить. Общія соотношенія, выведенныя на основаніи правила фазъ, опредѣляются только числомъ компонентовъ, но никакъ не числомъ образующихся изъ нихъ соединеній. Если изъ компонентовъ и образуются соединенія, то они не оказываютъ никакого вліянія на общія отношенія, и точно такъ же изъ послѣднихъ нельзя вывести никакого заключенія о возможномъ образованіи соединеній; поэтому и до сихъ поръ еще только въ исключительныхъ случаяхъ удовлетворительно рѣшенъ вопросъ, какія соединенія существуютъ въ данномъ растворѣ.

Въ томъ случаѣ, когда между раствореннымъ веществомъ и растворителемъ существуетъ какой-нибудь химическій процессъ, растворимость всегда повышается. Въ самомъ дѣлѣ, когда установится равновѣсіе, то въ немъ принимаютъ участіе твердая фаза и неизмѣнившаяся часть того же вещества, содержащаяся въ растворѣ. Такимъ образомъ кажущаяся растворимость будетъ больше истинной настолько, сколько вещества подверглось превращенію. Химически неизмѣнившаяся часть оказываетъ на растворимость такое же вліяніе, какъ и всякое другое постороннее вещество: если концентрація его незначительна, то и вліяніе это ничтожно; въ противномъ случаѣ вліяніе это оказывается на измѣненіи свойствъ растворителя.

Все сказанное находитъ приложеніе къ хорошо изслѣдованному случаю водныхъ растворовъ солей. Теперь можно положительно сказать, что лишь небольшая часть соли остается въ растворѣ въ неизмѣненномъ состояніи, большая же часть обыкновенно распадается на іоны; это приводитъ къ тому, что соли сильно растворяются въ водѣ.

Если имѣется какое-нибудь средство опредѣлить растворимость неизмѣнивагося вещества, то по избытку найденнаго изъ опыта количества растворившагося вещества сравнительно съ ожидаемымъ количествомъ можно судить о размѣрахъ химическаго процесса. О характерѣ его этимъ путемъ нельзя вывести никакого заключенія; для этого приходится пользоваться другими методами, о которыхъ мы будемъ говорить въ другомъ мѣстѣ.

Могутъ спросить, не увеличивается ли независимость системы при образованіи соединеній въ растворѣ въ силу большей сложности системы. Легко ви-

дѣтъ, что это не можетъ случиться, такъ какъ масса неизмѣнившейся части компонента вполне опредѣляетъ массу образующихся соединеній. Если a_1 и a_2 — концентрации компонентовъ, а b — одного изъ ихъ соединеній, то величины эти связаны между собою уравненіемъ вида: $a_1^{m_1} \cdot a_2^{m_2} = k \cdot b^n$; но такъ какъ a_1 и a_2 опредѣлены заранее, то и b имѣетъ вполне определенную величину. Для каждаго новаго соединенія, которое можетъ возникнуть здѣсь, должно имѣть мѣсто подобное же уравненіе, только съ иной константой k , и ни одно изъ нихъ не вводитъ новой независимой переменнѣй.

Всѣ разсмотрѣнные до сихъ поръ случаи равновѣсія характеризовались тѣмъ, что въ нихъ имѣлись фазы переменнѣй концентрации. Въ системѣ всего съ одной независимой переменнѣй при измѣненіи температуры можно было такъ подобрать концентрацію, что слова получалось состояніе равновѣсія, и подобную систему можно было измѣнять непрерывно въ болѣе или менѣе широкихъ предѣлахъ.

Иначе обстоитъ дѣло, когда вовсе нѣтъ фазъ переменнѣй концентрации. Если въ подобной системѣ измѣнить температуру, то тотчасъ исчезаетъ возможность существованія системы и наступаетъ рѣзкое измѣненіе.

Фазы переменнѣй концентрации образуются прежде всего газами, а затѣмъ жидкими растворами. Неизмѣнная концентрація (съ небольшимъ ограниченіемъ) встрѣчается прежде всего въ твердыхъ тѣлахъ, затѣмъ въ такихъ жидкостяхъ, которыя не растворяютъ въ замѣтномъ количествѣ другія реагирующія вещества. Послѣдній случай встрѣчается сравнительно рѣдко.

Простѣйшій примѣръ подобнаго различія мы встрѣчаемъ въ равновѣсіяхъ перваго порядка. Между парами воды и водой существуетъ широкая область равновѣсія, которая простирается отъ 0° до критической температуры воды—400 градусовъ. Это зависитъ отъ того, что паръ можетъ мѣнять свою концентрацію, и благодаря этому его равновѣсіе съ водой можетъ свободно слѣдовать за измѣненіями температуры. Наоборотъ, равновѣсіе между льдомъ и водой извѣстно въ предѣлахъ едва лишь нѣсколькихъ десятыхъ градуса; оба вещества эти почти вовсе не могутъ измѣнять своей концентрація, и потому при небольшомъ измѣненіи температуры либо весь ледъ переходитъ въ воду, либо вода цѣликомъ превращается въ ледъ.

Конечно, при сильныхъ давленіяхъ можно нѣсколько (правда, весьма мало) измѣнить плотность и, слѣдовательно, концентрацію воды и льда. Однако измѣненія эти дотога малы, что замѣтить ихъ можно только при очень сильномъ давленіи, и потому равновѣсіе системы можетъ существовать лишь въ весьма узкихъ предѣлахъ температуры; при переходѣ за эти предѣлы исчезаетъ то та, то другая фаза.

Подобныя же явленія наблюдаются и въ равновѣсіяхъ втораго порядка.

Число случаевъ, въ которыхъ равновѣсіе перваго порядка образуетъ подобныя системы, — ихъ можно назвать конденсированными системами, — ограничивается двумя; это — случаи, когда имѣются одна твердая и одна жидкая фазы (какъ-то вода и ледъ) или двѣ твердыя фазы. Послѣднее наблюдается въ точкѣ превращенія полиморфныхъ веществъ (стр. 135).

Конденсированное равновѣсіе втораго порядка требуетъ наличности трехъ фазъ; это могутъ быть двѣ жидкія и одна твердая, двѣ твердыя и одна жидкая и, наконецъ, три твердыя фазы. Всѣ эти системы характеризуются тѣмъ, что онѣ могутъ существовать только при определенной температурѣ, практически неизмѣнной, и при измѣненіи этой температуры въ нихъ исчезаетъ одна изъ фазъ.

Мы уже встрѣчались раньше съ случаемъ двухъ жидкихъ фазъ и одной твердой. Онъ наблюдается, когда вещество плавится подъ своимъ растворителемъ. При этомъ безразлично, испытываетъ ли растворенная часть дальнѣйшія химическія превращенія въ растворѣ, или нѣтъ. Въ подобной системѣ наблюдается всего одна температура, при которой твердое и жидкое вещество можетъ существовать на-ряду съ растворомъ. Если нагрѣть систему, то исчезаетъ твердое

вещество и остаются только жидкое и растворъ; если наоборотъ, охладить ее, исчезаетъ жидкое вещество и остаются только твердое и растворъ.

Отношеніе это можно уяснить себѣ на примѣрѣ бензойной кислоты, которая при + 95° плавится подъ своимъ насыщеннымъ растворомъ, образуя жидкость, которая состоитъ главнымъ образомъ изъ бензойной кислоты, но содержитъ также немного и воды. Твердая и жидкая бензойная кислота могутъ существовать рядомъ съ растворомъ только при этой температурѣ. Въ остальномъ температура совершенно не зависитъ отъ количества вещества въ каждой изъ трехъ фазъ, следовательно, и отъ отношеній между количествами обоихъ компонентовъ, если только мы не будемъ выходить за предѣлы, въ которыхъ могутъ существовать всѣ три фазы.

Другимъ примѣромъ могутъ служить эфиръ и вода, которые при — 3, 85° осаждаютъ ледъ, такъ что послѣдній существуетъ здѣсь рядомъ съ насыщеннымъ растворомъ воды въ эфирѣ и эфиръ въ водѣ. Въ этомъ случаѣ точно такъ же температура не зависитъ отъ количественнаго отношенія маселъ и при томъ не мѣняется, если осѣдаетъ или расплавляется произвольное количество льда.

Второй случай, гдѣ жидкая фаза существуетъ рядомъ съ двумя твердыми, представляетъ „плавленіе“ глауберовой соли. Десятиводный кристаллическій гидратъ съѣнокислаго натра плавится при 34°, однако это явленіе нельзя назвать настоящимъ плавленіемъ, такъ какъ одновременно съ этимъ осѣдаетъ безводная соль и образующаяся жидкость не имѣетъ состава глауберовой соли, а бѣднѣе ею. Въ прочихъ отношеніяхъ система эта относится какъ однородное химическое вещество, такъ какъ температура съ дальнѣйшимъ прибавленіемъ тепла остается строго постоянной, пока не исчезнетъ вся глауберова соль и не останется рядомъ съ насыщеннымъ растворомъ одна только безводная соль.

Если къ тремъ твердымъ или жидкимъ фазамъ конденсированнаго равновѣсія прибавить четвертую, парообразную, то получается точка, въ которой система не обладаетъ вовсе независимостью. Свойства подобной четырехкратной точки будутъ описаны нѣсколько ниже. Если удалить четвертую фазу, то система будетъ обладать одной степенью независимости, которая выразится общимъ уравненіемъ:

$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{uT}$ (стр. 92). Такъ какъ газообразная фаза отсутствуетъ, то измѣненіе объема u системы очень мало, тогда какъ теплота реакціи L имѣетъ обычную величину, поэтому, какъ уже было указано, въ простѣйшемъ случаѣ, вода—ледъ, отношеніе $\frac{dp}{dT}$ величина очень большая, т. е. требуются

значительныя измѣненія давленія, чтобы вызвать незначительныя измѣненія температуры равновѣсія. Въ большинствѣ случаевъ измѣненія эти едва могутъ быть замѣчены, и если нѣтъ какихъ-нибудь особыхъ условій, посредствомъ которыхъ можно въ значительной степени возвысить давленіе, то эти конденсированныя равновѣсія кажутся какъ бы связанными съ опредѣленной температурой. На практикѣ съ подобнымъ случаемъ встречаемся при обычномъ опредѣленіи термометрическаго 0° въ тающемъ лѣдѣ. Здѣсь температура зависитъ отъ давленія, но въ столь малой степени, что колебанія давленія при измѣненіяхъ барометра или гидростатическаго давленія не могутъ быть замѣчены даже при очень точныхъ измѣреніяхъ. Такимъ образомъ точки равновѣсія второго порядка можно употреблять для установленія опредѣленныхъ точекъ температуры, какъ это съ давнихъ поръ дѣлается съ помощью равновѣсія перваго порядка.

При изслѣдованіи въ данномъ отношеніи глауберовой соли оказалось, что этимъ путемъ получаютъ чрезвычайно постоянныя температуры, которыми можно пользоваться для установленія опредѣленныхъ точекъ термометра съ такимъ же успѣхомъ, какъ и обыкновенными точками плавленія химически чистыхъ веществъ, напримѣръ, воды. Правда, температура мѣняется отъ присутствія постороннихъ веществъ, какъ и обыкновенная точка плавленія; однако оказалось возможнымъ помощью сравнительно легкой очистки получить глауберову соль, плавящуюся при одной и той же температурѣ съ точностью до $\frac{1}{1000}$ градуса. Температура эта равняется 32,484° по интернаціональной скалѣ или 32,379° по водородному термометру (Richards, 1898).

Другой примѣръ этого рода представляютъ эвтектическія точки (250 стр.), въ которыхъ обѣ твердыя фазы находятся рядомъ съ образующеюся изъ нихъ жидкой смѣсью. Онѣ даютъ температуру равновѣсія, точно такъ же независимую отъ количественныхъ отношеній массъ и опредѣляемую лишь характеромъ участвующихъ веществъ.

Конденсированнымъ равновѣсіемъ, заключающимъ три твердыя фазы при двухъ компонентахъ, пока еще не изучены, и потому нельзя найти подходящаго примѣра. Можно сказать, что для существованія подобныхъ системъ должны существовать такія же отношенія, того же типа, но нѣсколько разнообразнѣе, чѣмъ тѣ, которыя наблюдають въ эвантиотропныхъ и монотропныхъ формахъ химически чистыхъ веществъ (стр. 185).

Если, наконецъ, въ системѣ нѣтъ никакихъ независимыхъ переменныхъ, то должно существовать при двухъ компонентахъ четыре фазы; мы приходимъ такимъ образомъ къ четырехкратной точкѣ, которая соотвѣтствуетъ тройной точкѣ равновѣсія второго порядка (стр. 181). Подобная точка получается, напримѣръ, въ томъ случаѣ, если къ описанной выше системѣ изъ глауберовой соли, безводнаго сѣрнокислага натра и насыщеннаго раствора прибавить еще паръ. Отъ „конденсированной“ тройной точки четырехкратная точка отличается тѣмъ, что въ ней строго опредѣлена не только температура, но и давленіе, и что нельзя произвести ни малѣйшаго измѣненія этихъ величинъ безъ того, чтобы не исчезла одна изъ фазъ.

Изъ четырехъ фазъ *a, b, c, d* подобной точки можно составить четыре системы по три фазы: *abc, abd, acd* и *bcd*. Каждая изъ этихъ трехфазныхъ системъ имѣетъ одну независимую переменную и даетъ кривую упругости. Если одна изъ фазъ парообразна, то три изъ этихъ линій носятъ характеръ линіи упругости пара или диссоціаціи, такъ какъ каждая изъ фазъ, а слѣдовательно и парообразная, встрѣчаются три раза; четвертая линія соотвѣтствуетъ конденсированной системѣ. Если нѣтъ парообразной фазы, то всѣ линіи соотвѣтствуютъ конденсированнымъ равновѣсіямъ и идутъ почти параллельно оси давленій.

Такимъ образомъ у каждой четырехкратной точки сходятся четыре системы съ одной переменной, которыя могутъ быть представлены четырьмя линіями давленія. Эти четыре линіи пересѣкаются, очевидно, въ одной точкѣ, четырехкратной точкѣ. Тамъ, гдѣ пересѣкаются двѣ какія-нибудь линіи, всѣ фазы, принадлежащія двумъ этимъ системамъ, должны находиться въ равновѣсіи; такъ какъ каждая система изъ трехъ фазъ и обѣ группы должны быть различны, то въ точкѣ пересѣченія двухъ линій должны находиться всѣ четыре фазы, образуя тамъ состояніе равновѣсія. Пересѣченіе каждой изъ двухъ прочихъ линій съ одной изъ рассмотрѣнныхъ опять даетъ равновѣсіе этихъ самыхъ четырехъ фазъ, а по правилу фазъ для нихъ можетъ существовать только одна точка равновѣсія. Такимъ образомъ всѣ четыре линіи должны пересѣкаться въ одной точкѣ, какъ, напримѣръ, на фиг. 43.

При двухъ компонентахъ въ равновѣсіи другъ съ другомъ могутъ находиться не болѣе четырехъ фазъ, но можетъ случиться, что два компонента образуютъ болѣе четырехъ различныхъ соединеній или растворовъ или вообще болѣе четырехъ фазъ. Такимъ образомъ является вопросъ, каковы будутъ отношенія, когда число возможныхъ фазъ больше четырехъ.

Въ отвѣтъ на это можно сказать, что въ подобныхъ случаяхъ образуется нѣсколько четырехкратныхъ точекъ, которыя соединены между собою линіею, изображающей равновѣсіе трехъ фазъ, общихъ обѣмъ кратнымъ точкамъ. Такимъ путемъ можетъ быть нанесено произвольно много формъ и соединеній, и наблюденія во многихъ случаяхъ обнаружили какъ-разъ такія отношенія.

Примѣромъ можетъ служить первый случай, подробно изученный въ этомъ отношеніи, это—соединенія двуокиси сѣры съ водою (Rooseboom, 1885).

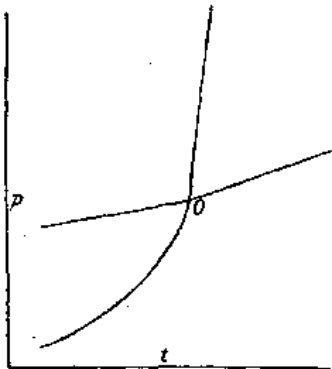
Здѣсь возможны слѣдующія фазы:

а) твердый гидратъ $SO_2 \cdot 7H_2O$;

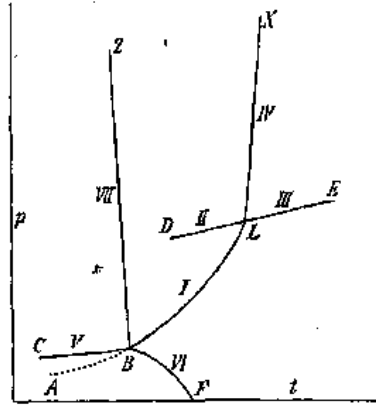
б) Растворъ SO_2 въ водѣ;

- с) растворъ воды въ SO_2 ;
- д) газообразный SO_2 съ водянымъ паромъ;
- е) ледь.

Въ точкѣ L (фиг. 44) встрѣчаются фазы a, b, c, d . Въ точкѣ B — фазы a, b, d, e .



Фиг. 43.



Фиг. 44.

Линія соединеніи I представляетъ равновѣсіе общихъ этимъ точкамъ фазъ a, b, d . Прочія линіи соотвѣтствуютъ фазамъ: II = a, c, d , III = b, c, d , IV = a, b, c , V = a, d, e , VI = b, d, e , VII = a, b, e .

Весьма интересныя отношенія, выясняющіяся при подробномъ изученіи подобныхъ полныхъ системъ равновѣсія, не могутъ быть разсмотрѣны здѣсь въ подробности; желающимъ познакомиться съ ними отсылаемъ къ оригинальнымъ работамъ и къ подробнымъ учебникамъ химіи.

ГЛАВА СЕДЬМАЯ.

Равновѣсія высшихъ порядковъ.

Общая формула для изотермическаго равновѣсія произвольнаго числа компонентовъ можетъ быть выведена совершенно тѣмъ же способомъ, какимъ мы пользовались при выводѣ формулъ для равновѣсія первого и второго порядка.

Пусть дано уравненіе реакціи между данными веществами: $m_1 A_1 + m_2 A_2 + \dots + m_n A_n = n_1 B_1 + n_2 B_2 + n_3 B_3 + \dots$; тогда работа для очень малаго измѣненія состоянія, — предполагается, что всѣ компоненты газообразны, — выразится черезъ $RT d \ln(p_1^{m_1} p_2^{m_2} p_3^{m_3} \dots) / (p_1^{n_1} p_2^{n_2} p_3^{n_3} \dots)$. Изъ условія, что работа эта въ суммѣ должна равняться 0, получаемъ $p_1^{m_1} p_2^{m_2} p_3^{m_3} \dots = k \cdot p_1^{n_1} p_2^{n_2} p_3^{n_3} \dots$. Формула эта представляетъ совершенно общее уравненіе равновѣсія для произвольнаго числа веществъ, образующихъ равновѣсіе при постоянной температурѣ.

Точно такъ же вліяніе температуры выражается общей формулой: $d \ln k / dT = -L / RT^2$, гдѣ L количество тепла, поглощаемаго реакціей, выражаемой уравненіемъ, когда эта реакція совершится до конца.

Общее уравненіе значительно упрощается въ томъ случаѣ, когда въ равновѣсіи участвуютъ твердыя фазы, такъ какъ для каждой твердой фазы соотвѣтственный факторъ p или q принимаетъ постоянную величину. Положимъ, что въ подобномъ равновѣсіи n -аго порядка имѣется ν твердыхъ фазъ; тогда общее число фазъ, считая въ томъ числѣ и газообразную, будетъ $n + 1$; въ такой системѣ будетъ одна независимая переменная, и такая система будетъ имѣть упругость равновѣсія, аналогичную упругости пара и зависящую только отъ температуры. Въ этомъ случаѣ составъ газообразной фазы для каждой данной тем-

пературы будетъ строго опредѣленъ, какъ бы ни была разнообразна смѣсь газовъ; съ измѣненіемъ температуры измѣняется также и составъ газовой смѣси.

Если число твердыхъ фазъ $n=1$, а независимыхъ переменныхъ двѣ, то составъ газовой смѣси можетъ мѣняться и при постоянной температурѣ, однако такимъ образомъ, что одно опредѣленіе устанавливаетъ всѣ прочія отношенія. Въ этомъ случаѣ наблюдаются явленія, аналогичныя тѣмъ, которыя были разобраны на страницѣ 256.

Если имѣется въ равновѣсіи жидкая фаза, то отношенія усложняются; для нихъ пока еще не найдено общаго выраженія. Только для того случая, когда въ жидкой фазѣ одинъ изъ компонентов ¹⁾ находится въ преобладающемъ количествѣ,—что бываетъ довольно часто,—наблюдаются опять-таки болѣе простыя отношенія, благодаря тому, что газовые законы примѣнимы къ растворамъ; въ этомъ случаѣ отношенія, выведенныя для равновѣсія газовъ, находятъ себѣ примѣненіе.

Правило, которымъ слѣдуетъ руководствоваться въ этомъ случаѣ, вытекаетъ изъ того, что дѣйствующая масса преобладающаго вещества или растворителя можетъ быть принята за постоянную, къ прочимъ же веществамъ съ небольшою концентраціей могутъ быть примѣнены газовые законы, причемъ на мѣсто давленія нужно поставить осмотическое давленіе. При этомъ, конечно, можетъ быть въ равновѣсіи сколько угодно твердыхъ фазъ, съ которыми слѣдуетъ поступать, какъ было указано выше.

Замѣтимъ здѣсь одно эмпирическое правило, важное для сложныхъ равновѣсій, именно, что до сихъ поръ ни разу не наблюдалось, чтобы число жидкихъ фазъ было больше числа компонентовъ.

Что касается опредѣленія числа компонентовъ, которое необходимо принимать для даннаго равновѣсія, то по общему правилу необходимо принимать столько компонентовъ, чтобы составъ каждой наличной фазы можно было выразить въ видѣ суммы компонентовъ (въ случаѣ надобности съ отрицательнымъ знакомъ). Это приводитъ насъ къ заключенію, что вообще въ каждомъ данномъ процессѣ слѣдуетъ принимать столько компонентовъ, сколько членовъ въ химическомъ уравненіи, выражающемъ процессъ, но безъ одного. Въ самомъ дѣлѣ, въ обычныхъ частяхъ каждаго уравненія сумма элементовъ должна быть одинакова, а потому каждый членъ этого уравненія можетъ быть выраженъ другими членами, такъ что въ уравненіи, содержащемъ n членовъ, независимыхъ членовъ будетъ только $n-1$.

Правило это справедливо только для простѣйшихъ формъ химическаго уравненія. Но рядомъ съ ними имѣются другія формы, въ которыхъ изъ однихъ и тѣхъ же исходныхъ веществъ одновременно образуются различные продукты. Подобное уравненіе всегда можно разложить на болѣе простыя, къ которымъ уже можно примѣнить только-что приведенное правило.

Каждое уравненіе этого рода ведетъ къ уравненію равновѣсія между возведенными въ степень концентраціями или дѣйствующими массами данныхъ веществъ; это уравненіе равновѣсія включаетъ коэффициентъ, который вообще представляетъ функцію температуры и давленія. Сложное уравненіе включаетъ такихъ коэффициентовъ столько, на сколько уравненій оно распадается. Часто сложное уравненіе можетъ быть разложено на простыя нѣсколькими способами; въ такомъ случаѣ число заключающихся въ немъ простыхъ уравненій выра-

1) Преобладающее вещество можетъ представлять соединеніе изъ многихъ компонентовъ и отъ этого отношенія въ сущности нисколько не мѣняются. Въ самомъ дѣлѣ, каждое сложное вещество, состоящее изъ болѣе простыхъ частей, можно разсматривать какъ компонентъ съ точки зрѣнія даннаго равновѣсія, стоитъ лишь только ввести въ вычисленіе отрицательныя количества. Это не можетъ повести ни къ какимъ недоразумѣніямъ, если только помнить, что эти отрицательныя величины не должны спускаться ниже значеній, которыя опредѣляются общимъ составомъ данной системы.

жаются наименьшимъ числомъ ихъ, которое въ суммѣ даетъ сложное уравненіе. Между коэффициентами различныхъ простыхъ уравненій существуетъ столько числовыхъ отношеній, что получается такое число независимыхъ коэффициентовъ, какое требуется правкомъ.

Такъ, напримѣръ, уравненіе $2CaCO_3 + H_2O = Ca(OH)_2 + CaO + 2CO_2$ заключаетъ пять различныхъ веществъ и должно бы относиться къ четвертому порядку. Однако это уравненіе можетъ быть разложено на болѣе простые $CaCO_3 + H_2O = Ca(OH)_2 + CO_2$ и $CaCO_3 = CaO + CO_2$, изъ которыхъ первое третьяго, а второе второго порядка. Если оба частныхъ уравненія вычесть другъ изъ друга, то получимъ уравненіе $Ca(OH)_2 = CaO + H_2O$, которое представляетъ распаденіе гидрата окиси кальція на окись кальція и водяной паръ. Уравненіе это нельзя считать независимымъ отъ другихъ, и поэтому его коэффициентъ равновѣсія можетъ быть выраженъ какъ функція прочихъ коэффициентовъ.

Обозначимъ парціальное давленіе или дѣйствующую массу каждаго вещества отдѣльной буквой: $CaCO_3 = a$, $H_2O = b$, $Ca(OH)_2 = c$, $CO_2 = d$, $CaO = e$; тогда уравненія $CaCO_3 + H_2O = Ca(OH)_2 + CO_2$ и $CaCO_3 = CaO + CO_2$ дадутъ уравненія равновѣсія $ab/cd = k$, $a/de = r$, гдѣ k и r — константы равновѣсія. Раздѣливъ одно уравненіе на другое, получаемъ $c/be = r/k$; но уравненіе это представляетъ равновѣсіе $Ca(OH)_2 = CaO + H_2O$ и его коэффициентъ равновѣсія представляетъ частное отъ дѣленія двухъ прочихъ коэффициентовъ.

Такимъ образомъ мы приходимъ къ замѣчательному результату, что состояніе равновѣсія между гидратомъ окиси кальція и водянымъ паромъ можетъ быть вычислено, если извѣстно разложеніе углекислага кальція водянымъ паромъ съ одной стороны и распаденіе его на окись кальція и углекислоту — съ другой. Объясняется это тѣмъ, что уравненія химическихъ реакцій можно комбинировать извѣстнымъ образомъ, и это можно дѣлать во всѣхъ тѣхъ случаяхъ, когда различными уравненія заключаютъ отчасти одинаковыя вещества. Всякое новое химическое уравненіе, полученное исключеніемъ этихъ общихъ членовъ, изображаетъ новый химическій процессъ, правда не всегда выполнимый.

Число компонентовъ въ данномъ равновѣсіи опредѣляется характеромъ разсматриваемаго химическаго процесса, такъ что одна и та же система съ измѣненіемъ процесса можетъ имѣть и другое число компонентовъ. Такъ, обычныя измѣненія состоянія воды относятся къ равновѣсіямъ перваго порядка; но если повысить температуру до 2000° , вода станетъ распадаться на водородъ и кислородъ, и получится равновѣсіе второго порядка.

Другое важное положеніе заключается въ томъ, что уравненія, выражающія фазы въ видѣ суммы принятыхъ компонентовъ, должны представлять выполнимую реакцію или дѣйствительное превращеніе. Смѣсь уксусной кислоты, этиловаго и метиловаго алкоголя выдѣляетъ воду и ведетъ къ образованію соответственныхъ ээировъ; реакція эта представляетъ равновѣсіе четвертаго порядка, хотя на-лицо имѣется всего три элемента, комбинаціей которыхъ можно выразить всѣ фазы. Но въ данныхъ условіяхъ опыта указаннаго вещества не могутъ образоваться изъ элементовъ, а потому послѣдніе нельзя принять за компоненты. Если же за компоненты принять четыре изъ названныхъ веществъ, напримѣръ, оба спирта, кислоту и воду, то составъ каждой фазы также можетъ быть выраженъ, такъ какъ остальные два вещества, въ данномъ случаѣ ээиры, не только могутъ быть представлены какъ суммы кислоты и спирта минусъ вода, но эти отношенія могутъ быть выполнены и на опытѣ.

Что касается различныхъ случаевъ равновѣсія третьяго порядка, то они такъ многочисленны, что здѣсь нѣтъ никакой возможности охарактеризовать всѣ типы. Достаточно будетъ описать нѣсколько случаевъ, заслуживающихъ особеннаго вниманія либо по ихъ общему характеру, либо по важности фигурнаго въ нихъ процесса.

Важный въ техническомъ отношеніи случай равновѣсія третьяго порядка представляетъ уравненіе: $H_2O + CO = H_2 + CO_2$, которое изображаетъ взаимодей-

ствіе между окисью углерода, водянымъ паромъ, водородомъ и углекислотой. За компоненты адѣсь можно принять элементы—водородъ, кислородъ и углеродъ; если же за компоненты желательнѣе выбрать такія вещества, которыя имѣются въ наличности, то можно взять для этого любые изъ трехъ газовъ, такъ какъ составъ четвертаго всегда можно выразить въ видѣ суммы (въ случаѣ надобности съ отрицательными членами) трехъ прочихъ газовъ.

Отсюда получается извѣстный произволъ въ выборѣ компонентовъ, который, казавшее бы, долженъ оказывать извѣстное вліяніе на возможность примѣненія закона фазъ. Но легко убѣдиться, что произволъ этотъ касается только выбора, но никакъ не числа компонентовъ, а для закона фазъ принимается во вниманіе лишь последнее.

Если мы обозначимъ давленіе четырехъ компонентовъ соответственно черезъ p_1, p_2, q_1, q_2 , то равновѣсіе выразится формулой: $p_1 p_2 = k q_1 q_2$. Такъ какъ у насъ имѣется три компонента при одной фазѣ, то система должна имѣть четыре независимыхъ переменныхъ; это значить, что на-ряду съ общимъ давленіемъ и температурой мы можемъ произвольно опредѣлять еще два парціальныхъ давленія. Въ этомъ случаѣ общее давленіе не оказываетъ никакого вліянія на равновѣсіе, такъ какъ реакція совершается безъ измѣненія объема и такъ какъ общій множитель, введенный во всѣ давленія, самъ собою сократится въ уравненіи равновѣсія (сравни стр. 256, 257).

Горстманнъ (1877) показалъ, что результаты опытовъ, по крайней мѣрѣ въ общихъ чертахъ, согласуются съ теоріей, однако въ этомъ случаѣ наблюденія ограничивались равновѣсіемъ, которое мгновенно устанавливалось при взрывѣ смѣси окиси углерода и водорода съ недостаточнымъ количествомъ кислорода, и такъ какъ наивысшая температура удерживалась лишь весьма короткое время, то нельзя съ увѣренностью сказать, что равновѣсіе успѣвало установиться; кромѣ того могло быть измѣненіе его при паденіи температуры.

Превращеніе водорода и углекислоты въ водяной паръ и окись углерода поглощаетъ теплоту; слѣдовательно, реакція эта повышеніемъ температуры усиливается. Наоборотъ, чѣмъ ниже температура, при которой устанавливается равновѣсіе, тѣмъ больше образуется водорода. Фактъ этотъ имѣетъ огромное значеніе для реакція полученія „водяного газа“, т. е. продуктовъ взаимодѣйствія водяного пара и угля въ калильномъ жару. Реакція протекаетъ при высокой температурѣ главнымъ образомъ въ смыслѣ уранненія: $H_2O + C = CO + H_2$. Однако на основаніи только что указанныхъ отношеній при низкой температурѣ все болѣе и болѣе преобладаетъ реакція: $2H_2O + C = 2H_2 + CO_2$. При возрастающемъ потребленіи водяного газа важно знать, что количество ядовитой окиси углерода можетъ быть ограничено въ пользу образованія водорода, стоитъ только для этого вести процессъ при возможно низкой температурѣ (Mond, 1897).

Примѣръ равновѣсія съ газообразными и твердыми фазами представляетъ реакція между желѣзомъ и водянымъ паромъ, которая ведетъ къ образованію закиси — окиси желѣза и водорода. Реакція выражается уравненіемъ: $4H_2O + 3Fe = 4H_2 + Fe_3O_4$, и такъ какъ кромѣ двухъ газообразныхъ фазъ имѣются двѣ твердыя, то реакція имѣетъ двѣ независимыхъ переменныхъ. Если даны температура и общее давленіе, то одно изъ парціальныхъ давленій можетъ измѣняться по произволу, другое же парціальное давленіе будетъ имѣть для каждаго случая опредѣленную величину.

Если упругость водяного пара обозначимъ черезъ p , водорода черезъ q и всѣ остальные постоянные множители соединимъ въ константѣ равновѣсія, то получимъ уравненіе $p^4 = k q^4$, или $p = Kq$; это означаетъ, что давленіе водорода пропорціонально давленію водяного пара.

Далѣе изъ термохимическихъ чиселъ слѣдуетъ, что реакція водяного пара на желѣзо выдѣляетъ теплоту, на каждую граммъ-молекулу H_2 34 *J*.

Изъ наблюденій Девиля (Deville, 1870), который не только не подозрѣвалъ этихъ отношеній, но и не замѣтилъ ихъ въ своихъ опытахъ, непосредственно слѣдуетъ подтвержденіе этой формулы. Точно такъ же можно заключить, что

при пониженіи температуры равновѣсія перемѣщается въ сторону образованія водорода, такъ какъ оно совершается съ выдѣленіемъ тепла.

Явленія равновѣсія усложняются съ появленіемъ жидкихъ фазъ, такъ какъ онѣ въ большинствѣ случаевъ образуютъ растворы, въ которыхъ дѣйствующая масса веществъ не имѣетъ постоянной величины какъ въ твердыхъ фазахъ и не всегда пропорціональна концентраціи какъ въ газахъ. Последнее имѣетъ мѣсто только въ разведенныхъ растворахъ, и въ этомъ случаѣ отношенія опять дѣлаются доступными вычисленію.

Изъ реакцій третьяго порядка, совершающихся въ однородной жидкости, назовемъ реакцію взаимодѣйствія органическихъ кислотъ съ алкоголями.

Реакція эта имѣетъ историческое значеніе, такъ какъ на ней впервые были подробно изучены ходъ реакціи во времени и явленіе равновѣсія (Berthelot и Péan de St Gilles, 1862); точно такъ же первые успѣшные опыты теоретической разработки были исполнены также на этой реакціи (Guldberg и Waage, 1867) (van't Hoff 1887).

Если обозначимъ кислоту черезъ $H . A$, а спиртъ черезъ $R . OH$, то реакція можетъ быть написана въ видѣ уравненія: $H . A + R . OH = R . A + H_2O$. При взаимодѣйствіи обоихъ веществъ устанавливается состояніе равновѣсія, которое почти не зависитъ отъ природы кислоты и температуры; оно выражается уравненіемъ вида:

$$a_1 a_2 = k . b_1 b_2,$$

гдѣ a_1 — концентрація спирта, a_2 — кислоты, b_1 — эфира и b_2 — воды; константа k въ большинствѣ случаевъ равна $\frac{1}{4}$. Отсюда слѣдуетъ, что при смѣшеніи эквимолекулярныхъ количествъ кислоты и спирта около $\frac{2}{3}$ ихъ количества переходитъ въ эфиръ и воду.

Многочисленные опыты съ равновѣсіемъ этого рода при вычисленіи обнаружили лишь приблизительное согласіе съ теоріей. Объясняется это тѣмъ, что за дѣйствующую массу здѣсь приходится принимать молекулярную долю вещества (стр. 260); но такъ какъ спиртъ и вода — вещества частью полимеризованныя (стр. 111), то въ этомъ случаѣ какъ-разъ приемъ этого даетъ сомнительные результаты. Тѣмъ не менѣе согласіе получается настолькоъ удовлетворительное, что примѣнимость теоріи въ принципѣ не подлежитъ сомнѣнію.

Если на ряду съ жидкою фазой имѣются твердые, то прежде всего можно спросить, которая изъ нихъ соответствуетъ раствору и эвтектической точкѣ (стр. 250). Чтобы составить себѣ общее понятіе объ этомъ, познакомимся съ координатной системой, которая даетъ возможность изобразить систему съ тремя переменными компонентами.

Начертимъ равносторонній треугольникъ, стороны котораго примемъ за единицы, и замѣтимъ, что каждая точка внутри этого треугольника обладаетъ тѣмъ свойствомъ, что сумма трехъ линий параллельныхъ сторонамъ $pa + pb + pc$ равна длинѣ стороны, т. е. единицѣ. Если мы будемъ относить наши вычисленія къ количеству смѣси, равному одной граммъ-молекулы, то любой составъ ея выразится одной изъ точекъ треугольника. Вершина треугольника соответствуетъ чистымъ веществамъ, стороны — смѣсямъ изъ двухъ компонентовъ, а внутреннія точки — смѣсямъ, образованнымъ всѣми тремя компонентами.

Положимъ теперь, что даны эвтектическія смѣси трехъ паръ веществъ AB , AC и BC , и пусть это будутъ точки K_3 , K_2 и K_1 (фиг. 45). Растворимъ въ жидкой части эвтектической смѣси AB , которая находится въ равновѣсіи съ твердыми веществами A и B , немного вещества C . Тогда температура понизится и одновременно съ этимъ вообще измѣнится отношеніе между A и B въ растворѣ, пока снова не установится равновѣсіе жидкости съ твердыми фазами A и B . Точка, которая теперь будетъ изображать составъ жидкости, лежитъ внутри треугольника въ сосѣдствѣ линіи AB , напримѣръ, при i . Если постепенно прибавлять все новыя и новыя количества C , то точка будетъ отступать все дальше

внутри треугольника такъ, что совокупность этихъ точекъ, которая представляють равновѣсiе раствора съ обѣими твердыми фазами *A* и *B*, образуетъ почти прямую линiю, идущую по направлению, напримѣръ, *K*. Въ концѣ-концовъ растворъ будетъ насыщенъ и относительно вещества *C*, и мы придемъ къ точкѣ, въ которой растворъ образуетъ равновѣсiе со всѣми тремя твердыми фазами.

Совершенно та же картина получается и въ томъ случаѣ, если исходить изъ эвтектической смѣси *AC*; мы получимъ линiю, идущую отъ *K₂* къ *K* и пересекающуюся въ этой точкѣ съ первой линiей. Такъ какъ въ концѣ-концовъ получается то же самое равновѣсiе раствора со всѣми тремя твердыми фазами, то обѣ линiи должны имѣть общую точку; это и будетъ ихъ точка пересѣченiя *K*.

Но то же самое мы получаемъ и для эвтектической смѣси *BC*: ея линiя точно такъ же должна проходить чрезъ *K*, такъ что все явленiе приметъ видъ, изображенный на фиг. 45, гдѣ три линiи равновѣсiя раствора съ двумя твердыми фазами пересекаются въ одной точкѣ, представляющей тройную эвтектическую точку. Легко видѣть изъ сказаннаго, что она лежитъ при болѣе низкой температурѣ, чѣмъ любая изъ трехъ бинарныхъ эвтектическихъ точекъ, въ остальномъ она представляетъ совершенно тѣ же свойства, какъ бинарная точка, и соответствуетъ самой низкой температурѣ, при которой вообще можетъ существовать жидкая фаза, образованная тремя твердыми компонентами. Составъ жидкой фазы не мѣняется во все время, пока происходитъ застыванiе смѣси, а потому и температура не измѣняется, пока имѣется на-лицо жидкая часть.

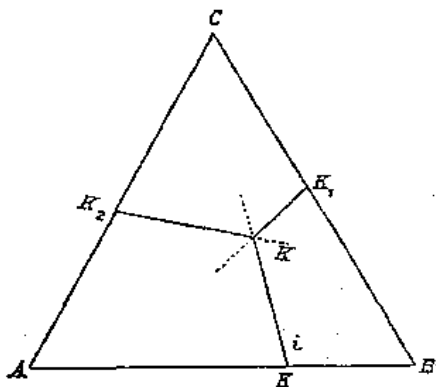


Рис. 45.

Опытъ подтверждаетъ всѣ заключенiя.

Фигура 45 не даетъ намъ понятiя объ измѣненiяхъ температуры. Чтобы принять ихъ во вниманiе, проведемъ перпендикулярно къ плоскости рисунка ординаты и отложимъ на нихъ линiи, пропорциональныя температурамъ. Линiи, проходящiя чрезъ вершины треугольника, составляютъ тогда ребра полой трехгранной призмы.

Фигура 46 наглядно представляетъ намъ это. Точки *A*, *B* и *C* представляютъ точки плавленiя всѣхъ трехъ веществъ, взятыхъ въ отдѣльности. На сторонахъ призмы помѣщаются эвтектическiя точки *K₁*, *K₂* и *K₃*, соответствующiя бинарнымъ смѣсямъ, и отъ этихъ точекъ начинаются линiи тройныхъ смѣсей, которыя сходятся въ тройной эвтектической точкѣ *K*. Точки плоскостей *AK₂K₃K*, *BK₁K₃K* и *CK₁K₂K* соответвуютъ растворамъ, находящимся въ равновѣсiи съ одной твердой фазой, а линiи *K₁K*, *K₂K*, *K₃K* такимъ растворамъ, которые образуютъ равновѣсiе съ двумя твердыми фазами.

Сходство растворенiя съ испаренiемъ, о которомъ не разъ упоминалось, обусловливаетъ то, что состоянiя равновѣсiя второго порядка съ газообразной фазой находятъ себѣ полную аналогию въ равновѣсiяхъ третьяго порядка. Только здѣсь пустое пространство замѣнено растворителемъ, а паръ — раствореннымъ веществомъ. То обстоятельство, что растворитель можетъ соединиться съ компонентами или ихъ соединенiемъ, не можетъ оказывать никакого влiянiя на форму законовъ, если только растворитель взять въ преобладающемъ количествѣ, такъ что растворъ можетъ быть названъ разведеннымъ.

Каковы же границы разведенныхъ растворовъ? На этотъ вопросъ можно отвѣтить, что границы эти опредѣляются до нѣкоторой степени природою этихъ веществъ. Однако можно принять, что растворы, содержащiе менѣе $\frac{1}{5}$ граммъ-молекулы въ литръ, можно рассматривать какъ разведенные. Часто это можно сдѣлать и съ болѣе крѣпкими раство-

рами, но при этомъ надо поступать осмотрительно, такъ, что, желая приблизить къ простымъ растворамъ простые законы, необходимо подвергнуть ихъ предварительнымъ испытаніямъ.

Разсмотримъ теперь однородное равновѣсіе въ растворѣ между двумя компонентами. Къ этому случаю примѣнимо уравненіе, приведенное на страницѣ 256, $a_1^{n_1} a_2^{m_2} = k \cdot b^n$; всѣ приведенныя тамъ отношенія встрѣтятся и въ этомъ случаѣ.

Хорошо изученныхъ примѣровъ этого рода равновѣсія извѣстно больше, чѣмъ для всѣхъ другихъ случаевъ вмѣстѣ взятыхъ, такъ какъ распаденіе бинарныхъ электролитовъ на іоны регулируется какъ-разъ этимъ уравненіемъ (Ostwald, 1888). Здѣсь достаточно будетъ упомянуть объ этомъ, такъ какъ равновѣсія между іонами мы разсмотримъ ниже въ отдѣльности.

Если на-ряду съ жидкими фазами имѣется твердая, то наблюдаются отношенія, указанные на страницѣ 261. Твердое вещество можетъ быть либо соединеніемъ, т. е. продуктомъ реакціи, и тогда произведеніе возведенныхъ въ степень концентрацій его компонентовъ должно быть постоянно (т. е. представляетъ функцію только одной температуры), или же твердое вещество является само однимъ изъ компонентовъ, и тогда объ перемѣнныя, возведенныя въ степень концентрацій, должны быть пропорціональны другъ-другу. Для перваго случая имѣются многочисленныя примѣры въ растворахъ электролитовъ; что касается втораго случая, для котораго пока еще не найдено простѣйшаго типа (стр. 262), то его можно пояснить слѣдующимъ примѣромъ (Noyes and Seidensticker, 1896).

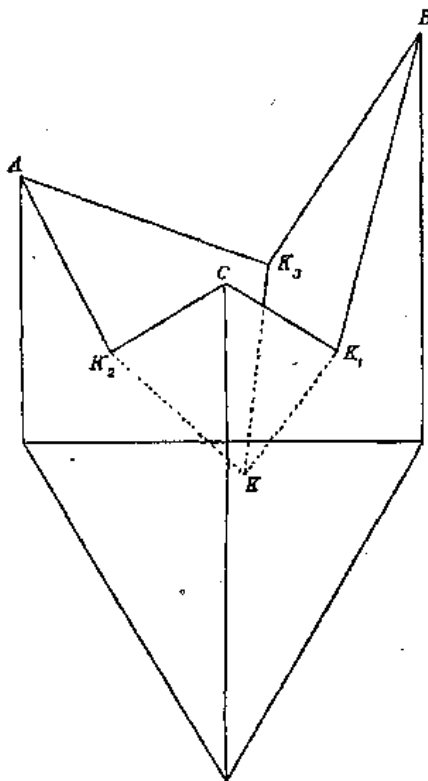
Іодъ растворяется въ водѣ лишь въ небольшомъ количествѣ; но если прибавить въ воду какую-нибудь растворимую іодистую соль, то растворимость іода увеличивается въ значительной степени. Объясняется это тѣмъ, что свободный іодъ присоединяется къ ионѣ, являющемуся въ растворѣ іону іода и образуетъ новый іонъ состава: J_3 . Реакція эта можетъ быть выражена уравненіемъ $J + J_2 = J_3$. Свободный іодъ растворяется до тѣхъ поръ, пока въ силу химическаго равновѣсія между свободнымъ іодомъ и іономъ, J_3 , не перейдетъ въ растворъ такое количество свободного іода, какое соответствуетъ его растворимости въ чистой водѣ. При этомъ предполагается, что растворитель не испытываетъ замѣтныхъ измѣненій въ своихъ свойствахъ, т. е. что растворъ разведенный. Въ этомъ случаѣ равновѣсіе выражается уравненіемъ: $a_1 a_2 = k \cdot b$, въ которомъ концентрація свободного іода a_2 постоянна; поэтому a_1 должно быть пропорціонально b . Это означаетъ, что количество трехіодистаго іона составляетъ постоянное отношеніе съ одноіодистымъ іономъ. Для опытной проверки этихъ данныхъ водный раствор іодистаго калия насыщается при 25° твердымъ іодомъ, затѣмъ поглощенное количество іода титруется и изъ полученнаго числа вычитаютъ ту часть іода, которая просто растворена въ водѣ. Растворимость іода равняется 0,001342 граммъ-молекулъ или 1,342 миллимолекулъ въ литрѣ и опредѣляется отдѣльными опытами, въ которыхъ іодъ растворяется въ чистой водѣ.

KJ	J_3	J	J_3/J
106,3	53,94	52,4	1,03
53,15	26,69	26,46	1,01
26,57	13,34	13,623	1,02
13,29	6,66	6,63	1,01
6,643	3,325	3,118	1,00
3,322	1,710	1,612	1,06

Въ первомъ столбцѣ приведены концентраціи іодистаго калия въ миллиграммъ-молекулахъ въ литрѣ и, следовательно, также концентраціи суммъ $J + J_3$; во второмъ столбцѣ указаны количества раствореннаго іода за вычетомъ постояннаго числа, 1,342, соответствующія растворимости іода въ чистой водѣ; такимъ образомъ числа этого столбца указываютъ концентрацію трехіодистаго іона J_3 . Въ третьемъ столбцѣ приведены концентраціи іодистаго іона J ; числа эти представляютъ разность чиселъ двухъ первыхъ столбцовъ. Наконецъ, въ послѣднемъ столбцѣ даны отношенія J_3/J , которыя, согласно теоріи, должны быть постоянны. Легко замѣтить, что получается полное совпаденіе съ теоріей. Оказывается, что приблизительно половина іодистыхъ іоновъ соединяется съ іодомъ и образуетъ трехіодистые іоны, такъ что разведенный растворъ іодистаго калия растворяетъ столько же свободного іода, сколько содержится въ немъ связаннаго іода.

При очень концентрированных растворах замечаются, какъ всегда, отклоненія, причѣмъ растворится гораздо больше іода, чѣмъ сколько слѣдуетъ по закону пропорціональности. Поэтому насыщенный концентрированный растворъ іода въ іодистомъ калии при разбавленіи водой выделяетъ свободный іодъ. Причина этого явленія лежитъ въ измѣненіи свойствъ растворителя, — благодаря большому химическому сходству концентрированный растворъ іодистаго калия является лучшимъ растворителемъ.

Если въ равновѣсіи принимаютъ участіе двѣ твердыя фазы на-ряду съ растворомъ, то состояніе это можно сравнить съ тѣмъ случаемъ, когда имѣются



Фиг. 46.

двѣ твердыя фазы и парь. Равновѣсіе, выражаемое въ растворѣ уравненіемъ $a_1 m_1 a_2 m_2 = k \cdot b^n$, упрощается тѣмъ, что изъ трехъ концентрацій двѣ имѣютъ постоянную величину. Очевидно, что и третья должна быть постоянной, такъ что въ этомъ случаѣ растворъ имѣетъ вполнѣ опредѣленный составъ, который зависитъ только отъ температуры, но вовсе не зависитъ отъ массы твердыхъ тѣлъ и отъ начальнаго состава раствора.

Примѣромъ могутъ служить двойныя соли. Растворимость сѣрнокислой мѣди въ растворѣ сѣрнокислаго калия мѣняется съ концентраціей послѣдняго такъ, что здѣсь наблюдаются явленія вытѣсненія одной соли другою. Но какъ только на-ряду съ сѣрнокислой мѣдью появится въ осадкѣ двойная соль сѣрнокислаго калия и мѣди, концентрація раствора тотчасъ сдѣлается независимой отъ количества сѣрнокислаго калия. Пока равновѣсіе не установилось, происходитъ раствореніе или осѣданіе одной соли или даже обѣихъ, пока въ растворѣ концентрація всѣхъ компонентов не достигнетъ опредѣленной величины.

Легко видѣть, что въ этомъ случаѣ возможно троякаго рода равновѣсіе, смотря по тому, что образуетъ твердыя фазы: оба ли компонента, или одинъ изъ компонентовъ и ихъ соединеніе. Въ нашемъ примѣрѣ мы имѣли растворы сѣрнокислаго калия и сѣрнокислой мѣди, сѣрнокислаго калия и двойной соли и сѣрнокислой мѣди и двойной соли. Изъ этихъ трехъ равновѣсій одно вообще

неустойчиво, въ данномъ случаѣ первое, такъ что если получить насыщенный растворъ компонентъ, то спустя нѣкоторое время сама собою осѣдаетъ двойная соль; при этомъ одна изъ двухъ простыхъ солей совершенно исчезаетъ изъ раствора и устанавливается новое равновѣсіе.

Для доказательства закона дѣйствія массъ равновѣсія эти неудобны, такъ какъ въ нихъ происходитъ образование ионовъ, что вызываетъ нѣкоторыя усложненія, устраненіе которыхъ сопряжено съ большими трудностями.

Хорошій примѣръ, въ которомъ встрѣчаются различныя фазы равновѣсія и къ которому въ то же время возможно примѣнить законъ дѣйствія массъ, представляетъ образование соединенія антрацена съ пикриновой кислотой въ спиртовомъ растворѣ (Behrend, 1894). Соединеніе это образуется изъ эквимолекулярныхъ количествъ обоихъ компонентовъ.

Приведенная здѣсь таблица заключаетъ результаты опредѣленія растворимости при 25°.

Т В Е Р Д Ы Я Ф А З Ы.

	Антраценъ и пикратъ.					Антраценъ и пикратъ.	Пикратъ.				Пикратъ и пикриновая кислота.	Пикриновая кислота.
	1.	2.	3.	4.	5.		7.	8.	9.	10.		
Антраценъ . . .	0,176	0,190	0,206	0,215	0,223	0,236	0,202	0,180	0,162	0,151	0,149	—
Пикриновая кислота	—	1,017	2,071	2,673	3,233	3,469	3,994	5,037	5,843	6,727	7,511	7,452
Свободный антраценъ = a_1 . . .	—	0,176	0,176	0,176	0,176	0,183	0,140	0,127	0,109	0,098	0,096	—
Свобод. пикриновая кислота = a_2 . . .	—	0,999	2,032	2,623	3,166	3,401	3,926	5,019	5,775	6,659	7,443	—
Пикратъ = b	—	0,032	0,069	0,089	0,119	0,121	0,121	0,121	0,121	0,121	0,121	—
$a_1 a_2/b$	—	5,5	5,2	5,2	4,7	5,1	4,8	5,3	5,2	5,4	5,2	—

Числа означаютъ содержаніе по вѣсу названныхъ веществъ въ 100 частяхъ раствора. Каждый столбецъ даетъ составъ опредѣленнаго раствора, который находится въ равновѣсіи съ указанной твердой фазой. Каждое изъ мѣстъ имѣетъ слѣдующее значеніе.

Подъ антраценомъ и пикриновой кислотой приведены непосредственные результаты анализа, которые даютъ сумму связанной и свободной частей компонентъ. Чтобы опредѣлять свободное количество, были сдѣланы особыя опредѣленія растворимости обоихъ компонентъ въ чистомъ состояніи; полученные числа приведены въ первомъ и последнемъ столбцахъ. Всѣ растворы, находящіеся въ равновѣсіи съ твердымъ антраценомъ, должны содержать 0,176 антрацена. Избытокъ же противъ этого числа слѣдуетъ отнести на счетъ пикрата. То же можно сказать и о растворахъ, насыщенныхъ пикриновой кислотой. Этимъ путемъ можно вычислить количество свободного вещества, а также пикрата въ различныхъ растворахъ. Составъ раствора 6 при сравненіи съ растворомъ 11 долженъ заключать одинаковое съ последнимъ количество пикрата, такъ какъ оба находятся въ равновѣсіи съ твердымъ пикратомъ. Если произвести вычисленія, то получимъ согласные съ опытомъ результаты, хотя совпаденіе будетъ и неполное въ виду значительныхъ опценокъ опыта.

Если составить выраженіе $a_1 a_2/b$, какъ это сдѣлано въ последней строкѣ, то величина эта оказывается приблизительно постоянной, неправильно колеблясь около нѣкоторой средней. Въ растворахъ 2—6 a_1 постоянно, а потому $a_2/b = \text{const}$; въ растворахъ 6—11 b постоянно, а потому $a_1 a_2 = \text{const}$. Растворы 6 и 11 представляютъ случай, когда въ равновѣсіи принимаютъ участіе двѣ твердыя фазы; такіе растворы должны имѣть только одинъ составъ независимо отъ количества присутствующихъ компонентъ. Третій постоянный растворъ долженъ бы образовывать равновѣсіе съ твердымъ антраценомъ и пикриновой кислотой; его не пробовали получить. Онъ лежитъ въ неустойчивой области, но весьма возможно, что захватываетъ и полустойчивую; въ такомъ случаѣ растворъ этотъ можно получить даже въ томъ случаѣ, если бы онъ оказался пересыщеннымъ въ отношеніи пикрата.

Далѣе интересный случай равновѣсія получается при наличности двухъ жидкихъ фазъ. Если взять двѣ жидкости, малорастворимыя другъ въ другѣ, и внести въ нихъ вещество, растворимое въ обѣихъ, то оно распредѣлится между обоими растворителями подобно тому, какъ газъ распредѣляется между жидкимъ растворителемъ и пространствомъ, заключеннымъ надъ нимъ. Законъ

Генри, по которому концентраціи въ обѣихъ фазахъ должны находиться въ постоянномъ отношеніи, дословно примѣняется къ этому случаю. Отношеніе это называется коэффициентомъ распредѣленія. Въ растворахъ газовыхъ концентрація въ жидкости вполне естественно выражается въ доляхъ концентраціи вещества въ занятомъ газомъ пространствѣ; въ случаѣ двухъ жидкостей ни одна изъ нихъ, конечно, не имѣетъ преимущества передъ другой, и, давая коэффициентъ распредѣленія, необходимо указать, въ какой изъ двухъ жидкостей концентрація принимается за единицу. Если, напримѣръ, данъ коэффициентъ распредѣленія янтарной кислоты между водой и эфиромъ и сказано, что онъ равенъ 6,0, то это означаетъ, что

$$\frac{\text{концентрація въ водѣ}}{\text{концентрація въ эфирѣ}} = 6,0$$

Существованіе этого закона было открыто Вертело и Юнгфлейшемъ (1872) и подтверждено на цѣломъ рядѣ примѣровъ. Позднѣйшія равнообразныя примѣненія этого закона доказали его точность и примѣнимость.

Для примѣра приведемъ слѣдующій рядъ опытовъ съ янтарной кислотой.

Концентрація въ водѣ.	Въ эфирѣ.	Отношеніе.
42,4	7,1	6,0
43,8	7,4	6,0
47,4	7,9	6,0

Если изслѣдовать равновѣсіе въ болѣе широкихъ предѣлахъ, то оказывается, что коэффициентъ распредѣленія нѣсколько мѣняется. Причины этого явленія могутъ быть двоякаго рода. Во-первыхъ, часто состояніе раствореннаго вещества мѣняется съ разбавленіемъ раствора, такъ какъ наступаетъ химическое взаимодѣйствіе этого вещества съ однимъ изъ растворителей. Вліяніе подобнаго процесса на коэффициентъ распредѣленія вытекаетъ изъ соображеній, высказанныхъ на страницѣ 265. Если при процесѣ относительное число молекулъ соединенія убываетъ сравнительно съ исходнымъ веществомъ, то масса соединенія возрастаетъ съ увеличеніемъ концентраціи. Если допустить, что эта часть остается въ одномъ и томъ же растворѣ (какъ это наблюдается въ большинствѣ случаевъ), то коэффициентъ распредѣленія возрастаетъ съ увеличеніемъ концентраціи, а съ уменьшеніемъ ея убываетъ. Наоборотъ, если вещество испытываетъ увеличеніе относительнаго числа молекулъ, благодаря химическому вліянію растворителя, то съ увеличеніемъ разведенія раствора все большія и большія количества вещества скопляются въ томъ растворѣ, который оказываетъ вліяніе на это вещество. Наконецъ, если число молекулъ не мѣняется, то разбавленіе не оказываетъ никакого вліянія на коэффициентъ распредѣленія, хотя бы между растворителемъ и раствореннымъ веществомъ и существовалъ химическій процессъ.

Вторая причина, оказывающая вліяніе на измѣненіе коэффициента распредѣленія, это—уклоненія раствора отъ простыхъ газовыхъ законовъ, наблюдаемыя при большихъ концентраціяхъ. При этомъ мѣняются не только отношенія вещества въ отдѣльныхъ растворахъ, но и взаимная растворимость обонхъ растворителей, которая замѣчается во всѣхъ случаяхъ, хотя иногда въ незначительной степени, испытываетъ извѣстныя измѣненія въ присутствіи большихъ количествъ третьяго вещества. Измѣненія эти въ большинствѣ случаевъ выражаются въ увеличеніи взаимной растворимости, такъ что коэффициенты распредѣленія относятся не къ прежнимъ растворителямъ, а къ новымъ растворителямъ иного состава.

Если увеличить въ значительной степени количество третьяго вещества, то взаимная растворимость остальныхъ двухъ веществъ увеличивается въ такой степени, что въ концѣ-концовъ образуется одинъ однородный растворъ. Здѣсь опять мы наблюдаемъ критическое явленіе (стр. 244), при которомъ

двѣ фазы, непрерывно мѣняя свой составъ, дѣлаются одинаковыми. Однако въ этомъ случаѣ наблюдается большее разнообразіе явленій. Чтобы составить себѣ ясное представленіе, положимъ, что взяты эфиръ и вода; они частью растворяются другъ въ другѣ и образуютъ два раствора, находящіеся въ равновѣсіи между собою. Если прибавить теперь спирта, то онъ распредѣлится между обѣими фазами. вмѣстѣ съ тѣмъ эфиръ и вода начинаютъ растворяться другъ въ другѣ въ большей степени, и составъ обѣихъ слоевъ сближается. Съ дальнѣйшимъ прибавленіемъ спирта обѣ фазы по составу своему все болѣе и болѣе приближаются другъ къ другу и, наконецъ, дѣлаются одинаковыми. Въ этотъ моментъ оба слоя сливаются между собою подобно тому, какъ въ критической точкѣ химически однородная жидкость пріобрѣтаетъ плотность, одинаковую съ паромъ, и обѣ фазы сливаются въ одну. Очевидно, что составъ жидкости при критической точкѣ является строго опредѣленнымъ.

Представимъ себѣ, какъ это мы дѣлали на фигурѣ 37 (стр. 244), что составъ обѣихъ слоевъ относительно эфира и воды отложенъ по вертикальной оси вверху, а количество алкоголя по горизонтальной оси направо. Тогда мы получимъ линію, совершенно сходную съ кривою взаимной растворимости двухъ жидкостей, только здѣсь за вторую переменную принята не температура, а количество прибавленнаго къ растворамъ алкоголя. Оба отрѣзка ординаты въ критической точкѣ опредѣляютъ составъ системы въ отношеніи эфира и воды, а абсцисса даетъ содержаніе въ нихъ спирта; такимъ образомъ всѣ три отношенія вполне опредѣлены.

Благодаря наличности трехъ компонентовъ число независимыхъ измѣненій системы увеличивается, и въ отсутствіи парообразной фазы ихъ должно быть три. Условіе, что система должна обладать критической точкой, опредѣляетъ одну переменную, такъ что въ критической точкѣ должны быть двѣ независимыя переменныя: давленіе и температура. Что касается давленія, то о немъ можно сказать то же, что было сказано по поводу критической точки растворенія бинарной смѣси (стр. 244); вліяніе его, благодаря малымъ измѣненіямъ объема, ничтожно, и направленіе измѣненій опредѣляется правиломъ сопротивленія. Температура (стр. 244) въ большинствѣ случаевъ повышаетъ взаимную растворимость, а потому для достиженія критической точки, съ повышеніемъ температуры, вообще требуются все меньшія и меньшія количества третьяго вещества. Такимъ образомъ для случая двойныхъ смѣсей критическая температура и критическій составъ, если не говорить о ничтожномъ вліяніи давленія, зависятъ только отъ химической природы веществъ. Здѣсь же, наоборотъ, обѣ эти величины зависятъ другъ отъ друга, такъ что, измѣняя составъ системы, можно получить критическую точку въ извѣстныхъ предѣлахъ при всякой температурѣ.

Если изобразить эти отношенія указаннымъ выше способомъ съ помощью кривыхъ, то для каждой температуры будемъ имѣть особую кривую. Температуры можно наносить вертикально къ плоскости рисунка и представить себѣ, что отдѣльныя кривыя находятся другъ надъ другомъ въ параллельныхъ плоскостяхъ. Тогда совокупность ихъ составитъ кривую поверхность, которая наобразитъ состояніе равновѣсія системы для каждой температуры.

Различія, наблюдавшіяся въ бинарныхъ смѣсяхъ касательно вліянія температуры, замѣчаются и въ этомъ случаѣ, такъ какъ и здѣсь наблюдаются верхнія и нижнія критическія точки (стр. 244). Первые представляютъ обычный случай, послѣднія можно наблюдать въ смѣсяхъ, содержащихъ эфиръ.

Подобно тому, какъ мы разобрали здѣсь равновѣсіе третьяго порядка, можно разсматривать случаи съ еще большимъ числомъ компонентовъ. Конечно, отношенія тогда будутъ сложнѣе, однако мы не получимъ существенно новыхъ точекъ зрѣнія, и общее понятіе объ отношеніяхъ системы можно составить себѣ на основаніи только-что указанныхъ общихъ законовъ. Изложеніе дальнѣйшихъ подробностей выходитъ изъ рамокъ этого сочиненія.

Мы разсматривали здѣсь условія равновѣсія съ чисто формальной стороны, такъ какъ принимали во вниманіе лишь форму отношеній между опредѣ-

ляющими величинами и вовсе не обращали вниманія на возможную связь константъ съ химической природой дѣйствующихъ веществъ. Последняя задача по своему существу принадлежитъ описательной химіи, и въ послѣдующемъ учебники будутъ приводить эти данныя на-ряду съ точками плавленія и кипѣнія. Однако знаніе этихъ величинъ пока мало развито и потому не можетъ оказывать особую пользу при описаніи веществъ. Что касается такихъ соотношеній, извѣстныхъ въ настоящее время, то о нихъ мы поговоримъ ниже.

Въ заключеніе укажемъ, что общее представленіе о химическомъ равновѣсіи позволяетъ рѣшить съ точки зрѣнія закона фазъ вопросъ о характеристикѣ химическаго индивида,—вопросъ, для котораго мы уже встрѣчались въ самомъ началѣ нашей книги (стр. 2).

Химическимъ индивидомъ мы называемъ вещество, которое при непрерывномъ измѣненіи въ извѣстныхъ предѣлахъ (область существованія вещества) его условій существованія (температура, давленіе, составъ прочихъ наличныхъ фазъ) можно принять за фазу постояннаго состава (Wald, 1897).

Такимъ образомъ химическій индивидъ отличается отъ раствора тѣмъ, что составъ послѣдняго, какъ составная часть системы изъ нѣсколькихъ фазъ, непрерывно измѣняется съ измѣненіемъ вѣшнихъ условій. Примѣромъ могутъ служить растворы твердыхъ веществъ въ жидкостяхъ, растворы газовъ и т. п. Но только-что приведенный критерій позволяетъ намъ разобраться и въ тѣхъ случаяхъ, когда фаза въ отношеніи извѣстныхъ измѣненій остается постоянной по своему составу, какъ это бываетъ, на примѣръ, въ жидкостяхъ съ постоянной точкой кипѣнія при максимальной или минимальной упругости пара (стр. 243). Подобные растворы, которые даютъ двѣ фазы одинаковаго состава при определенной температурѣ и соответственномъ давленіи, намѣняютъ составъ обѣихъ фазъ при измѣненіи температуры и давленія. Замѣтимъ, что въ указанномъ случаѣ какъ-разъ именно это обстоятельство заставило признать постоянно кипящія смѣси за растворы и лишило ихъ аванія химически индивидуальныхъ веществъ.

Для постоянныхъ фазъ, охарактеризованныхъ такимъ образомъ, примѣнимы стехіометрическіе законы, наложенные въ первой книгѣ. Можно надѣяться, что законы эти современемъ будутъ выведены изъ указанного здѣсь опредѣленія понятія химическаго индивида, однако пока, несмотря на важныя предварительныя работы въ этомъ направленіи (Wald, съ 1895), соотношеніе между этими фактами не настолько ясно и убѣдительно, чтобы о немъ здѣсь говорить.

КНИГА ДЕВЯТАЯ.

Э л е к т р о х и м і я.

ГЛАВА ПЕРВАЯ.

Общая часть.

Палочка совершенно чистаго цинка не разѣбдается разведенною сѣрной кислотой, равно какъ и палочка изъ платины. Но если одновременно погрузить въ разбавленную сѣрную кислоту цинковую и платиновую палочки и соединить свободные концы ихъ или непосредственно, или съ помощью металлической проволоки, то цинкъ начинаетъ растворяться, а вытѣсненный изъ сѣрной кислоты водородъ появляется на платинѣ. вмѣстѣ съ тѣмъ соединяющая проволока пріобрѣтаетъ особенныя свойства. Если параллельно ей помѣстить маг-

нитную стрѣлку, то послѣдняя отклоняется отъ своего положенія; если разрѣзать проволоку въ какомъ-нибудь мѣстѣ и приложить къ лакмусовой бумажкѣ, смоченной растворомъ какой-нибудь соли, то со стороны цинка появляется синее, а со стороны платины красное пятно; наконецъ, проволока нагревается. Все эти явленія тотчасъ прекращаются, какъ только вынимаютъ изъ жидкости одинъ изъ металловъ.

Эти явленія показываютъ, что при описанныхъ условіяхъ химическій процессъ между цинкомъ и сѣрной кислотой способенъ вымызывать извѣстные дѣйствія въ тѣхъ мѣстахъ, гдѣ въ сущности этого процесса нѣтъ (именно въ проводокѣ); поэтому химическая энергія, производимая въ томъ мѣстѣ, гдѣ сѣрная кислота реагируетъ съ цинкомъ, должна перейти въ другую форму энергіи, которая способна распространяться чрезъ металлы и жидкости и можетъ въ любой точкѣ своего пути производить механическія, химическія и термическія дѣйствія.

Единственное измѣненіе, которое можно замѣтить при этомъ въ свойствахъ веществъ, принимающихъ участіе въ явленіяхъ, выражается въ томъ, что металлы пріобрѣтаютъ электрическія свойства, причемъ цинкъ оказывается заряженнымъ отрицательно, а платина положительно. Если оба металла соединить проводникомъ, то указанная разница не исчезаетъ, и по удаленіи проводника металлы снова оказываются заряженными; съ другой стороны мы знаемъ, что электрическіе заряды въ металлическихъ проводникахъ уравниваются. Такимъ образомъ остается только предположить, что хотя соединяющій проводникъ и уравниваетъ постоянно электрическіе заряды, тѣмъ не менѣе заряды эти постоянно возобновляются въ обоихъ металлахъ. Благодаря этому процессу въ системѣ и возникаетъ то, что мы обыкновенно называемъ электрическимъ токомъ.

Этотъ электрическій токъ и по времени, и по причинѣ связанъ съ химическимъ процессомъ, совершающимся на цинкѣ; по времени — такъ какъ онъ прекращается, какъ только химическій процессъ на цинкѣ задерживается какимъ-нибудь образомъ; по причинѣ — такъ какъ онъ можетъ производить работу и, слѣдовательно, обладаетъ нѣкоторымъ запасомъ энергіи, а единственный возможный источникъ энергіи здѣсь — химическій процессъ. Такимъ образомъ можно сказать, что при описанныхъ условіяхъ химическая энергія превращается въ электрическую.

Превращеніе это прежде всего должно подчиняться закону эквивалентности. При раствореніи цинка въ сѣрной кислотѣ въ обыкновенныхъ условіяхъ вся химическая энергія превращается въ теплоту; здѣсь же, въ томъ мѣстѣ, гдѣ происходитъ реакція, должно выдѣляться тѣмъ меньше тепла, чѣмъ больше электрической энергіи переходитъ въ соединительную проволоку. Если эту электрическую энергію также превратить въ тепло, то сумма всѣхъ тепловыхъ эффектовъ должна быть постоянна и равна теплотѣ растворенія цинка.

Это слѣдствіе закона сохраненія энергіи было провѣрено Джаулемъ и особенно Фавромъ (1854). Въ системѣ, состоящей изъ цинка, сѣрной кислоты и платины и называемой обыкновенно гальваническимъ элементомъ, можно болѣе чѣмъ половину теплоты растворенія цинка извлечь въ формѣ электрической энергіи; но если послѣднюю снова превратить въ теплоту, проводя токъ по длинной тонкой проволоцѣ, то выдѣляется какъ-разъ то количество теплоты, которое раньше исчезло.

Электрическую энергію, получаемую изъ химической, можно съ своей стороны превратить въ механическую работу, пользуясь для этого электромагнитными силами. При этомъ общее количество выдѣляющагося тепла будетъ меньше настолько, сколько совершено въ системѣ механической работы, конечно, выраженной въ тепловыхъ единицахъ. Это слѣдствіе закона сохраненія энергіи было также подтверждено Фавромъ.

Наконецъ, полученную электрическую энергію можно примѣнить также и для химической работы. Если токъ отъ нѣсколькихъ гальваническихъ элемен-

товъ пропустить въ платиновыя пластинки, опущенныя въ разбавленную сѣрную кислоту, то на одной изъ нихъ будетъ выдѣляться газообразный кислородъ, а на другой водородъ. Общее количество выдѣляющагося тепла опять-таки будетъ меньше, чѣмъ прежде; убыль эта какъ-разъ равна тепловому эффекту образования полученнаго гремучаго газа. И здѣсь законъ сохранения энергіи находитъ себѣ полное подтвержденіе.

Какъ и прочія формы энергіи, электрическая энергія можетъ быть выражена въ видѣ произведенія двухъ факторовъ, изъ которыхъ одинъ называютъ количествомъ электричества, а другой потенциаломъ, напряженіемъ или электродвижущей силой. Первый множитель служитъ факторомъ емкости, а второй — напряженія; поэтому въ системѣ, въ которой электрическая энергія можетъ свободно распространяться, можетъ существовать неизмѣнное состояніе только тогда, когда вторая изъ названныхъ величинъ вездѣ одинакова. Въ противномъ случаѣ наступаетъ измѣненіе состоянія, изъ котораго можно извлечь работу совершенно такъ же, какъ можно получить работу при соответственномъ измѣненіи теллового состоянія или другихъ формъ энергіи.

Второй факторъ, количество электричества, обыкновенно привыкли считать какъ нѣчто единственно реальное, лежащее въ основѣ электрическихъ явленій, и вся номенклатура ученія объ электричествѣ составлена на основаніи этого представленія. Какъ ни философобразенъ оказался этотъ взглядъ въ некоторыхъ отношеніяхъ, тѣмъ не менѣе слѣдуетъ замѣтить, что въ электрическихъ явленіяхъ реальна одна только электрическая энергія и что указанное представленіе, равно какъ и методъ обозначенія, имѣетъ значеніе только какъ наглядное въ некоторыхъ случаяхъ и философобразное выраженіе явленій.

Электрическая энергія выражается произведеніемъ количества электричества на напряженіе ¹⁾. Назовемъ количество электричества, которое протекаетъ въ гальваническомъ токѣ въ одну секунду чрезъ данное поперечное сѣченіе проводника, силою тока i , а напряженіе между двумя точками проводника — E , тогда энергія, соответствующая этому передвиженію электричества, по опредѣленію будетъ равна Ei . Если токъ въ данной части проводника не совершаетъ внѣшней работы, то вся его энергія переходитъ въ теплоту. Назовемъ послѣднюю черезъ W ; тогда получимъ

$$W = Ei.$$

Способъ, которымъ электрическая энергія превращается въ тепловую, обыкновенно представляютъ себѣ такъ же, какъ переходъ механической работы текущей жидкости въ теплоту: это нѣчто вродѣ тренія, которое приходится преодолевать электрическому движенію, и это-то преодоленіе и обусловливаетъ переходъ другихъ формъ энергіи въ теплоту. Напряженіе электричества соответствуетъ тогда давленію, благодаря которому движется жидкость. Соответственно этимъ представленіямъ сопротивленіе R проводника опредѣляется какъ отношеніе между напряженіемъ E и количествомъ электричества, проходящаго въ силу этого давленія въ единицу времени по проводнику, т. е. силою тока i .

Поэтому мы имѣемъ:

$$R = \frac{E}{i} \text{ или } i = \frac{E}{R}.$$

Это — знаменитый законъ Ома, согласно которому сила тока равна отношенію между напряженіемъ и сопротивленіемъ. Опытъ въ широкихъ предѣлахъ подтверждаетъ справедливость этого закона, такъ что его слѣдуетъ считать общимъ закономъ природы, не зависящимъ отъ различныхъ представленій о природѣ электрическаго сопротивленія.

¹⁾ Мы будемъ впредь пользоваться этимъ краткимъ выраженіемъ вмѣсто болѣе длинныхъ: „разность потенциаловъ“ или „электродвижущая сила“.

Если въ приведенномъ выше уравненіи $W = E^2 t$ вмѣсто напряженія E подставить его величину $E = iR$, то получимъ

$$W = i^2 R t.$$

Количество теплоты, которое развивается при прохожденіи электричества по проводнику при одинаковомъ сопротивленіи, пропорціонально квадрату силы тока (т. е. количества электричества, проходящаго въ одну секунду), а при одинаковой силѣ тока пропорціонально сопротивленію. Законъ этотъ открытъ экспериментальнымъ путемъ Джоулемъ (1841) и неоднократно былъ подтвержденъ на опытъ.

Для опредѣленныхъ нами выше величинъ введены особыя единицы, которыя могутъ быть выведены изъ электростатическихъ и электромагнитныхъ процессовъ, касаться которыхъ мы здѣсь не станемъ. Единицей сопротивленія служитъ сопротивленіе ртутнаго столба въ 106,23 ст. длины и 1 кв. мм. въ сѣченіи при 0°; эта единица сопротивленія называется омомъ. Единица напряженія опредѣляется такъ, чтобы гальванической элементъ изъ кадмія и ртути съ насыщеннымъ растворомъ ихъ сѣрнокислыхъ солей имѣлъ напряженіе, равное 1,0186; она называется вольтомъ. Эти двѣ единицы опредѣляютъ единицу количества электричества по формулѣ $i = \frac{E}{R}$; это такое количество электричества, которое

протекаетъ въ одну секунду чрезъ поперечное сѣченіе проводника, между концами котораго существуетъ напряженіе, равное одному вольту, и сопротивленіе котораго равно одному ому. Это количество электричества называютъ кулономъ, а отвѣчающая ему сила тока называется амперомъ.

Всѣ эти величины выбраны такъ, что электрическая энергія вольтъ \times кулонъ равна 10 абсолютнымъ единицамъ. Выше (стр. 64) единица эта была введена нами какъ общая практическая единица энергіи подъ названіемъ джоуля. На основаніи указанныхъ тамъ чиселъ джоуль можетъ быть наглядно представленъ какъ токъ съ напряженіемъ въ одинъ вольтъ, проходящій одну секунду чрезъ сопротивленіе въ одинъ омъ, причемъ въ движеніе приводится одинъ кулонъ электричества; такой токъ развиваетъ столько тепла, что одинъ гр. воды нагревается отъ 0° до 0, 239°.

ГЛАВА ВТОРАЯ.

Законъ Фарадея.

Движеніе электричества въ тѣлахъ, въ которыхъ оно вообще можетъ двигаться, совершается двумя различными способами. Проводники перваго класса, если въ нихъ происходитъ движеніе электрической энергіи, испытываютъ только нагреваніе, согласно закону Джоуля (стр. 284), и не претерпѣваютъ никакихъ матеріальныхъ измѣненій. Сюда относятся металлы и ихъ сплавы, уголь и еще нѣкоторыя другія вещества.

Проводники втораго класса могутъ передавать движенія электричества не иначе, какъ претерпѣвая при этомъ химическія измѣненія. Къ этому классу прежде всего принадлежатъ соли въ растворенномъ и расплавленномъ состояніи, затѣмъ водные растворы кислотъ и основаній, вообще сложные вещества.

Въ такихъ проводникахъ втораго класса или электролитахъ движеніе электричества происходитъ такимъ образомъ, что отъ положительнаго полюса къ отрицательному переходятъ металлы и металлическіе радикалы солей и основаній, а также кислотный водородъ; въ противоположномъ направленіи движутся кислотные радикалы и отвѣчающіе имъ элементы, какъ хлоръ, бромъ, іодъ, а также гидроксилъ основныхъ тѣлъ. Тамъ, гдѣ электролитъ соприкасается

съ проводникомъ перваго класса, эти составныя части или іоны теряютъ свои заряды, а самыя вещества выдѣляются въ свободномъ состояніи.

Фарадей открылъ въ 1833 году общій законъ, по которому одинаковыя количества электричества, проходя чрезъ различные электролиты, выдѣляютъ эквивалентныя количества составныхъ частей. Если въ одну и ту же цѣпь (въ которой по законамъ ученія объ электричествѣ въ равныя времена проходятъ чрезъ поперечныя сѣченія одинаковыя количества электричества) включить различные электролиты, то количества выдѣлившихся металловъ и водорода, а также количества выдѣлившихся кислотныхъ радикаловъ находятся въ эквивалентныхъ отношеніяхъ.

Эквивалентъ элемента, какъ извѣстно, равенъ пайному вѣсу его, раздѣленному на атомность. Если включить, наприимръ, въ одну и ту же цѣпь другъ за другомъ растворы азотнокислаго серебра, сѣрнокислой мѣди и треххлористой сурьмы, то количества металловъ, выдѣлившихся одновременно, будутъ находиться въ отношеніи 108 серебра: $\frac{1}{2}$. 63,3 мѣди: $\frac{1}{3}$. 120 сурьмы. Изъ кислотныхъ радикаловъ въ то же время выдѣлится NO_3 , $\frac{1}{2}$ SO_4 и $\frac{1}{3}$ Cl_3 .

Электролитическія части молекулъ или іоны относятся такъ, какъ будто бы каждая изъ нихъ обладала одинаковымъ вмѣстилищемъ или хранилищемъ электричества, такъ что одинаковое число ихъ независимо отъ ихъ природы переноситъ одинаковое количество электричества.

Какъ извѣстно, нѣкоторыя вещества, особенно металлы, могутъ проявлять различную атомность; такъ ртуть и мѣдь одно- и двухатомны, олово двух- и четырехатомно, желѣзо двух- и трехатомно. Смотря по тому, какое изъ соединеній этихъ металловъ введено въ цѣпь, каждый атомъ требуетъ количество электричества во столько разъ больше сравнительно съ одноатомнымъ іономъ, сколько единицъ атомности проявляетъ металлъ въ данномъ соединеніи.

Если за единицу принять количество электричества, переносимаго однимъ граммомъ водорода, то 63,3 гр. мѣди въ закисныхъ соединеніяхъ перенесутъ также одну единицу, а въ окисныхъ двѣ. Точно такъ же 56 гр. желѣза въ закисныхъ соединеніяхъ переноситъ двѣ единицы, а въ окисныхъ три. Сложная группа $\text{Fe}(\text{CN})_6$, какъ составная часть желтой кровяной соли, переноситъ четыре единицы электричества, а какъ составная часть красной кровяной соли—только три (отрицательныхъ) единицы электричества и т. д. Сообразно этому свойству мы будемъ впредь различать одно-дву- и трехатомные іоны и т. д.

Водородъ и металлы, съ которыми переносится положительное электричество, называются положительными іонами или катионами; гидроксилъ, галлоиды и прочіе кислотные радикалы, съ которыми переходитъ отрицательное электричество, называются отрицательными іонами или анионами.

Чтобы понять какъ слѣдуетъ законъ Фарадея, не надо упускать изъ вида, что выдѣленіе частей молекулъ на электродахъ, т. е. въ мѣстахъ, гдѣ электричество покидаетъ электролитическую жидкость и переходитъ въ металлическіе проводники, далеко не составляетъ всего содержанія закона. Въ дѣйствительности законъ этотъ относится ко всякаго рода движенію электричества въ проводникахъ втораго класса. Правда, выдѣленіе іоновъ на электродахъ представляетъ единственное средство доказать строгую точность этого закона. Насколько проведена была повѣрка, законъ оказался строго точнымъ: всегда количество электричества строго пропорціонально количеству выдѣлившихся іоновъ, и при одинаковыхъ количествахъ электричества послѣдніе выдѣляются какъ-разъ въ эквивалентныхъ отношеніяхъ. Нѣкоторые авторы предполагали существованіе особой „металлической“, т. е. независимой отъ движенія іоновъ электропроводности, и однако до сихъ поръ не получено ни малѣйшаго намека на нее.

Такъ какъ законъ Фарадея справедливъ для всякаго движенія электричества въ электролитахъ, то онъ долженъ опредѣлять также и развитіе электри-

чества въ гальваническомъ элементѣ (стр. 228). Когда въ системѣ цинкъ, разведенная сѣрная кислота, платина, ионы сѣрной кислоты передвигаются такимъ образомъ, что атомная группа SO_4 направляется къ цинку, образуя съ нимъ сѣрнокислую соль, а H_2 идетъ къ платинѣ и выделяется въ видѣ свободного водорода, то при раствореніи 65,4 гр. цинка или при разложеніи 98 гр. сѣрной кислоты въ движеніе приводятся какъ-разъ двѣ указанныя выше единицы электричества. Вообще можно сказать, что въ каждомъ гальваническомъ элементѣ при затратѣ одного эквивалента металла независимо отъ природы послѣдняго и свойства химическаго процесса возбуждается одно и то же количество электричества.

Во многихъ отношеніяхъ важно знать, какое количество электричества переносится однимъ граммомъ водорода или эквивалентнымъ ему количествомъ другого іона. — о опытамъ Кольрауна и лорда Релле (Rayleigh) это количество электричества равно 96540 кулонамъ. Наоборотъ, кулонъ для своего переноса въ электролитической жидкости приводитъ въ движеніе 0,00001036 граммъ - эквивалентовъ любого іона.

Указанное выше слѣдствіе изъ закона Фарадея, именно что каждый гальваническій элементъ, потребляя граммъ-эквивалентъ дѣйствующаго вещества, приводитъ въ движеніе одно и то же количество электричества = 96540 кулоновъ, было подтверждено въ широкихъ предѣлахъ Репо (1867, Reppault). При этомъ обнаружались многочисленные примѣры того, что, смотря по природѣ соединенія, одинъ и тотъ же металлъ можетъ имѣть нѣсколько различныхъ электрохимическихъ эквивалентовъ, выходящихся между собою въ простыхъ рациональныхъ отношеніяхъ. Такъ, 96540 кулоновъ переносятся 200 граммами ртути, когда она растворяется въ разведенной азотной кислотѣ, образуя азотнокислую закись ртути; съ другой стороны то же самое количество электричества переносится всего 100 граммами ртути, когда она растворяется въ растворѣ цианатаго калия, образуя окисное соединеніе $Hg(CN)_2$. Въ разбавленной соляной кислотѣ электрохимическій эквивалентъ мѣди равенъ 63,3, такъ какъ она образуетъ закисное соединеніе, а въ разведенной азотной кислотѣ равенъ 31,7, такъ какъ образуется азотнокислая мѣдь. Слово изъ большинства случаевъ имѣетъ эквивалентъ $\frac{1}{2}$ 118, но при раствореніи въ пятисѣрноватомъ калии, съ которымъ оно образуетъ SnS_2 , эквивалентъ его равенъ только $\frac{1}{4}$ 118. Эквивалентъ теллура въ соляной кислотѣ равенъ $\frac{1}{2}$ 125, а въ ядной щелочи $\frac{1}{4}$ 125 и т. д.

Прежде законъ Фарадея въ этой формѣ и указанной выше, т. е. въ примѣненіи его къ электролизу, понимали совершенно неправильно, предполагая, что равныя количества электричества въ различныхъ эквивалентныхъ веществахъ потребляютъ или производятъ одинаковую работу. Особенно сильно возмущались изъ-за этого недоразумѣнія противъ закона Фарадея Берцеліусъ. Изъ всего сказаннаго выше ясно видно, что здѣсь нѣтъ и рѣчи о работѣ или энергіи. Законъ Фарадея относится только къ одному изъ факторовъ электрической энергіи — къ количеству электричества; другой факторъ ея — напряженіе — вовсе здѣсь не принимается во вниманіе.

ГЛАВА ТРЕТЬЯ.

Электропроводность.

Выше уже было указано, что далеко не воѣ сложные вещества обладаютъ способностью проводить электричество авектролитически, т. е. съ помощью вѣсомыхъ частицъ матеріи. Свойствомъ этимъ обладаютъ главнымъ образомъ водные растворы солей, кислотъ и оснований, а также эти же вещества въ расплавленномъ состояніи и вообще только такія вещества, которые способны мгновенно обмѣниваться своими составными частями.

Если принять во вниманіе, что по закону Фарадея при электролитической проводимости вѣсомыя частицы съ положительнымъ электричествомъ движутся въ одномъ направленіи, а съ отрицательнымъ въ другомъ, то легко видѣть, что способность вещества проводить токъ зависитъ отъ его способности образовать подобныя вмѣстилища для электричества. Но электрическая энергія по формѣ своей характера бинарнаго и притомъ обладаетъ полярными свойствами, такъ какъ никогда не могутъ возникнуть одно положительное или одно отрицательное электричество, но всегда оба электричества вмѣстѣ и притомъ въ такомъ количествѣ, что алгебраическая сумма ихъ равна нулю. Поэтому когда вещество обладаетъ способностью проводить электричество электролитическимъ путемъ, то оно должно распадаться на эквивалентныя части, которыя несутъ одинаковыя количества положительнаго электричества въ одну сторону и отрицательнаго въ другую. Эти частицы называютъ іонами первоначальнаго и непроводящаго вещества, и притомъ катионами называются частицы, движущіяся въ направленіи положительнаго тока, а анионами—отрицательнаго.

На основаніи этихъ соображеній прежде всего приписывали электричеству способность при вступленіи въ электролитъ производить такого рода распаденіе вещества и затѣмъ уже пользоваться полученными частицами для своего передвиженія. Однако различныя факты говорятъ противъ этого представленія. Для подобнаго рода расщепленія вещества, очевидно, требуется затрата извѣстной работы. Между тѣмъ электричество, судя по опыту, движется въ электролитическомъ проводникѣ такъ же свободно, какъ и въ металлическомъ, такъ что для работы здѣсь собственно не остается мѣста. Поэтому Клаузіусъ (1857) совершенно независимо и въ то же время въ полномъ согласіи съ Вильямсономъ (1851), который развилъ свои возрѣнія совершенно для другихъ цѣлей, принялъ, что электролитическія вещества уже заранѣе отчасти распадаются на свои составныя части; эта-то часть вещества, распадающаяся сама собою, и служитъ для передвиженія электричества, которому такимъ образомъ не приходится разлагать вещество.

Спрашивается, какъ велика въ данномъ электролитѣ, напримѣръ, въ нормальномъ растворѣ хлористаго калия (74,5 гр. въ литрѣ), доля вещества, распавшагося на іоны. Клаузіусъ оставилъ этотъ вопросъ безъ отвѣта и только вообще предполагалъ, что часть эта невелика.

Основываясь на своемъ изслѣдованіи о вліяніи разведенія на электропроводность электролитовъ, Арреніусъ (1887) пришелъ къ противоположному мнѣнію и высказалъ мысль, что при обыкновенномъ разведеніи раствора значительная часть вещества находится въ разложенномъ состояніи. Такъ какъ этотъ выводъ основанъ на знаніи общихъ свойствъ электропроводности электролитовъ, то мы сперва и займемся ихъ описаніемъ.

Если въ электрическую цѣпь включить проводникъ какого-нибудь рода, то, согласно закону Ома, онъ будетъ обладать извѣстнымъ сопротивленіемъ, не зависящимъ отъ силы тока, а лишь отъ химическихъ свойствъ вещества, его температуры и формы. Вліяніе формы сказывается въ томъ, что сопротивление пропорціонально длинѣ и обратно пропорціонально сѣченію проводника. Мы можемъ исключить вліяніе формы, если будемъ относить сопротивление къ цилиндрическому или призматическому тѣлу въ одинъ квадратный сантиметръ въ сѣченіи и въ 1 сантиметръ длины (напримѣръ, къ кубу съ ребромъ въ одинъ сантиметръ); полученное сопротивление, выраженное въ омахъ, назовемъ удѣльнымъ сопротивленіемъ даннаго вещества при данной температурѣ.

Въ электролитическихъ проводникахъ, напримѣръ, въ соляныхъ растворахъ, сопротивление мѣняется приблизительно обратнопропорціонально содержанию соли, такъ что электропроводность такого раствора существеннымъ образомъ зависитъ отъ присутствія въ немъ соли; поэтому вмѣсто сопротивленія W удобнѣе будетъ ввести обратную величину — электропроводность $L = 1/W$, которая увеличивается и уменьшается одновременно съ содержаніемъ соли.

Эта электропроводность измѣняется съ содержаніемъ соли въ растворѣ.

Такъ какъ по закону Фарадея равныя количества электричества приводятъ въ движеніе химически эквивалентныя количества веществъ, то удобнѣе всего относить электропроводность къ электрически или химически эквивалентнымъ количествамъ солей, заключающихся въ растворѣ. Сдѣлать это можно слѣдующимъ образомъ.

Представимъ себѣ сосудъ, состоящій изъ двухъ параллельныхъ электродовъ, находящихся другъ отъ друга на разстояніи въ 1 сантиметръ и съ произвольно большой поверхностью; прочія части сосуда сдѣланы изъ непроводящаго металла. Положимъ, что въ подобный сосудъ введено столько электролитической жидкости, что въ ней заключается какъ-разъ граммъ-эквивалентъ электролита; эта система будетъ обладать извѣстнымъ сопротивленіемъ въ омахъ и соответственной электропроводностью; послѣднюю мы будемъ называть эквивалентной электропроводностью.

Далѣе мы можемъ помѣстить въ нашъ сосудъ вмѣсто граммъ-эквивалента одну граммъ-молекулу электролита; электропроводность таковой системы мы будемъ называть молекулярной электропроводностью. Послѣдняя въ одноатомныхъ электролитахъ равна эквивалентной электропроводности; въ многоатомныхъ электролитахъ молекулярная электропроводность въ цѣлое число разъ больше эквивалентной.

Эквивалентная и молекулярная электропроводность даннаго электролита зависятъ прежде всего отъ температуры, при которой совершается опредѣленіе, и притомъ почти всегда съ повышеніемъ температуры возрастаетъ въ большинствѣ случаевъ на каждый градусъ процента на два. Далѣе, она зависитъ отъ разведенія и притомъ почти безъ исключенія увеличивается съ увеличеніемъ разведенія раствора. Это возрастаніе электропроводности весьма значительно въ дурныхъ проводникахъ; въ хорошихъ оно невелико и приближается въ тѣхъ и другихъ съ возрастаніемъ разведенія къ нѣкоторому предѣлу. Въ хорошихъ проводникахъ предѣлъ этотъ легко можетъ быть достигнутъ на опытѣ; въ дурныхъ, напримѣръ, въ уксусной кислотѣ или амміакѣ, при самыхъ сильныхъ разведеніяхъ, какія только могутъ быть подвергнуты измѣренію, молекулярная электропроводность далеко еще не подходитъ къ предѣльной величинѣ.

Измѣреніе электропроводности электролитовъ въ теченіе долгаго времени являлось довольно трудной операціей; удобный и въ то же время точный методъ былъ данъ впервые Кольраушемъ (1880). Такъ какъ подобныя измѣренія въ электролитахъ практически почти неизбѣжно связаны съ употребленіемъ электродовъ, послѣдніе же, какъ только чрезъ нихъ проходитъ токъ въ электролитическую жидкость, являются въ дѣйствіе „поляризаціи“ источникомъ неизвѣстныхъ электродвижущихъ силъ (см. ниже), то обычные методы, употребляемые въ проводникахъ перваго класса, здѣсь непримѣнимы; только съ замѣной обыкновеннаго кола переменнымъ, т. е. такимъ, который непрерывно мѣняетъ свое направленіе, удалось Кольраушу устранить вліяніе поляризаціи и получить возможность производить точныя измѣренія.

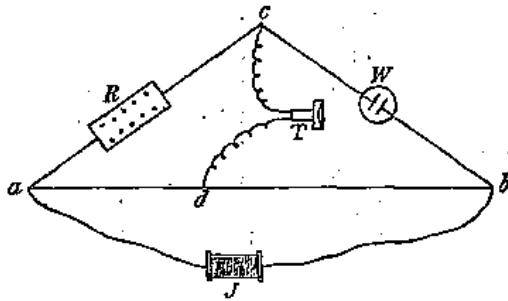
Приборъ Кольрауша построенъ по системѣ Уитстона въ крестикѣ; расположеніе его схематически изображено на рисункѣ. Переменные токи маленькаго индукціоннаго аппарата J проводятся на концы a и b проволоки въ одинъ метръ длины, которая натянута вдоль шкалы, раздѣленной на миллиметры ¹⁾. Затѣмъ токъ проходитъ съ одной стороны чрезъ проволоку adb , а съ другой стороны—чрезъ магазинъ сопротивленія R и чрезъ изслѣдуемую жидкость W , слѣдуя по пути $aRcWb$. Отъ c идетъ соединительная проволока къ ad , которая съ помощью скользящаго контакта можетъ быть приведена въ металлическое соприкосновеніе съ платиновой проволокой ab по всей ея длине; въ эту часть проводника посредствѣмъ включенъ телефонъ T .

При такомъ расположеніи прибора, какъ извѣстно, „въ мостикѣ“ cd не будетъ никакого тока, если сопротивленія $\frac{R}{W}$ относятся какъ $\frac{ad}{db}$.

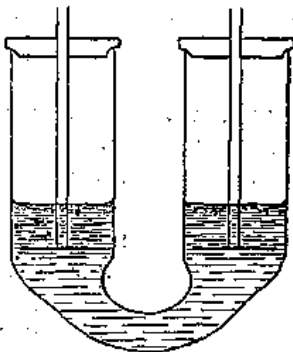
¹⁾ Проволока можетъ быть сдѣлана изъ платины, но также изъ константана или другаго какого-нибудь аналогичнаго сплава и должна обладать по возможности большимъ сопротивленіемъ.

Объ этомъ судить потому, что въ этомъ случаѣ телефонъ замолкаетъ. Требуемое расположение прибора легко отыскать, если контактъ d вести вдоль проволоки ab до тѣхъ поръ, пока телефонъ не замолкнетъ; такъ какъ тогда $R : W = ad : db$, то некое сопротивление $W = R \cdot \frac{db}{ad}$, а электропроводность $1 : W = L = \frac{ad}{R \cdot db}$.

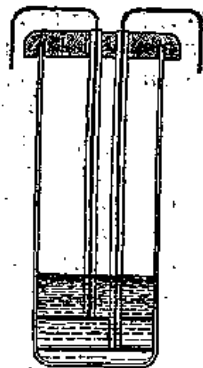
Чтобы по найденной такимъ образомъ электропроводности жидкости, заключающейся въ W (фиг. 47), определить эквивалентную или молекулярную электропроводность, надо полученное число умножить еще на „емкость“ сосуда, а также на степень разведения раствора, т. е. на число литровъ, въ которыхъ заключается одинъ граммъ эквивалентъ или одна граммъ-молекула электролита. Емкость сосуда определяют, измеривъ электропроводность жидкости, составъ и электропроводность которой заранее известны. Если молекуляр-



Фиг. 47.



Фиг. 48.



Фиг. 49.

ная электропроводность такой жидкости M , а разведение V , то множитель K , съ помощью котораго измеренная въ сосудѣ электропроводность переводится въ молекулярную, определяется уравненіемъ:

$$M = K \cdot \frac{V \cdot ad}{R \cdot db} \text{ или } K = \frac{MRdb}{V \cdot ad}.$$

Если теперь измерить какую-нибудь другую жидкость, разведение которой v , то ее молекулярная электропроводность

$$\mu = K \cdot \frac{v \cdot ad}{R \cdot db}.$$

Сосуды, въ которыхъ определяется электропроводность, смотря по величинѣ, имѣютъ различную форму, которая определяется тѣмъ обстоятельствомъ, что сопротивления ниже 10 и выше 10000 омовъ не могутъ быть измерены приборомъ съ достаточною точностью. Поэтому для хорошо проводящихъ жидкостей слѣдуетъ выбирать сосуды, въ которыхъ электроды довольно далеко отстоятъ другъ отъ друга, а слои жидкости имѣть небольшой поперечный разрѣзъ; при плохо проводящихъ жидкостяхъ слѣдуетъ поступать наоборотъ.

На фигурахъ 48 и 49 изображены двѣ формы сосудовъ, которыхъ вполне достаточно для всѣхъ опытовъ. Электроды дѣлаются изъ платины и должны быть покрыты платиновою черью; для этого въ сосудъ наливается очень разведенный растворъ четырехлори-

стой платины, содержащей немного свинца, и подвергать его электролизу, мѣняя время отъ времени направление тока, пока поверхность не сдѣлается бархатно-черной¹⁾.

Электропроводность нейтральныхъ солей, отнесенная къ эквивалентнымъ (не къ молекулярнымъ) количествамъ ихъ, представляетъ величины до нѣкоторой степени одного порядка и колеблется въ указанныхъ выше единицахъ (стр. 287) между 50 и 120. Она медленно возрастаетъ съ разбавленіемъ раствора и достигаетъ максимальной величины въ большинствѣ случаевъ при разведеніи въ 2000 литровъ. Это можно видѣть изъ приведенной здѣсь таблицы, заимствованной изъ работы Кольрауша; наблюденія производились при 18°.

Разбавленіе	KCl	NaCl	LiCl	$\frac{1}{2}$ BaCl ₂	$\frac{1}{2}$ K ₂ SO ₄	$\frac{1}{2}$ MgSO ₄
1 л. . . .	98,2	74,4	63,2	70,3	71,8	28,9
10 „ . . .	111,9	92,5	82,9	92,2	95,9	50,1
100 „ . . .	122,5	102,8	98,6	107,7	117,4	76,6
1000 „ . . .	127,6	107,8	98,5	116,9	129,0	100,2
2000 „ . . .	128,3	108,5	99,8	118,3	130,8	104,8
5000 „ . . .	129,1	109,2	100,2	119,8	132,7	108,7
10000 „ . . .	129,5	109,7	100,7	120,5	133,5	110,4

Таблица позволяетъ подмѣтить и другую закономерность. Приращеніе, испытываемое электропроводностью съ увеличеніемъ разбавленія, бываетъ различно, смотря по природѣ соли. Меньше всего измѣняется электропроводность солей съ двумя одноатомными іонами, нѣсколько сильнѣе въ соляхъ, заключающихъ одинъ двухатомный и два одноатомныхъ іона, и, наконецъ, всего сильнѣе въ сѣрникисломъ магніи, который состоитъ изъ двухъ двухатомныхъ іоновъ. Правило это оказалось весьма общимъ.

Но наиболѣе общій законъ, которому подчиняется электропроводность нейтральныхъ солей, трудно подмѣтить на этой маленькой таблицѣ. Законъ этотъ открытъ Ф. Кольраушемъ (1876) и можетъ быть выраженъ слѣдующимъ образомъ: электропроводность разведенныхъ растворовъ нейтральныхъ солей складывается аддитивно изъ двухъ величинъ, изъ которыхъ одна зависитъ только отъ металла или катиона, а другая только отъ кислоты или аниона.

По формѣ своей законъ этотъ вполне согласуется съ закономъ термонейтральности, а также съ закономъ объемныхъ отношеній и большинства прочихъ свойствъ соляныхъ растворовъ, и сводится къ одному и тому же принципу: независимость электропроводности обоихъ іоновъ соли, о которой говорится въ законѣ, доказываетъ соответственную независимость другъ отъ друга и самихъ іоновъ.

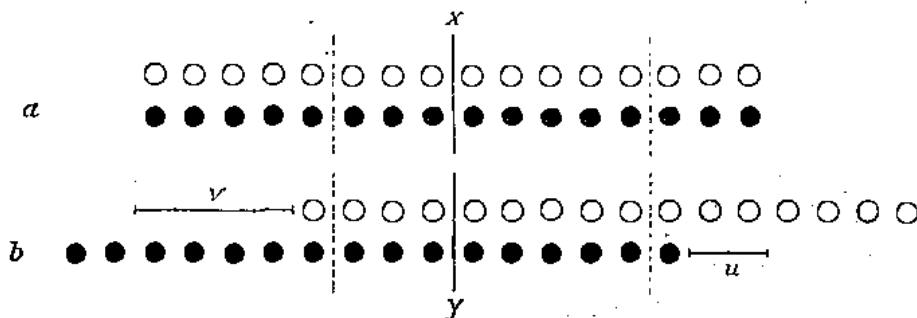
Если мы теперь попытаемся представить себѣ картину электролитическаго процесса, то мы придемъ къ слѣдующему. Подъ вліяніемъ электрической силы, которая въ зависимости отъ паденія потенциала тока дѣйствуетъ на положительные іоны въ направленіи положительнаго тока, а на отрицательные іоны въ противоположномъ направленіи, и тѣ, и другіе приходятъ въ движеніе и несутъ съ собою электричество въ томъ и другомъ направленіи: Электропроводность, т. е. количество электричества, переносимаго въ единицу времени подъ вліяніемъ единицы напряженія, очевидно, зависитъ отъ количества переносимыхъ іоновъ, равно какъ и отъ ихъ скорости. При этомъ слѣдуетъ помнить, что въ силу закона Фарадея каждый іонъ-эквивалентъ независимо отъ своего состава переноситъ одинаковое количество электричества; если отнести вычисленіе къ эквивалентнымъ количествамъ различныхъ электролитовъ, переносимыхъ, слѣ-

1) Для этого удобенъ растворъ, состоящій изъ 30 частей воды, 1 части четыреххлористой платины и 0,008 части уксусно-кислаго свинца (Lumner и Kurlbauch); при этомъ получается такой прекрасный осадокъ платиновой черни, что можно работать съ электродами въ 1 кв. ст.

довательно, одинаковыя количества электричества, то оказывается, что эквивалентная электропроводность может служить непосредственнымъ мѣриломъ скорости движенія ионовъ.

При этомъ впрочемъ предполагается, что все молекулы, заключающіяся въ растворѣ, принимаютъ участіе въ проведеніи электричества. Предположеніе это не всегда вѣрно; но разведенные растворы солей такъ мало уклоняются отъ него, что мы можемъ пренебречь этимъ уклоненіемъ.

На основаніи различія электропроводности разведенныхъ растворовъ солей можно заключить прежде всего, что скорость передвиженія ионовъ должна быть различна. Далѣе, изъ того, что электропроводность хлористаго калия болѣе электропроводности хлористаго натрія (а также, что электропроводность каждаго изъ соединеній калия больше электропроводности соответственныхъ соединеній натрія) на 18—19 единицъ, слѣдуетъ, что калий долженъ двигаться на 18—19 единицъ быстрѣе натрія. Точно такъ же можно найти разницы скоростей и другихъ ионовъ. Что касается самихъ скоростей, то ихъ нельзя опредѣлить изъ электропроводности.



Фиг. 50.

Но здѣсь намъ можетъ помочь явленіе, впервые понятое правильно Гитторфомъ (1853). Если бы оба іона двигались при электролизаѣ съ одинаковою скоростью (какъ это принималось раньше), то измѣненіе концентрации, испытываемое растворомъ во время электролиза, на обоихъ электродахъ было бы одинаково: концентрація съ обѣихъ сторонъ уменьшалась бы въ одинаковой степени. Однако на опытѣ получается иная картина: концентрація раствора на электродахъ измѣняется не въ одинаковой степени, и отсюда Гитторфъ заключилъ, что оба іона должны двигаться съ различною скоростью. Чтобы уяснить себѣ дѣйствіе неодинаковой скорости передвиженія ионовъ, рассмотримъ приведенную здѣсь схему (фиг. 50). Черныя и бѣлыя точки представляютъ собою іоны. При электролизаѣ черныя двигаются налѣво, бѣлыя направо, и пусть первыя передвигаются вдвое скорѣе послѣднихъ. Верхній рядъ *a* представляетъ состояніе электролита до электролиза, нижній *b* — состояніе того же электролита послѣ дѣйствія тока. Вертикальный штрихъ *xy* дѣлитъ первоначальное расположеніе на двѣ равныя части.

При началѣ электролиза съ той и другой стороны находится по восьми черныхъ и бѣлыхъ ионовъ; По окончаніи электролиза, когда разложилось шесть эквивалентовъ, съ лѣвой стороны осталось всего только четыре неразложенныхъ эквивалента, а съ правой стороны шесть; теперь концентрація съ обѣихъ сторонъ уже различна. Съ лѣвой стороны исчезли четыре эквивалента соли, съ правой два. Числа эти относятся между собою какъ скорости передвиженія ионовъ.

Такимъ образомъ, если опредѣлить послѣ электролиза убыль концентраціи на электродахъ, то отношеніе полученныхъ чиселъ какъ-разъ будетъ равно отношенію скоростей передвиженія.

На основаніи сказаннаго легко вычислить, какое участіе принимаютъ от-

дѣльные іоны въ процессѣ электропроводности. Такъ, при электролизѣ раствора хлористаго калия концентрація на обѣихъ электродахъ остается почти одинаковою; отсюда заключаемъ, что оба іона *K* и *Cl* передвигаются съ одинаковою скоростью, и скорость эта равна 63,8 единицъ, если представить ее въ единицахъ, принятыхъ въ таблицѣ на стр. 290 при разведеніи раствора въ 1000 литровъ. Отсюда слѣдуетъ, что скорость передвиженія натрія 44,0, литія 34,7 и т. д.

Опредѣливъ отношеніе скоростей передвиженія для одной какой-нибудь соли, напримѣръ, для хлористаго калия, легко вычислить скорости движенія всѣхъ іоновъ, если только известна ихъ электропроводность. Разъ онѣ будутъ известны, то тотчасъ можно вычислить отношеніе скоростей для всѣхъ солей, образованныхъ этими іонами. Кольраушъ показалъ, что результаты подобнаго вычисленія прекрасно согласуются съ числами, полученными Гитторфомъ непосредственно изъ опыта.

Совершенно подобно нейтральнымъ солямъ, о которыхъ шла рѣчь до сихъ поръ, относятся сильныя кислоты типа хлористоводородной и азотной. Ихъ электропроводность гораздо больше электропроводности нейтральныхъ солей. Такъ какъ скорости отрицательныхъ іоновъ намъ уже известны, то фактъ этотъ можно объяснить только тѣмъ, что водородъ обладаетъ очень большою скоростью. Приводимъ здѣсь опять эквивалентныя электропроводности при температурѣ 18° по Кольраушу.

Разбавленіе.	<i>HCl</i>	<i>HNO₃</i>	$\frac{1}{2}$ <i>H₂SO₄</i>	$\frac{1}{3}$ <i>H₃PO₄</i>	<i>C₂H₄O₂</i>
1 л.	301	310	198	22	1,32
10 „	351	350	225	—	4,00
100 „	370	368	308	85	14,3
1000 „	377	375	361	106	41

При разведеніи въ 1000 литровъ, когда хлоръ обладаетъ скоростью въ 63,8, для водорода хлористоводородной кислоты и, слѣдовательно, для всякаго водорода получается скорость въ 313,2. Такимъ образомъ водородный іонъ передвигается почти въ пять разъ быстрее хлорнаго.

На основаніи этого можно заключить, что при электролизѣ кислотъ должны происходить очень сильныя измѣненія концентрацій на электродахъ. Измѣненія эти точно также были измѣрены Гитторфомъ, и Кольраушъ сказалъ, что полученные числа вполне отвѣчаютъ теоріи взаимной независимости іоновъ.

Основанія даютъ по Кольраушу при 18° слѣдующія числа:

Разбавленіе. . .	<i>KOH</i>	<i>NaOH</i>	<i>NH₄OH</i>
1 л.	184	160	0,89
10 „	213	183	3,3
100 „	228	200	9,1
1000 „	234	208	23,0

Зная скорость передвиженія калия — 64,7, находимъ, что скорость гидроксила *OH* равна 169,3. Слѣдовательно, гидроксиль точно такъ же передвигается гораздо быстрее другихъ отрицательныхъ іоновъ; напримѣръ, въ 2,5 раза быстрее хлора, хотя этотъ принадлежитъ къ наиболѣе быстрымъ іонамъ.

Тогда какъ сильныя кислоты и основанія вполне подчиняются закону Кольрауша, слабыя весьма сильно уклоняются отъ него. Фосфорная и уксусная кислоты, равно какъ и амміакъ, даютъ числа, которые невозможно согласовать съ закономъ Кольрауша, такъ какъ электропроводность этихъ соединеній оказывается меньше скорости передвиженія водороднаго или гидроксильнаго іоновъ; и если даже допустить, что въ нихъ другой іонъ вовсе не движется, то все-таки получаются числа, значительно превосходящія опытные данныя.

Для объясненія этихъ уклоненій надо сказать, что при всѣхъ нашихъ разсужденіяхъ мы упускали изъ вида одинъ изъ факторовъ электропроводности, о которомъ мы уже упоминали выше. Въ самомъ дѣлѣ, эквивалентная электропро-

водность можетъ быть только тогда представлена въ видѣ суммы скоростей движенія ионовъ, если количество переносящихся ионовъ одинаково или эквивалентно. Сравнивая между собою растворы, содержащіе эквивалентныя количества различныхъ электролитовъ, мы должны прежде всего наслѣдовать, заключается ли въ нихъ въ то же время и эквивалентное количество свободныхъ ионовъ, такъ какъ только послѣдніе принимаютъ участіе въ электропроводности.

Опредѣленія точекъ замерзанія соответственныхъ растворовъ показываютъ, что хлористый водородъ и ѣдкое кали производятъ дѣйствіе, почти вдвое болѣе сильное сравнительно съ тѣмъ, которое соответствуетъ ихъ молекулярному вѣсу, слѣдовательно, вещества эти почти сполна распадаются на іоны. Наоборотъ, уксусная кислота и амміакъ понижаютъ точку плавленія почти какъ индифферентныя вещества, т. е. какъ-разъ согласно своему молекулярному вѣсу; эти вещества, слѣдовательно, даютъ сравнительно очень мало свободныхъ ионовъ; фосфорная кислота занимаетъ промежуточное положеніе, хотя стоитъ ближе къ уксусной кислотѣ, чѣмъ къ соляной; слѣдовательно, она отчасти распадается на іоны, однако далеко не сполна.

Такимъ образомъ законъ Кольрауша слѣдуетъ писать не въ видѣ $\mu = u + v$, гдѣ μ — молекулярная электропроводность, а u и v — скорости передвиженія ионовъ, но въ видѣ

$$\mu = \lambda (u + v),$$

гдѣ λ показываетъ, какая доля электролита подверглась распаденію на іоны.

Разложеніе будетъ полное только при безконечно большомъ разведеніи; такъ какъ тогда λ будетъ равна 1. то соответственная электропроводность μ_{∞} выразится формулой:

$$\mu_{\infty} = u + v.$$

Такимъ образомъ законъ Кольрауша строго справедливъ только для безконечно большого разведенія.

Мы уже говорили, что соли, особенно одноатомныя, уже при практически достижимыхъ разведеніяхъ (около 1000 л.) почти сполна распадаются на іоны; дальнѣйшее разведеніе не оказываетъ болѣе никакого вліянія на ихъ состояніе. То же можно сказать о сильныхъ кислотахъ и основаніяхъ. Во всѣхъ этихъ соединеніяхъ величина μ_{∞} можетъ быть опредѣлена съ достаточною точностью.

Соли слабыхъ кислотъ съ сильными основаніями и слабыхъ основаній съ сильными кислотами примыкаютъ къ солямъ, образованнымъ сильными компонентами. Исслѣдуя подобныя соли, можно опредѣлить скорость передвиженія ионовъ слабыхъ кислотъ и основаній, такъ что свойство это поддается измѣренію рѣшительно у всѣхъ ионовъ.

Если извѣстны величины u и v для каждаго іона, то, пользуясь уравненіями

$$\mu = \lambda (u + v)$$

$$\mu_{\infty} = u + v,$$

легко найти, какая доля λ электролита подверглась разложенію на іоны, т. е. найти степень электролитической диссоціаціи. Раздѣливъ одно уравненіе на другое, получаемъ

$$\lambda = \mu / \mu_{\infty}.$$

Степень диссоціаціи раствореннаго электролита при какомъ-нибудь разведеніи равна отношенію молекулярной электропроводности при этомъ разведеніи къ электропроводности при безконечно большомъ разведеніи.

Все выведенное нами до сихъ поръ покоилось исключительно на почвѣ электрическихъ явленій: явленія электролитической проводимости привели насъ къ представленію о томъ, что въ электролитахъ проводящія вещества должны

находиться въ особомъ состояніи разложенія, которое зависитъ отъ разведенія и температуры, а также отъ природы самаго вещества; величина этого разложенія опредѣляла при прочихъ равныхъ условіяхъ величину электропроводности. Обратнo; измѣряя послѣднюю, мы находили величину предполагаемаго разложенія.

Раньше, изслѣдуя уклоненія нѣкоторыхъ растворенныхъ веществъ отъ простыхъ законовъ растворовъ совершенно другимъ путемъ, мы пришли къ аналогичнымъ возрѣніямъ. Если оба ряда рассужденій вѣрны, то свойство электролитической проводимости и уклоненія растворовъ отъ простыхъ законовъ должны идти рука объ руку другъ съ другомъ; и тѣ, и другія явленія должны наблюдаться не только въ однихъ и тѣхъ же веществахъ, но должны быть одинаковы въ количественномъ отношеніи. Заключение это находятъ себѣ полное подтвержденіе на опытѣ. Всякій разъ, какъ растворенное вещество отступаетъ отъ законовъ растворовъ въ томъ смыслѣ, что его осмотическое давленіе (или пропорціональныя ему измѣненія точки плавленія и кипѣнія) больше чѣмъ слѣдуетъ сообразно молекулярному вѣсу, оно въ то же время обладаетъ способностью электролитической проводимости и наоборотъ. Эта взаимность отношеній носитъ не только качественный, но и количественный характеръ; степень разложенія на іоны, найденная изъ изслѣдованія осмотическихъ явленій, какъ-разъ равна числамъ, полученнымъ изъ электропроводности растворовъ.

Итакъ, осмотическіе методы на-ряду съ стехіометрическими и чисто химическими явленіями, съ одной стороны, и электролитическіе — съ другой приводятъ насъ къ одному и тому же представленію о состояніи растворенныхъ солеобразныхъ веществъ, такъ что всѣ эти явленія оказываются въ извѣстной связи другъ съ другомъ. Связь эта приводитъ къ тому, что во многихъ случаяхъ, зная отношенія даннаго вещества въ одной изъ этихъ областей явленій, можно опредѣлить его отношенія въ другихъ областяхъ. Этого рода заключенія выводились уже неоднократно, и всегда получались результаты, согласные съ опытомъ.

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ.

Свойства іоновъ.

Разсматривая различныя явленія въ растворахъ солей, мы пришли къ тому заключенію, что въ нихъ извѣстная часть соли распадается на двѣ составныя части, іоны, которые всегда находятся въ растворѣ рядомъ другъ съ другомъ, но въ свойствахъ своихъ совершенно не зависятъ одинъ отъ другого. Теперь займемся ближе изслѣдованіемъ природы самихъ іоновъ, такъ какъ тѣ свойства, которыя мы имъ приписываемъ, въ нѣкоторыхъ отношеніяхъ уклоняются отъ свойствъ другихъ веществъ.

Какія же вещества способны распалатся на іоны? На этотъ вопросъ даль отвѣтъ еще Гитторфъ (1853): способность эта присуща солямъ. Подъ этимъ именемъ мы подразумѣваемъ опредѣленную группу бинарныхъ соединеній, отличающихся особенною способностью къ химическимъ реакціямъ, а также тѣмъ, что послѣднія протекаютъ въ нихъ особенно быстро. Эти химическія реакціи протекаютъ не между произвольными составными элементами солей, но между особыми, вполне опредѣленными составными частями ихъ, продуктами ихъ разложенія—іонами.

Что касается характеристики огромнаго класса неорганическихъ солей, то въ этомъ отношеніи почти не представляется затрудненій; наоборотъ, насчетъ нѣкоторыхъ органическихъ соединеній довольно трудно рѣшить, относятъ ли ихъ къ солямъ, или нѣтъ. Особенно характерны въ этомъ отношеніи эфиры, которые образуются изъ кислотъ и спиртовъ съ выдѣленіемъ воды, совершенно

такъ же, какъ соли получаютъ при реакціи кислотъ и оснований; соединенія эти склонны были отнести къ солямъ. Но если обратиться къ другому критерию, къ быстрому протеканію химическихъ реакцій, то увидимъ, что это неправильно; эиры обмѣниваютъ свои составныя части не мгновенно, но болѣе или менѣе медленно, такъ, что иногда скорость трудно измѣрить. Такимъ образомъ, не смотря на формальную аналогію своего образованія, эиры нельзя относить къ солямъ.

Въ полномъ согласіи съ этимъ находится другой критерій солеобразнаго состоянія. Если электролитическая проводимость зависитъ отъ наличности свободныхъ іоновъ и если образованіе послѣднихъ служитъ характеристическимъ признакомъ солей, то эиры, буде они не соли, не должны проводить электричество. Опытъ подтверждаетъ это заключеніе: ни въ чистомъ видѣ, ни въ растворахъ эиры не проводятъ тока замѣтнымъ образомъ.

Впрочемъ слабая электропроводность, какъ и медленный обмѣнъ частей, наблюдается въ эирахъ. Отсюда можно заключить, что отлчительное свойство солей, распаденіе на іоны, пріусще эирамъ, хотя и въ слабой степени. И дѣйствительно, сказанное вполнѣ согласуется съ опытомъ. Такимъ образомъ классъ солей не представляетъ вполнѣ замкнутой группы: границы его до нѣкоторой степени зависятъ отъ тонкости нашихъ измѣрительныхъ средствъ. Явленіе это наблюдается при всѣхъ попыткахъ привести въ систему все разнообразіе наблюдаемыхъ явленій. Крупные представители типа, въ которыхъ существенный признакъ выраженъ особенно рѣзко, различаются легко и просто, но наряду съ ними встрѣчаются другіе случаи съ менше выраженнымъ видовымъ признакомъ, и потому въ нихъ трудно бываетъ провести рѣзкую границу. Такимъ образомъ мы будемъ называть солями въ широкомъ смыслѣ слова всѣ вещества, въ которыхъ можно обнаружить пріусутствіе іоновъ, т. е. взаимный обмѣнъ соответственныхъ составныхъ частей, и электролитическую проводимость.

Связь между образованіемъ іоновъ и электролитической проводимостью показываетъ, что здѣсь на долю электрическихъ явленій выпадаетъ существенная роль. Соли распадаются на части, которыя обусловливаютъ переносъ положительныхъ и отрицательныхъ зарядовъ электричества. Части эти можно представлять себѣ связанными тѣмъ или инымъ путемъ съ ихъ электрическими зарядами. Но будемъ ли мы рассматривать ихъ съ молекулярной точки зрѣнія, представляя себѣ іоны въ видѣ маленькихъ тѣлецъ, заряженныхъ электричествомъ, или выработаемъ какое-нибудь иное представленіе, вопросъ этотъ совершенно безразличенъ; для насъ достаточно знать, что образованіе іоновъ неразрывно связано съ образованіемъ пропорціональныхъ количествъ положительнаго и отрицательнаго электричества.

Изъ сказаннаго прежде всего слѣдуетъ, что всегда одновременно образуются эквивалентныя количества положительныхъ и отрицательныхъ іоновъ, такъ какъ основной законъ электричества гласитъ, что въ первоначально электрически нейтральномъ тѣлѣ могутъ возникнуть лишь равныя количества электричества противоположныхъ знаковъ. Эта эквивалентность равноименныхъ іоновъ должна сохраняться рѣшительно при всѣхъ реакціяхъ, такъ какъ реагирующіе растворы напередъ удовлетворяютъ сказанному условію.

Но если въ электрически нейтральныхъ растворахъ противоположныя іоны находятся въ одинаковыхъ количествахъ, то, наоборотъ, въ электрически заряженномъ электролитѣ соответственныя іоны должны находиться въ избыткѣ. Выводъ этотъ удалось подтвердить на опыту (Ostwald und Nernst, 1890). Замѣтимъ однако, что количество электричества, которое можно сообщить данному электролитическому проводнику посредствомъ электростатическаго заряда, вообще говоря, весьма мало сравнительно съ громадными зарядами, присущими іонамъ по закону Фарадея (стр. 284); въ виду этого даже значительныя электростатическія заряды соответствуютъ лишь ничтожнымъ количествамъ вещества, такъ что требуются особыя средства, чтобы обнаружить указанныя явленія.

Что касается состава іоновъ, то его легко опредѣлить, исходя изъ прѣстѣйшихъ солей. Ионами хлористаго калия, очевидно, могутъ быть только хлоръ

и калий (или ихъ гидраты). Сособразно съ этимъ всё тѣ группы, которыя могутъ замѣщать калий, будутъ катионами, а тѣ, которыя замѣщаютъ хлоръ, должны быть отнесены къ анионамъ. Катионы въ большинствѣ случаевъ имѣютъ элементарную природу и образуются металлами. Наоборотъ, число элементарныхъ анионовъ сравнительно невелико; сюда относятся только галлоиды и элементы группы сѣры.

Къ сложнымъ катионамъ относятся аммоній NH_4 и его производные, а также аналогичныя ему соединенія остальныхъ элементовъ группы азота. Затѣмъ подобныя же органическіе катионы могутъ давать и другіе многоатомные элементы, напримѣръ, сѣра въ сульфинахъ и многіе металлы въ ихъ органическихъ соединеніяхъ.

Сложныхъ же анионовъ очень много; большинство изъ нихъ содержитъ кислородъ. Составъ ихъ легко опредѣляется, стоитъ только вычестъ изъ состава кислоты водородъ.

Законъ Фарадея не даетъ возможности отличить непосредственно одноатомные іоны отъ многоатомныхъ; это можно сдѣлать на основаніи формулы и, еще вѣрнѣе, на основаніи осмотическихъ законовъ.

Такъ, KCl въ разведенныхъ растворахъ обнаруживаетъ пониженіе точки замерзанія, вдвое большее противъ теоріи; отсюда слѣдуетъ, что молекула недиссоциированнаго хлористаго калия разлагается на двѣ молекулы іоновъ. Для хлористаго барія, согласно формулѣ $BaCl_2$, отношеніе равно 1:3, и потому барій слѣдуетъ разсматривать какъ двухатомный іонъ, одна граммъ-молекула котораго эквивалентна двумъ граммъ-молекуламъ хлорныхъ іоновъ. Если бы мы вздумали пайный вѣсъ барія уменьшить вдвое, чтобы можно было писать іоны барія одноатомными, то подобная соль $baCl$ (гдѣ пайный вѣсъ барія $ba = 68,7$) обнаруживала бы пониженіе точки замерзанія вдвое болѣе теоретическаго, а количество, выражаемое формулой $BaCl_2$, давало бы пониженіе вчетверо болѣе теоретическаго. Такъ какъ на опытѣ получается пониженіе лишь втрое болѣе теоретическаго, то отсюда слѣдуетъ, что іонъ $Ba = 137,4$. Тѣ же самыя закономѣрности, которыя имѣли мѣсто для молекулярныхъ вѣсовъ обыкновенныхъ соединеній, примѣнны, какъ мы видимъ, и къ іонамъ; и здѣсь на-ряду съ одноатомными имѣются двух- и многоатомные.

Одноатомные катионы образуютъ прежде всего щелочные металлы, затѣмъ изъ тяжелыхъ металловъ серебро и таллій, а также мѣдь въ закисныхъ соляхъ. Ртуть въ закисныхъ соединеніяхъ образуетъ, повидимому, не одноатомные іоны, а двухатомные двойные іоны состава Hg_2 , которые въ нѣкоторыхъ отношеніяхъ обнаруживаютъ иныя свойства, чѣмъ одноатомные простые іоны. Одноатомные іоны образуютъ далѣе аммоній и его многочисленныя производныя.

Двухатомные катионы даютъ щелочно-земельные металлы и металлы группы желѣза и мѣди. Точно такъ же двухатомные іоны образуетъ олово въ закисныхъ соединеніяхъ. Изъ сложныхъ двухатомныхъ іоновъ особенно интересенъ ураниль UO_2 .

Трехатомные катионы образуютъ металлы земель и родственныя имъ хромъ и желѣзо (въ окисныхъ соляхъ); наконецъ, четырехатомные іоны даютъ металлы группы олова. Впрочемъ въ послѣднемъ случаѣ склонность къ образованію катионовъ сравнительно невелика, что объясняется слабымъ основнымъ характеромъ соответственныхъ окисей. Катионы большей атомности неизвѣстны.

Всѣ эти многатомные іоны характеризуются тѣмъ, что съ каждой граммъ-молекулой переносится не 96540 кулоновъ, какъ это слѣдуетъ по закону Фарадея, но въ два, три и четыре раза болѣе.

Точно такъ же на-ряду съ одноатомными существуютъ и многоатомные анионы.

Къ одноатомнымъ относятся прежде всего галлоиды: фторъ, бромъ, хлоръ, іодъ и аналогичныя имъ сложные радикалы, ціанъ и роданъ; далѣе—всѣ анионы прочихъ одноосновныхъ кислотъ.

Двухатомные элементарные анионы суть: сѣбра, селень и теллуръ въ соответственныхъ соединеніяхъ съ металлами, хотя они обладаютъ вообще слабую склонностью къ образованію іоновъ. Сложные двухатомные анионы даютъ многочисленный классъ двухосновныхъ кислотъ.

Трехатомные элементарные анионы неизвѣстны. По аналогіи нитриды metalloвъ можно бы разсматривать какъ соли трехатомнаго азотнаго іона; но въ соприкосновеніи съ водою соединенія эти тотчасъ распадаются на гидраты окисей и амміакъ и благодаря этому вовсе не даютъ водныхъ растворовъ. Наоборотъ, сложныхъ трехатомныхъ іоновъ извѣстно немало среди трехосновныхъ кислотъ и ихъ солей.

Элементарные анионы съ атомностью выше трехъ точно также неизвѣстны; напротивъ того, сложные анионы извѣстны, даже пяти и шестиатомные (меллитовая кислота). Впрочемъ, во всѣхъ этихъ случаяхъ чѣмъ выше атомность, тѣмъ менѣе склонность къ образованію многоатомныхъ іоновъ.

Особое положеніе занимаютъ іоны водорода и гидроксила. Оба эти одноатомные іоны являются продуктами разложенія воды, которая, судя по весьма малой электропроводности ея, очень слабо диссоціирована (около одной граммъ-молекулы въ 10^7 литровъ). Соединенія, способныя давать іоны водорода, называются кислотами, а тѣ, которыя образуютъ гидроксильные іоны, — основаніями. Обыкновенныя соли, не содержащія ни водороднаго, ни гидроксильнаго іоновъ въ водныхъ растворахъ, диссоціированы почти одинаково; наоборотъ, въ кислотахъ и основаніяхъ наблюдаются громадныя различія. Здѣсь, мы встрѣчаемъ всѣ степени разложенія, начиная отъ почти полнаго разложенія въ умѣренно разведенныхъ растворахъ и вплоть до ничтожныхъ слѣдовъ его, едва доступныхъ измѣренію. Кислоты и основанія, диссоціированныя въ значительной степени, называютъ сильными, прочія же — слабыми, такъ какъ характерныя свойства кислотъ и основанія всецѣло зависятъ отъ содержанія въ нихъ водородныхъ и гидроксильныхъ іоновъ, увеличиваясь и уменьшаясь пропорціонально концентраціи послѣднихъ.

Всѣмъ извѣстныя реакціи органическихъ веществъ, въ родѣ лакмуса, на кислоты и основанія въ сущности являются реакціями на іоны; кислая реакція означаетъ наличие водородныхъ іоновъ, щелочная — гидроксильныхъ.

Когда двухосновная кислота начинаетъ разлагаться на іоны, то изъ нея не образуется сразу двухатомный анионъ, а сперва разложеніе идетъ по схемѣ $RH_2 = RH' + H$; образующійся при этомъ одноатомный анионъ RH' подвергается затѣмъ дальнѣйшему разложенію на двухатомный анионъ R'' и H . Точно такъ же трехатомная кислота RH_3 даетъ промежуточные іоны RH'_2 и RH'' , и только тогда получается трехатомный іонъ R''' . Все, что здѣсь говорилось о многоосновныхъ кислотахъ, вообще справедливо для всѣхъ соединеній многоатомныхъ іоновъ; всегда вначалѣ образуются іоны, наименѣе отличающіеся отъ самаго соединенія, которые несутъ наименьшій зарядъ электрическій, и затѣмъ уже постепенно наступаетъ дальнѣйшее разложеніе. Поэтому въ соединеніяхъ многоатомныхъ іоновъ должно находиться нѣсколько различныхъ продуктовъ разложенія.

Образованіе іоновъ изъ твердыхъ соединеній совершается при переходѣ ихъ въ жидкое состояніе, т. е. при плавленіи и раствореніи. Относительно перваго изъ этихъ процессовъ, несмотря на его принципиальную простоту, извѣстно немного; мы знаемъ только, что электролитическая проводимость быстро возрастаетъ съ температурой, и что въ незначительной степени она замѣчается уже въ твердомъ состояніи.

Что касается образованія проводящихъ растворовъ, то свѣдѣнія наши въ этомъ отношеніи ограничиваются главнымъ образомъ водными растворами, которые впрочемъ изучены очень подробно; свойства другихъ растворовъ подверглись болѣе или менѣе значительному изученію только въ новѣйшее время.

Солеобразныя вещества въ широкомъ смыслѣ слова, включая сюда кислоты

и основанія, при раствореніи въ водѣ начинаютъ проводить электричество, слѣдовательно, распадаются въ этихъ условіяхъ на іоны. Разложеніе никогда не бываетъ полное и всегда увеличивается съ разведеніемъ; какъ уже было упомянуто, въ большинствѣ нейтральныхъ солей оно бываетъ довольно значительнымъ и обыкновенно превосходить 50%. тогда какъ въ свободныхъ кислотахъ и основаніяхъ наблюдаются всевозможныя степени разложенія. Температура не оказываетъ особенно большого вліянія на степень разложенія; она дѣйствуетъ то въ одномъ, то въ другомъ направленіи, и въ однихъ веществахъ съ повышеніемъ температуры разложеніе увеличивается, въ другихъ уменьшается. Здѣсь вопросъ весь сводится къ химическому равновѣсію, и мы разберемъ его подробнѣе нѣсколько ниже.

Въ другихъ растворителяхъ соли также часто обнаруживаютъ электропроводность и, слѣдовательно, разложеніе на іоны, но въ большинствѣ случаевъ въ значительно меньшей степени, чѣмъ въ водѣ. Ближе всего къ водѣ подходятъ спирты, особенно бѣдные углеродомъ, затѣмъ ацетонъ, амміакъ и нѣкоторыя другія жидкости. Очень малое разлагающее дѣйствіе обнаруживаютъ углеводороды и ихъ галлоидные производные, затѣмъ нейтральные эфиры. Жидкія органическія кислоты, въ родѣ уксусной (которыя въ чистомъ состояніи практически не проводятъ), обладаютъ лишь слабою способностью разлагать растворенныя вещества на іоны.

Свойства іоновъ въ общихъ чертахъ опредѣляются свойствами ихъ растворовъ, если выдѣлить изъ нихъ свойства самаго растворителя. Такимъ образомъ мы найдемъ, что іоны большинства легкихъ металловъ и галлоидовъ безцвѣтны, такъ какъ растворы ихъ солей также безцвѣтны. Цвѣтные іоны даютъ тяжелые металлы; такъ, іоны никкеля—зеленаго цвѣта, кобальта — краснаго цвѣта, мѣди—голубовато-зеленаго, марганца — красноватаго, двухатомнаго желѣза — зеленоватаго.

Свойства, присущія отдѣльнымъ іонамъ, удается опредѣлить лишь въ нѣкоторыхъ случаяхъ, именно когда соотвѣтственное свойство другого іона равно нулю, что мы имѣемъ, напримѣръ, въ томъ случаѣ, когда одинъ іонъ окрашенъ, а другой безцвѣтенъ. Наоборотъ, въ тѣхъ случаяхъ, когда каждый іонъ имѣетъ свою долю участія въ образованіи того или другого свойства, не удается уже болѣе опредѣлить роль каждаго іона. Такъ какъ оба противоположные іона всегда встрѣчаются въ эквивалентныхъ количествахъ, то при изслѣдованіи какого-нибудь свойства даннаго раствора мы всегда имѣемъ дѣло съ суммарнымъ дѣйствіемъ обоихъ іоновъ. При попыткѣ пополнить число необходимыхъ данныхъ, изслѣдуя другіе растворы, содержащіе тотъ же іонъ, мы никогда не достигаемъ нужнаго числа уравненій; всегда или получится одно лишнее неизвѣстное, или не хватитъ одного уравненія; только въ томъ случаѣ, когда удается получить недостающія данныя какимъ-нибудь инымъ путемъ, удается разрѣшить самыя уравненія и опредѣлить свойства, присущія каждому іону въ отдѣльности. Практическимъ примѣромъ сказаннаго можетъ служить вопросъ о томъ, какая роль въ процессѣ электропроводности выпадаетъ на долю каждаго іона: сообразно закону Кольрауша; въ этомъ случаѣ измѣненія концентрацій на полюсахъ доставили намъ необходимыя данныя.

Здѣсь умѣстно будетъ привести общія соотношенія относительно скорости передвиженія различныхъ іоновъ (стр. 292).

Изъ одноатомныхъ металловъ особенно быстро двигаются калий, цезій и рубидій, и притомъ скорость всѣхъ ихъ почти одинакова; натрій передвигается значительно медленнѣе, еще медленнѣе литій. Скорость передвиженія аммонія такая же, какъ у калия, къ которому примыкаетъ также таллій; близко къ натрію стоятъ серебро.

Изъ двухатомныхъ щелочноземельныхъ металловъ кальцій, стронцій и барій передвигаются приблизительно одинаково; медленнѣе движется магній и еще медленнѣе бериллій. Къ магнию примыкаютъ цинкъ, мѣдь и прочіе металлы; образующіе купоросы.

О скорости передвиженія трехатомныхъ и многоатомныхъ металловъ извѣстно очень мало.

Изъ одноатомныхъ аніоновъ хлоръ, бромъ и іодъ движутся всего быстрѣе и въ этомъ отношеніи почти одинаковы между собою. Еще нѣсколько быстрѣе передвигается іонъ хлорной ClO_2 кислоты; значительно медленнѣе іоны хлорноватой, бромноватой и іодноватой кислотъ. Іонъ азотной кислоты примыкаетъ къ хлору. Фторъ передвигается значительно медленнѣе: явленіе, повидимому, характерное для начальныхъ членовъ естественныхъ семействъ элементовъ съ малымъ атомнымъ вѣсомъ.

Іоны сложныхъ органическихъ кислотъ двигаются тѣмъ медленнѣе, чѣмъ больше содержится въ нихъ атомовъ. При простѣйшихъ сложныхъ іонахъ природа входящихъ въ ихъ составъ элементовъ сказывается болѣе или менѣе ясно; такъ, галлонды понижаютъ скорость передвиженія іона. Но какъ только число атомовъ, входящихъ въ составъ іона, достигаетъ 12 или болѣе, эти вліянія почти исчезаютъ. Скорость передвиженія начинаетъ зависѣть только отъ числа атомовъ и при дальнѣйшемъ усложненіи частицы убываетъ тѣмъ медленнѣе, чѣмъ больше уже въ ней содержится атомовъ.

Повидимому, въ этомъ случаѣ скорость стремится приблизиться къ определенному предѣлу, который для очень сложныхъ аніоновъ и катионовъ одинаковъ и достигаетъ 10—12 единицъ.

Вліянія конституціи при изомерныхъ органическихъ аніонахъ не удается подмѣтить, такъ какъ они движутся почти съ одинаковою скоростью. За-то подобнаго рода вліяніе удалось найти въ катионахъ типа аммонія (Bredig, 1892). Въ этомъ случаѣ скорость изомерныхъ іоновъ тѣмъ больше, чѣмъ больше водородныхъ атомовъ аммонія подверглось замѣщенію, такъ что во вторичныхъ амміакахъ скорость больше, чѣмъ въ первичныхъ, и еще больше она въ основаніяхъ типа четырехзамѣщенного аммонія. Въ общемъ скорость передвиженія тѣмъ значительнѣе, чѣмъ симметричнѣе построены іоны.

Двухатомные и многоатомные кислотные радикалы изслѣдованы мало. Іоны селеновой и сѣрной кислотъ передвигаются почти съ одинаковою скоростью, равно какъ іоны фосфорной и мышьяковой кислотъ.

Наконецъ, вліяніе температуры довольно однообразно. Въ большинствѣ случаевъ при повышеніи температуры на одинъ градусъ скорость іона увеличивается приблизительно на два процента; вообще вліяніе температуры тѣмъ больше, чѣмъ меньше скорость передвиженія, и наоборотъ.

Явленія изомеріи, т-е. различіе свойствъ при одинаковомъ составѣ, наблюдаются и въ іонахъ. Но здѣсь слѣдуетъ различать два существенно различныхъ вида изомеріи. Съ одной стороны мы встрѣчаемъ тѣ же отношенія, что и въ обыкновенныхъ соединеніяхъ, въ томъ случаѣ, когда изомерныя кислоты и основанія даютъ также изомерные іоны. Въ этомъ смыслѣ мы назовемъ изомерными іоны нормальной масляной и изомасляной кислотъ или іоны триметил-аммонія и протиламмонія.

Но на-ряду съ этимъ мы встрѣчаемъ особый случай изомеріи іоновъ, которая коренится въ различіи электрическаго состоянія. Первый случай изомеріи этого рода мы имѣемъ въ элементахъ и соединеніяхъ, которые способны существовать въ нейтральномъ состояніи и въ видѣ іоновъ. Второй случай представляютъ іоны, которые при одинаковомъ составѣ связаны съ неодинаковымъ количествомъ электричества и потому обладаютъ различными свойствами. Послѣдній случай ближе подходитъ къ прежнимъ воззрѣніямъ, поэтому мы съ него и начнемъ нашъ обзоръ.

Изомерія іоновъ, обусловливаемая различіемъ зарядовъ, встрѣчается какъ у катионахъ, такъ и у аніонахъ, но у первыхъ чаще. Примѣромъ могутъ служить всѣ тѣ металлы, которые даютъ нѣсколько рядовъ солей: желѣзо, хромъ, олово, свѣдъ, галлій, ртуть. Уже изъ того факта, что аналитическій характеръ этихъ различныхъ рядовъ солей различенъ, можно заключить, что

здѣсь мы имѣемъ дѣло съ различіемъ въ свойствахъ іоновъ. И дѣйствительно, разница между закиснымъ и окиснымъ солями желѣза, т.-е. между іонами Fe^{2+} и Fe^{3+} больше, чѣмъ различіе между Fe^{2+} и Mn^{2+} или Fe^{3+} и Cr^{3+} . Единственное ближайшее соотношеніе этихъ іоновъ выражается въ ихъ способности переходить другъ въ друга. Чтобы осуществить этотъ переходъ на практикѣ, необходимо повысить или убавить электрическій зарядъ, но такъ какъ электричество какого-нибудь знака не можетъ ни возникнуть, ни исчезнуть, не сопровождаясь при этомъ возникновеніемъ или исчезновеніемъ равнаго количества противоположнаго электричества, то указанный переходъ долженъ сопровождаться одновременнымъ измѣненіемъ противоположнаго характера. Такъ, напримѣръ, іоны закиснаго желѣза можно перевести въ іоны окиснаго желѣза, пропуская хлоръ въ растворъ солей закиси. Но при этомъ на-ряду съ переходомъ Fe^{2+} въ Fe^{3+} Cl^- превращается въ Cl^+ , т.-е. при переходѣ положительнаго іона двухатомнаго желѣза въ трехатомное нейтральный хлоръ превращается въ отрицательные іоны.

Такимъ образомъ процессъ окисленія іоновъ и ихъ производныхъ (окисленія, понимаемаго въ широкомъ смыслѣ слова, которое не ограничивается однимъ реакціями присоединенія кислорода) заключается въ томъ, что окисляющееся вещество увеличиваетъ своей положительный зарядъ или уменьшаетъ въ той же мѣрѣ отрицательный. Восстановленіе, наоборотъ, сопровождается потерей положительнаго или увеличеніемъ отрицательнаго заряда. Съ примѣненіемъ этого правила къ отдельнымъ случаямъ мы познакомимся ниже, въ учебнѣ о гальваническихъ элементахъ.

Элементарные аніоны съ переменною атомностью неизвѣстны, за-то ихъ немало среди сложныхъ іоновъ. Особенно поучительный примѣръ представляютъ іоны марганцовистой и марганцовой кислотъ. И тѣ, и другіе имѣютъ одинъ и тотъ же составъ MnO_4 , но первые двухатомны, вторые — одноатомны. Съ этимъ различіемъ электрическихъ зарядовъ связаны разница въ окраскѣ и различіе другихъ свойствъ. Первое изъ этихъ соединеній постоянно только въ щелочномъ растворѣ, второе—главнымъ образомъ въ кислотѣ; соли первой кислоты изоморфны съ солями сѣрной, соли второй—съ солями хлорной кислоты; іонъ марганцовой кислоты, болѣе бѣдной отрицательнымъ зарядомъ, можно назвать продуктомъ окисленія марганцовистой кислоты, болѣе богатой отрицательнымъ зарядомъ. Аналогичныя свойства наблюдаются въ іонахъ желѣзистой и желѣзосинеродистоводородныхъ кислотъ $Fe(CN)_6$; при одинаковомъ составѣ они обладаютъ различными свойствами, такъ какъ первый изъ нихъ четырехъ-, а другой—трехатомный.

Но если электрически изомерные іоны различны между собою въ зависимости отъ ихъ электрическихъ зарядовъ, то нѣтъ ничего удивительнаго, если мы наблюдаемъ еще большее различіе въ томъ случаѣ, когда одна форма имѣетъ зарядъ, а другая вовсе лишена его. Отношенія эти наблюдаются при сравненіи нейтральныхъ веществъ съ іонами того же состава. Этого рода изомерія, или аллотропія, встрѣчается какъ въ элементахъ, такъ и въ соединеніяхъ. Примѣромъ перваго рода могутъ служить металлы и галлоиды, а втораго—перекись водорода и ціанъ. Въ послѣднихъ двухъ случаяхъ, а также въ галлоидахъ, вмѣстѣ съ тѣмъ наблюдается и полиморфія, такъ какъ молекулярный вѣсъ у нейтральныхъ веществъ вдвое болѣе, чѣмъ у соответственныхъ іоновъ. Наоборотъ, въ металлахъ молекулярный вѣсъ нейтральнаго состоянія и іоновъ одинаковъ, потому что молекулярный вѣсъ ихъ равенъ пайному вѣсу.

И дѣйствительно, свойства іоновъ существенно отличаются отъ свойствъ изомерныхъ имъ нейтральныхъ веществъ. Достаточно сравнить между собою растворъ іодистаго калия съ одной стороны и іодъ и калий съ другой, чтобы постичь все различіе двухъ этихъ состояній. Этой разницѣ свойствъ отвѣчаютъ и громадныя разницы запаса энергіи (стр. 211); вся энергія, выделяющаяся при образованіи раствора іодистаго калия изъ іода, калия и воды, представляеть потерю энергіи, претерпѣваемую этими элементами при ихъ переходѣ изъ

свободнаго состоянія въ состояніе іоновъ. Это слѣдуетъ изъ того, что въ достаточно разведенномъ растворѣ іодистаго калия содержатся опять-таки іодъ и калий, но только въ состояніи іоновъ.

Если принять во вниманіе все сказанное, то нетрудно понять, что между элементами въ обыкновенномъ состояніи и въ состояніи іоновъ не только не можетъ быть никакого сходства, но даже нельзя и ожидать ничего подобнаго. Недовѣріе, съ которымъ были встрѣчены новыя воззрѣнія, немалю зависѣло отъ того, что не было обращено достаточно вниманія на указанныя выше явленія изомеріи.

Въ заключеніе нельзя не упомянуть объ одномъ важномъ свойствѣ всѣхъ іоновъ. Такъ какъ іоны образуются изъ твердой соли только при ея раствореніи, то существованіе іоновъ тѣсно связано съ самымъ растворомъ; разъ вещество покидаетъ растворъ, оно въ то же время покидаетъ и іонное состояніе. Отсюда слѣдуетъ, что ни одинъ іонъ не можетъ быть летучъ въ замѣтной степени; легучесть есть специальное свойство нейтральныхъ веществъ. Точно также іоны не могутъ переходить въ растворитель, въ которомъ способность къ образованію іоновъ равна нулю. Изъ этихъ свойствъ, которыя коренятся въ самой природѣ іоновъ и потому присущи рѣшительно всѣмъ іонамъ, непосредственно вытекаютъ многочисленныя химическія особенности іоновъ. Последнѣе мы будемъ имѣть случай еще разъ вернуться къ нѣкоторымъ изъ нихъ.

ГЛАВА ПЯТАЯ.

Электролитическія равновѣсія.

Электролитическія равновѣсія, т.-е. равновѣсія между іонами, отличаются отъ обыкновенныхъ равновѣсій тѣмъ, что въ нихъ въ каждой фазѣ общая концентрація катионовъ должна быть равна концентраціи анионовъ. Необходимость этого факта вытекаетъ, съ одной стороны, изъ закона Фарадея, согласно которому химически эквивалентныя количества различныхъ іоновъ связаны съ одинаковымъ электрическимъ зарядомъ, а съ другой — изъ того, что внутри проводника не можетъ быть свободнаго электричества, и потому сумма всѣхъ наличныхъ положительныхъ и отрицательныхъ зарядовъ іоновъ должна быть равна нулю.

Поэтому во всѣхъ случаяхъ равновѣсія іоновъ мы имѣемъ одно добавочное условіе, которое понижаетъ на единицу число возможныхъ независимыхъ измѣненій системы. Примѣняя къ подобнымъ случаямъ законъ фазъ, каждый родъ іоновъ слѣдуетъ считать за независимый компонентъ; однако полученное такимъ образомъ общее число компонентовъ, а слѣдовательно и число независимыхъ измѣненій, приходится убавить на единицу. Сообразно съ этимъ правиломъ можно изслѣдовать и болѣе сложные случаи равновѣсія іоновъ.

Ясно, что въ томъ случаѣ, когда имѣется всего одинъ электролитъ, правило фазъ приложимо безъ всякихъ измѣненій. Въ самомъ дѣлѣ, оба вида іона приходится принимать за два компонента, но такъ какъ одинъ изъ нихъ исключается въ силу указаннаго условія, то электролитъ можно разсматривать какъ всякое другое вещество или компонентъ.

Иначе обстоитъ дѣло, когда имѣются два электролита. Они могутъ либо заключать общій іонъ, и тогда въ нихъ будетъ три компонента, которые, примѣняя правило фазъ, придется принимать за два, или у обоихъ электролитовъ іоны будутъ различны; тогда будемъ имѣть четыре компонента, которые надо принимать при вычисленіяхъ за три. Подобнымъ же образомъ можно разсматривать и другіе случаи.

Съ электролитическимъ равновѣсіемъ перваго порядка мы встрѣчаемся въ томъ случаѣ, когда электролитъ, взятый въ отдѣльности, распадается частью

на ионы. Это можно наблюдать въ расплавленныхъ соляхъ; при комнатной температурѣ, насколько намъ извѣстно, ни одинъ электролитъ не распадается замѣтнымъ образомъ на ионы. Если обозначимъ катионъ черезъ K' , анионъ черезъ A' , то формула реакціи для простѣйшаго случая бинарнаго электролита выразится черезъ $K' + A' = KA$ и уравненіе равновѣсія будетъ $a_1 a_2 = kb$. Такъ какъ катионы и анионы должны имѣть одинаковую концентрацію, то $a_1 = a_2$, и если общую концентрацію ионовъ назовемъ черезъ a , то получимъ $a^2 = kb$, гдѣ k есть функція температуры и давленія, такъ какъ въ одной фазѣ могутъ быть два независимыхъ измѣненія.

Слѣдовательно, всякое вещество, способное въ чистомъ видѣ распадаться на ионы, при данныхъ температурѣ и давленіи находится въ опредѣленномъ состояніи равновѣсія, которое зависитъ только отъ природы самаго вещества. Вліяніе давленія опять-таки незначительно, такъ какъ при образованіи ионовъ не происходитъ значительныхъ измѣненій объема. Вліяніе температуры опредѣляется правиломъ, по которому съ повышеніемъ температуры наступаетъ реакція, сопровождаемая поглощеніемъ тепла. Насколько извѣстно, всѣ вещества, способныя въ чистомъ видѣ (т. е. безъ растворителя) распадаться на ионы, съ повышеніемъ температуры диссоциируютъ сильнѣе. Отсюда можно заключить, что въ нихъ образованіе ионовъ сопровождается поглощеніемъ тепла. Однако до сихъ поръ отношенія эти изучены настолько плохо, что мы не рѣшаемся настаивать на дальнѣйшемъ обобщеніи.

Лучше всего изслѣдована въ этомъ отношеніи вода. Такъ какъ скорость ея ионовъ извѣстна и опредѣляется изъ изслѣдованія кислотъ (водородъ) и оснований (гидроксилъ), то для опредѣленія степени диссоціаціи воды стоитъ только раздѣлить электропроводность ея на сумму обѣихъ скоростей ионовъ.

Практическое выполненіе сказаннаго встрѣчается однако съ значительными затрудненіями, такъ какъ электропроводность воды, приготовленной даже съ большимъ стараніемъ, въ значительной степени зависитъ отъ примѣсей, которыя не могутъ быть окончательно удалены при очисткѣ. Работая съ особенными предосторожностями (перегоняя воду въ запаянномъ, лишенномъ воздуха сосудѣ, въ которомъ чистая вода хранилась около десяти лѣтъ), удалось получить воду въ такомъ состояніи, что электропроводность ея лишь на одну десятую зависѣла отъ примѣсей (Kohrausch и Heidweiller, 1894); на основаніи полученныхъ для этой воды чиселъ можно было, сдѣлавъ вполнѣ правдоподобныя допущенія, вычислить электропроводность чистой воды.

При 18° удѣльная электропроводность чистой воды равна 385.10^{-10} , это означаетъ, что кубъ съ ребромъ въ одинъ сантиметръ обладаетъ такой электропроводностью въ омахъ. Скорость передвиженія водорода при этой температурѣ равна 318, а гидроксила 174, такъ что въ суммѣ получается 492. Если раздѣлить это число на приведенное выше, то получимъ концентрацію ионовъ воды въ граммъ-молекулахъ въ 1 куб. сан.; чтобы отсюда перейти къ концентраціи въ литрѣ, полученное частное нужно умножить на 1000. Такимъ образомъ мы получимъ въ результатъ $0,078 \times 10^{-4}$. Это означаетъ, что въ миллионѣ литровъ воды 0,078 гр. водорода и 1,326 гр. гидроксила находятся въ состояніи ионовъ. Количества эти быстро возрастаютъ съ температурой, такъ какъ теплота разложенія воды на ионы, которую можно вычислить на основаніи явленій нейтрализаціи (стр. 207), представляетъ довольно значительную величину. Въ формулѣ $d \ln k / dT = L / RT^2$ можно принять $L = 57,5 J$, $R = 8,31 \times 10^7$ и $T = 291$. Отсюда слѣдуетъ, что при $dT = 1$ $d \ln k = 0,032$; такъ какъ $d \ln k = dk/k$, т. е. отсюда слѣдуетъ, что разложеніе воды на ионы при повышеніи температуры на 1 градусъ увеличивается приблизительно процентовъ на восемь.

Въ слѣдующей таблицѣ приведены концентраціи ионовъ воды H или OH при различныхъ температурахъ въ граммъ-молекулахъ на миллионъ литровъ:

Температ.	0°	2°	10°	18°	23°	34°	42°	50°
Диссоціація	0,034	0,038	0,055	0,078	0,106	0,143	0,188	0,242

Кромѣ опредѣленій на основаніи электропроводности диссоціація воды опредѣлена и различными другими способами. Всѣ эти методы, независимые другъ отъ друга, приводятъ къ вполне согласнымъ результатамъ, что служитъ прекраснымъ подтвержденіемъ цѣлесообразности теоріи электролитической диссоціаціи.

Но если знакомство наше съ равновѣсіемъ іоновъ перваго порядка не особенно глубоко, то равновѣсія второго порядка изучены весьма подробно. Измѣреніе электропроводности представляетъ такой удобный и чувствительный методъ для опредѣленія концентраціи іоновъ и, слѣдовательно, степени диссоціаціи соли, что онъ примѣнялся къ огромному числу веществъ, и такимъ образомъ съ теченіемъ времени накопилось огромное количество отдѣльных опредѣленій.

Если растворятъ электролитъ въ водѣ (мы будемъ разсматривать исключительно водные растворы), то онъ отчасти разлагается на іоны, и такимъ образомъ получается состояніе равновѣсія, которое опять-таки можетъ быть представлено химической формулой: $K + A' = KA$, гдѣ K означаетъ катионъ, а A' — анионъ. Если a_1 и a_2 будутъ концентраціи обоихъ іоновъ, а b — неразложившейся части, то опять-таки мы должны положить $a_1 = a_2 = a$; но если при равновѣсіи перваго порядка эти концентраціи зависѣли только отъ температуры и давленія, то здѣсь независимыхъ измѣненій больше на единицу, и потому мы можемъ одну изъ концентрацій измѣнять произвольно. На опытѣ мы можемъ сдѣлать это съ общей концентраціей электролита $a + b$, такъ какъ нельзя получить іоны въ отдѣльности. Уравненіе наше будетъ имѣть видъ $a^2/b = K$, и мы будемъ часто имъ пользоваться.

Чтобы опредѣлить a — концентрацію іоновъ, пользуются обыкновенно тѣмъ же способомъ, который мы примѣняли выше для воды, т. е. сравниваютъ молекулярную электропроводность электролита съ предѣльной еѣ величиной для безконечно большаго разведенія. Если μ_s — электропроводность при разведеніи (граммъ-молекула въ литрѣ) v и μ_∞ — электропроводность при безконечно большомъ разведеніи, т. е. предѣльная электропроводность, то $\mu_s/\mu_\infty = a$ (стр. 293) — диссоциированная доля электролита и a/v — концентрація іоновъ, между тѣмъ какъ $(1-a)/v$ — концентрація неразложившейся части. Вставивъ эти величины въ уравненіе, мы получимъ формулы

$$\frac{a^2}{(1-a)v} = K \text{ или } \frac{\mu_s^2}{\mu_\infty (\mu_\infty - \mu_s) v} = K,$$

которыя выразятъ вліяніе разведенія v на молекулярную электропроводность (Ostwald, 1888).

Это уравненіе приводитъ насъ къ слѣдующимъ заключеніямъ. Если a очень мало, то $1-a$ мало отличается отъ единицы, и уравненіе переходитъ въ $a^2 = vK$; это означаетъ, что въ этомъ случаѣ степень диссоціаціи и, слѣдовательно, молекулярная электропроводность растутъ пропорціонально квадратному корню изъ разведенія. Законъ этотъ, справедливый для плохо проводящихъ электролитовъ, былъ открытъ опытнымъ путемъ (Kohlrausch, 1878) задолго до установленія теоріи электролитической диссоціаціи.

Въ общемъ a непрерывно возрастаетъ съ v , но не безгранично. При очень большомъ v выраженіе $a^2/(1-a)$ точно такъ же должно быть очень велико, такъ какъ K — величина постоянная и потому a должно приближаться къ единицѣ. Отсюда слѣдуетъ, что всѣ электролиты съ увеличеніемъ разведенія должны повышать свою молекулярную электропроводность, причемъ послѣдняя приближается къ максимальной величинѣ, за которую перейти не можетъ; эта максимальная величина соответствуетъ вполне диссоциированному электролиту. Эти отношенія точно такъ же были найдены до развитія соответственныхъ теоретическихъ воззрѣній (стр. 290).

Далѣе форма уравненія приводитъ насъ къ слѣдующимъ соображеніямъ. Константа K этого уравненія зависитъ только отъ природы вещества, а потому

для двух данныхъ веществъ можно выбрать разведеніе v_1 и v_2 такимъ образомъ, чтобы произведенія $v_1 k_1$ и $v_2 k_2$ были одинаковы. Тогда для обоихъ веществъ выраженія $a^2/1-a$ будутъ также равны между собою, а потому въ этихъ веществахъ и a должны быть одинаковы; это означаетъ, что электропроводность въ доляхъ предѣльной или, что то же, доля диссоцірованныхъ молекулъ въ обоихъ электролитахъ одинакова. Если оба разведенія увеличить въ одинаковомъ отношеніи, напримѣръ удвоить, то произведенія $v_1 k_1$ и $v_2 k_2$ опять-таки будутъ одинаковы, равно какъ и a . Отсюда слѣдуетъ, что разведенія, при которыхъ два данныя вещества диссоцірованы въ одинаковой степени, постоянно находятся въ неизмѣнномъ отношеніи, независимо отъ величины самаго разведенія. Этотъ законъ точно также былъ найденъ эмпирически (Ostwald, 1885) до развитія теоріи электролитической диссоціаціи.

Замѣтимъ далѣе, что выраженіе $\frac{\mu^2 v}{\mu_{\infty} (\mu_{\infty} - \mu_v)}$ для всѣхъ разведеній должно имѣть одну и ту же величину. Выводъ этотъ провѣренъ на цѣломъ рядѣ электролитовъ, кислотъ и основаній и оказался вполне согласнымъ съ опытомъ. Для примѣра приводимъ слѣдующій рядъ данныхъ для уксусной кислоты при 25°.

v	μ	a	k
8	4,34	0,01193	0,0000 180
16	6,10	0,01673	9,0000 179
32	8,65	0,02380	0,0000 182
64	12,09	0,0333	0,0000 179
128	16,99	0,0468	0,0000 179
256	23,82	0,0656	0,0000 180
512	32,20	0,0914	0,0000 180
1024	46,00	0,1266	0,0000 178
∞	364	—	—

Константа диссоціаціи или равновѣсія k опредѣлена для цѣлаго ряда различныхъ веществъ; оказалось, что величина ея находится въ тѣснѣйшей зависимости отъ состава вещества и его строенія. Мы возвратимся къ этому вопросу впоследствии.

Зная константу k , легко вычислить электропроводность данной кислоты при любомъ разведеніи, стоитъ только разрѣшить уравненіе относительно a . Этимъ путемъ мы получимъ

$$\frac{\mu_v}{\mu_{\infty}} = a = \frac{-vk + \sqrt{v^2 k^2 + 4vk}}{2}$$

Константа k зависитъ не только отъ природы вещества, но и отъ температуры, и притомъ вліяніе послѣдней опредѣляется уже извѣстной намъ формулой $d \ln k / dT = L / RT^2$. Увеличеніе или уменьшеніе k съ повышеніемъ температуры зависитъ отъ знака теплоты диссоціаціи L . При положительномъ L , т. е. когда диссоціація сопровождается поглощеніемъ тепла, константа k съ повышеніемъ температуры возрастаетъ, въ противномъ случаѣ она убываетъ. Напомнимъ, что для кислотъ и основаній извѣстенъ методъ опредѣленія знака и числовой величины L ; методъ этотъ заключается въ опредѣленіи теплоты нейтрализаціи изслѣдуемаго вещества основаніемъ или кислотой, возможно сильно диссоціированной (стр. 207). Вычтя найденное число изъ 57 J теплоты образованія воды, мы получимъ величину $L(1-a)$, т. е. произведеніе теплоты диссоціаціи на недиссоціированную часть вещества. Если при этомъ теплота нейтрализаціи меньше 57 J , то теплота диссоціаціи положительна, и сама диссоціація увеличивается съ повышеніемъ температуры; въ противномъ случаѣ диссоціація сопровождается выдѣленіемъ тепла и потому съ повышеніемъ температуры падаетъ.

Если сравнить съ этой точки зрѣнія теплоты нейтрализаціи различныхъ кислотъ, то увидимъ, что здѣсь встрѣчаются оба указанныя выше случая: теплота диссоціаціи бываетъ то положительной, то отрицательной. Послѣдній слу-

чай, т. е. выдѣленіе тепла при распаденіи кислоты на іоны, первоначально встрѣтилъ немало недовѣрія, такъ какъ съ молекулярной точки зрѣнія казалось невозможнымъ, чтобы разложеніе молекулы на части могло выдѣлять теплоту. Однако разложеніе ацетилена и ціана точно такъ же выдѣляетъ теплоту, такъ что фактъ этотъ, повидимому, находится въ противорѣчій съ самой молекулярной гипотезой и представляетъ извѣстныя трудности для этой гипотезы, но никакъ не для теоріи диссоціаціи.

Все сказанное находитъ себѣ подтвержденіе въ прямомъ опытномъ опредѣленіи электропроводности при различныхъ температурахъ и, слѣдовательно, въ непосредственномъ опредѣленіи самой величины α . Оказывается, что дѣйствительно кислоты съ большой теплотой нейтрализаціи въ полномъ согласіи съ теоріей понижаютъ свою диссоціацію съ повышеніемъ температуры. Въ фосфорной и двухлоросульфосной кислотѣ явленіе это выражено настолько рѣзко, что въ извѣстныхъ условіяхъ это пониженіе диссоціаціи превосходитъ увеличеніе электропроводности, наблюдаемой во всѣхъ электролитахъ, благодаря повышенію съ температурой скорости движенія іоновъ. Въ подобныхъ электролитахъ наблюдается максимумъ молекулярной электропроводности: сперва она съ повышеніемъ температуры возрастаетъ, какъ и въ другихъ случаяхъ, а затѣмъ снова падаетъ ¹⁾ (Arrhenius, 1888).

Приведенныя выше формулы и отношенія проверены главнымъ образомъ на одноосновныхъ органическихъ кислотахъ и нашли себѣ здѣсь широкое подтвержденіе. Точно такъ же многочисленныя основанія типа аммонія даютъ результаты, вполне согласныя съ теоріей. Всѣ эти электролиты по большей части диссоциированы не сильно; впрочемъ согласіе съ теоріей наблюдается и въ томъ случаѣ, когда диссоціація достигаетъ 70 процентовъ и болѣе.

Свойства всѣхъ рассмотрѣнныхъ до сихъ поръ электролитовъ, отличительнымъ признакомъ которыхъ было умѣренное разложеніе на іоны, вполне опредѣляются закономъ дѣйствія массъ, такъ что электролиты эти представляютъ превосходный примѣръ, подтверждающій справедливость этого закона. Но наряду съ ними существуетъ огромный важный классъ другихъ электролитовъ, въ которыхъ законъ дѣйствія массъ оказывается непримѣнимымъ. Всѣ эти электролиты характеризуются тѣмъ, что они даже въ сравнительно крѣпкихъ растворахъ диссоциированы очень сильно; съ увеличеніемъ разведенія электропроводность ихъ повышается медленно, чѣмъ слѣдуетъ по закону дѣйствія массъ. Поэтому если вычислить константу k обычнымъ путемъ, то она оказывается не постоянной, а убываетъ съ повышеніемъ разведенія. Сюда относятся нейтральныя соли и сильно диссоциированныя кислоты: азотная, галлоидоводородныя, большинство галлоидныхъ кислотъ, содержащихъ кислородъ, сульфоновыя кислоты углеводовъ и т. д.; сюда же относятся сильно диссоциированныя основанія: гидраты окисей щелочныхъ и щелочноземельныхъ металловъ, соединенія четырехзамѣщенного аммонія и другія подобныя вещества.

Уклоненія электропроводности этихъ веществъ отъ закона разведенія, если сравнить вычисленныя и опытыя величины, не очень велики (нѣсколько процентовъ); но они постоянны и потому ихъ нельзя приписать какой-нибудь случайности. До сихъ поръ не удалось объяснить, отчего происходятъ эти уклоненія. Предложенныя для объясненія предположенія пока не нашли подтвержденія.

Уклоненія въ общемъ настолько правильны, что для нихъ удалось установить эмпирическія формулы, которыя позволяютъ при разведеніяхъ свыше

¹⁾ Въ учебникахъ нерѣдко еще встрѣчаемъ указаніе на то, что электролиты отличаются отъ проводниковъ перваго класса тѣмъ, что электропроводность ихъ увеличивается съ повышеніемъ температуры, тогда какъ у проводниковъ перваго класса уменьшается. Изъ сказаннаго въ текстѣ слѣдуетъ, что правило это примѣнимо не ко всѣмъ электролитамъ; точно такъ же оно непримѣнимо и къ проводникамъ перваго класса.

пяти литровъ по электропроводности, известной для одного раствора, вычислить электропроводность для всякаго другого. Отношенія сильно диссоциированныхъ электролитовъ довольно близко могутъ быть выражены формулами: $a^2/(1-a) \sqrt{v} = k$ (Rudolphi, 1895) или $a^3(1-a)^2 v = k$ (van't Hoff, 1895), тогда какъ по теоріи слѣдовало ожидать, что $a^2/(1-a) v = k$. Ни одной изъ этихъ формулъ пока не дано теоретическаго объясненія. Можно было бы думать, что отступленіе обуславливается тѣмъ, что въ этомъ случаѣ электропроводность не можетъ служить истинной мѣрой диссоціаціи, однако это, повидимому, не такъ, такъ что отклоненія зависятъ, надо полагать, отъ того, что въ данномъ случаѣ въ равновѣсіи принимаетъ участіе какая-нибудь незамѣченная до сихъ поръ форма энергіи.

Несмотря на это удалось установить нѣкоторыя эмпирическія соотношенія, которыя имѣютъ для химіи немалое практическое значеніе. Если сравнить вліяніе разведенія на эквивалентную (не молекулярную) электропроводность солей съ іонами различной атомности, то оказывается, что при одинаковомъ разведеніи измѣненіе это растётъ одновременно съ атомностью и притомъ въ нормальномъ случаѣ пропорціонально произведенію чиселъ, выражающихъ атомность обоихъ іоновъ. Постановка опытовъ въ большинствѣ случаевъ заключается въ томъ, что измѣряютъ эквивалентную электропроводность при разведеніяхъ въ 32 и въ 1024 литровъ, при температурѣ въ 25°; въ этомъ случаѣ для соли, состоящей изъ двухъ одноатомныхъ іоновъ, разница равна приблизительно 10 единицамъ, а для соли, состоящей изъ іоновъ съ атомностью n_1 и n_2 , разница эта выразится произведеніемъ $n_1 n_2 \times 10$.

Необходимо замѣтить, что правило это не всегда вѣрно и что особенно соли многоосновныхъ кислотъ и многоатомныхъ оснований представляютъ немало исключеній, если эти кислоты или основанія въ свободномъ состояніи мало диссоциированы. Наоборотъ, соли слабыхъ кислотъ или оснований подчиняются этому правилу, когда второй компонентъ одноатоменъ и сильно диссоциированъ въ свободномъ состояніи. Это отношеніе находитъ себѣ важнѣйшее примѣненіе при опредѣленіи основности неизвѣстной кислоты или атомности какаго-нибудь неизвѣстнаго основанія; въ подобныхъ случаяхъ легко, конечно, такъ расположить опытъ, чтобы выполнить только-что указанныя условія.

Практически лучше всего вести опытъ такъ: известную кислоту растворяютъ въ $\frac{1}{32}$ нормальной растворѣ нѣдраго натра (основаніе растворяютъ въ $\frac{1}{32}$ нормальной соляной кислотѣ) и опредѣляютъ электропроводность этого раствора и затѣмъ, разбавивъ его въ 32 раза, снова опредѣляютъ электропроводность. Разница обоихъ эквивалентныхъ электропроводностей, раздѣленная на десять, даетъ величину атомности кислоты или основанія (Ostwald, 1887).

Въ заключеніе необходимо указать, что измѣреніе электропроводности представляетъ удобное и весьма чувствительное средство для опредѣленія присутствія соли въ растворѣ, а когда известна природа соли, то и количества ея. Тщательно очищенная въ лабораторіи вода обладаетъ удѣльной электропроводностью въ 10^{-8} , а потому можно еще съ достаточной точностью изслѣдовать этимъ путемъ такіе растворы, электропроводность которыхъ имѣетъ приблизительно такую же величину. При этомъ разведенія электропроводности различныхъ нейтральныхъ солей въ растворѣ суммируются¹⁾, поэтому, вычтя изъ электропроводности раствора специфическую электропроводность взятой воды, легко найти электропроводность соли. Указанная только-что удѣльная электропроводность

1) Кислоты и основанія обнаруживаютъ при этомъ большія отклоненія, которыя зависятъ отъ нейтрализаціи этихъ веществъ примѣсями; при исчезновеніи іоновъ H^+ и OH^- , которые передвигаются особенно быстро, электропроводность очень сильно уменьшается, а потому электропроводность этихъ веществъ нельзя опредѣлить указаннымъ путемъ, т. е. вычтя изъ общей электропроводности электропроводность воды.

соответствует 10^{-6} — нормальному раствору нейтральной соли, поэтому легко можно определить содержание соли в растворах даже столь малой концентрации.

Этим путем определена, например, растворимость следующих „нерастворимых“ солей; числа означают количества грамм-молекул в миллион литров (Kohlrausch и Rose, 1893).

Хлористое серебро 11,7, бромистое 2, хлористая ртуть 18, фтористый кальций 700, сѣрнокислый барій 50, сѣрнокислый стронцій 2320, сѣрнокислый свинец 600, щавелевокислый барій 1320, щавелевокислый стронцій 1020, щавелевокислый кальцій 184, углекислый барій 480, углекислый стронцій 300, углекислый кальцій 560.

Числа относятся к 18° . Вычисления производились на основании скорости передвижения ионовъ этихъ солей; если измѣренную удѣльную электропроводность умножить на 1000, т.-е. отнести къ одному литру и раздѣлить полученное число на сумму электропроводности ионовъ, то получается содержание соли в растворе в грамм-молекулах на литр.

Нѣсколько сложный процессъ разложения на ионы многоатомныхъ электролитовъ. Если, напримеръ, двухатомный анионъ A'' соединенъ съ двумя одноатомными катионами K , то можно было бы думать, что въ этомъ случаѣ процессъ выражается уравненіемъ: $AK_2 = A'' + 2K'$. Опытъ показываетъ, что дѣло обстоитъ иначе; здѣсь наблюдаются два самостоятельныхъ процесса, которые могутъ быть представлены уравненіями: $AK_2 = AK' + K'$ и $AK' = A'' + K'$. На основании перваго уравненія можно было бы ожидать, что равновѣсіе выразится формулой: $a^2/(1-a)v = k$, между тѣмъ какъ на самомъ дѣлѣ оно выражается двумя отдѣльными уравненіями. Если количество ионовъ K обозначить черезъ a , AK' черезъ b , A'' черезъ c , неразложившуюся часть черезъ e , то мы получимъ прежде всего соотношенія: $a = b + 2c$ и $e = 1 - b - c$, которыя непосредственно вытекаютъ изъ уравненій реакціи. Далѣе мы имѣемъ два уравненія равновѣсія: $ab = k_1dv$ (1) и $ac = k_2bv$ (2). Рѣшая совместно эти уравненія, можно исключить двѣ изъ четырехъ величинъ a , b , c , e , такъ что конечное уравненіе равновѣсія будетъ заключать двѣ переменныхъ и обѣ константы k_1 и k_2 . Для каждой данной величины одной изъ неизвѣстныхъ, смотря по величинѣ константъ, которыя для различныхъ веществъ различны, получаются совершенно различныя величины для другой неизвѣстной.

Чтобы сдѣлать сказанное болѣе нагляднымъ, положимъ, что подъ K разумѣется ионъ водорода и что мы имѣемъ дѣло съ двухосновой кислотой. Разсмотримъ прежде предѣльный случай, когда k_2 весьма мало сравнительно съ k_1 . Въ этомъ случаѣ въ силу втораго уравненія c будетъ весьма мало сравнительно съ b , и потому мы можемъ положить $a = b$ и $e = 1 - a$. Вставивъ эти выраженія въ первое уравненіе, мы увидимъ, что оно принимаетъ форму обыкновеннаго уравненія диссоціаціи бинарнаго электролита: $a^2/(1-a) = kv$. Отсюда слѣдуетъ, что въ кислотахъ указаннаго характера диссоціація происходитъ совершенно такъ же, какъ если бы онѣ были одноосновны. Только когда v очень велико, c , какъ это видно изъ втораго уравненія, возрастаетъ настолько, что величиной его уже нельзя пренебрегать.

Всѣ эти выводы находятся въ полномъ согласіи съ опытомъ. Въ болѣе слабыхъ двухосновныхъ кислотахъ электропроводность измѣняется съ разведеніемъ совершенно, по тому же закону, какъ и въ одноосновныхъ кислотахъ.

Для примѣра приведемъ электропроводность янтарной кислоты; обозначенія тѣ же, что и на страницѣ 304; электропроводность отнесена не къ эквиваленту, а къ грамм-молекулу. Предѣльная электропроводность принята равной 356.

v	μ	a	10^4k
16	11,40	0,0320	6,62
32	16,03	0,0450	6,62

v	μ	α	10^3k
64	22,47	0,0832	6,67
128	31,28	0,0880	6,64
256	43,50	0,1224	6,68
512	59,51	0,1675	6,59
1024	81,64	0,2295	6,68
2048	109,5	0,3082	6,71

Мы видимъ, что k строго постоянно въ предѣлахъ ошибокъ опыта, хотя разведеніе подъ конецъ достигаетъ значительной величины.

Въ болѣе сильныхъ двухосновныхъ кислотахъ диссоціація одноатомнаго на двухатомный аніонъ и водородъ начинается много раньше. Если вычислять константу k обыкновеннымъ путемъ, то оказывается, что она начинаетъ быстро возрастать въ томъ мѣстѣ, гдѣ диссоціація второго рода достигнетъ значительной величины. Для иллюстраціи сказаннаго приводимъ электропроводность фумаровой кислоты.

v	μ	α	10^3k
32	56,4	0,158	93
64	77,4	0,217	94
128	104,5	0,293	95
256	139,0	0,390	97
512	179,5	0,503	99
1024	228,0	0,639	110
2048	280,2	0,785	140
∞	357,0	—	—

Точность, съ которой въ этомъ случаѣ опредѣляется константа, равна приблизительно двумъ процентамъ; слѣдовательно, увеличеніе константы можетъ быть замѣчено уже при $v = 256$ литрамъ; съ дальнѣйшимъ разведеніемъ оно становится весьма замѣтнымъ.

Между величиной константъ k_1 и k_2 нѣтъ, собственно говоря, никакой связи; впрочемъ константа k_2 должна быть всегда меньше k_1 . Отношеніе этихъ константъ колеблется въ широкихъ предѣлахъ и зависитъ отъ конститутивныхъ свойствъ кислотъ, но объ этомъ здѣсь мы распространяться не станемъ.

Все сказанное можно распространить и на двухатомныя основанія, и въ этомъ случаѣ обытъ находится въ полномъ согласіи съ теоріей. Далѣе, тѣмъ же законамъ подчиняются и соли, состоящія изъ одного двухатомнаго іона и двухъ одноатомныхъ. Но такъ какъ простѣйшія соли уклоняются отъ закона дѣйствія массъ, то въ этомъ случаѣ можно ожидать еще болѣе большихъ уклоненій, такъ что къ изслѣдованію этихъ солей никто не пробовалъ прикинуть формулы равновѣсія. Важно замѣтить только то, что въ этихъ соляхъ признается присутствіе іоновъ неполнаго разложенія, такъ что изъ электропроводности нельзя непосредственно вывести заключеніе о величинѣ диссоціаціи и о концентраціи каждаго іона.

Еще болѣе усложняются отношенія въ іонахъ высшей атомности. Можно бы допустить, что въ случаѣ наличности іоновъ съ одинаковой атомностью (например, при двухъ двухатомныхъ іонахъ сернониелаго магнія) явленіе опять-таки будетъ регулироваться простѣйшимъ уравненіемъ. Однако не слѣдуетъ упускать изъ вида, что при этомъ могутъ образоваться двухатомные катионы Al_2^{++} и двухатомные аніоны KAl_2^{--} . Въ случаѣ сернониелаго магнія такими іонами могутъ быть (SO_4) Mg_2^{--} и $Mg(SO_4)_2^{--}$. Отношеніе электропроводности и пониженіе точки замерзанія говорятъ за то, что подобные іоны вѣдутся въ такихъ растворахъ въ довольно значительномъ количествѣ.

Трехъ- и многоосновныя кислоты, если онѣ мало диссоціированы, при не слишкомъ большихъ разведеніяхъ слѣдуютъ простому закону бинарныхъ электролитовъ, только уклоненія при прочихъ равныхъ условіяхъ наступаютъ въ нихъ раньше, чѣмъ въ двухосновныхъ кислотахъ.

Этимъ мы заканчиваемъ изложеніе важнѣйшихъ отношеній для того случая, когда въ растворѣ имѣется два іона. Когда на-ряду съ ними имѣется еще твердая фаза, то въ этомъ случаѣ (стр. 301) твердое вещество, распадаясь при раствореніи на іоны, обнаруживаетъ совершенно тѣ же общія отношенія, какъ если бы оно переходило въ растворъ въ неизмѣнномъ состояніи. Само собою разумѣется, что здѣсь въ равновѣсіи принимаютъ участіе твердая фаза и недиссоциированная часть раствореннаго вещества; поэтому кажущаяся растворимость электролита всегда будетъ больше истинной, которая опредѣлится равновѣсіемъ между твердымъ веществомъ и неизмѣнившейся частью его, заключающейся въ растворѣ.

Всякое измѣненіе равновѣсія между этой частью электролита и іонами въ растворѣ отражается также и на растворимости вещества. Этимъ можетъ быть объясненъ тотъ замѣчательный фактъ, что большинство сульфатовъ типа сѣрнокислаго магнія при высокихъ температурахъ (200 — 300°) почти нерастворимо въ водѣ, между тѣмъ какъ въ большинствѣ другихъ солей растворимость сильно увеличивается при этихъ высокихъ температурахъ. Дѣло въ томъ, что въ указанныхъ соляхъ теплота диссоціаціи положительна, поэтому диссоціація соли съ повышеніемъ температуры понижается, а потому убываетъ ея кажущаяся растворимость.

Переходимъ теперь къ изслѣдованію того случая, когда въ растворѣ имѣются три іона. Такъ какъ сумма аніоновъ и сумма катионовъ во всякомъ случаѣ должны быть равны, то практически мы встрѣчаемся съ этимъ случаемъ, когда смѣшиваемъ два электролита, содержащихъ общій іонъ, напри-мѣръ, двѣ кислоты или два хлорида. Каково же будетъ въ этомъ случаѣ взаимное вліяніе состоянія равновѣсія обоихъ электролитовъ?

Съ однимъ изъ случаевъ мы можемъ покончить сейчасъ же; это тотъ случай, когда всѣ электролиты, содержащіяся въ растворѣ, вполне диссоциированы. Очевидно, что они не могутъ оказывать другъ на друга дальнѣйшихъ взаимодействій, и потому законы, применимые къ отдѣльному раствору, будутъ применимы и въ подобной смѣси.

Но если въ растворѣ содержатся одновременно вещества, сильно и слабо диссоциированные, содержащія общій іонъ, то оказывается, что они въ значительной степени вліяютъ другъ на друга. Къ этому случаю применимы формулы химическаго равновѣсія для не эквивалентныхъ количествъ. Здѣсь состояніе диссоціаціи будетъ уже иное.

Спросимъ себя прежде всего, какими свойствами должны обладать два раствора, чтобы растворенныя въ нихъ вещества, отчасти диссоциированныя, не оказывали другъ на друга никакого вліянія. Очевидно, что дѣйствующая масса компонентовъ не должна мѣняться при смѣшеніи. Поэтому два раствора одного и того же вещества не будутъ вліять другъ на друга, когда концентрации ихъ одинаковы, — это ясно само собою. Нѣсколько сложнее обстоитъ дѣло, когда въ растворѣ присутствуютъ два вещества съ общимъ іономъ, напри-мѣръ, двѣ кислоты.

Ради простоты возьмемъ двѣ одноосновныя кислоты HA_1 и HA_2 . На основаніи общихъ формулъ химическаго равновѣсія мы можемъ написать для нихъ

$$K_1 \frac{1 - \alpha_1}{v_1} = \frac{\alpha_1 \cdot \alpha_1}{v_1 \cdot v_1}$$

$$K_2 \frac{1 - \alpha_2}{v_2} = \frac{\alpha_2 \cdot \alpha_2}{v_1 \cdot v_2}$$

гдѣ α — диссоциированная часть электролита, v — объемъ, заключающій одну граммъ-молекулу.

Послѣ смѣшенія обоихъ растворовъ общій объемъ будетъ $v_1 + v_2$, концентрація неразложившихся частей электролитовъ выразится черезъ $\frac{1 - \alpha_1}{v_1 + v_2}$ и

$\frac{1-\alpha_2}{v_1+v_2}$, концентрація кислотныхъ іоновъ будетъ $\frac{\alpha_1}{v_1+v_2}$ и $\frac{\alpha_2}{v_1+v_2}$, тогда какъ концентрація водорода выразится дробью $\frac{\alpha_1+\alpha_2}{v_1+v_2}$. Теперь уравненія равновѣсія будутъ имѣть такой видъ:

$$K_1 \frac{1-\alpha_1}{v_1+v_2} = \frac{\alpha_1}{v_1+v_2} \cdot \frac{\alpha_1+\alpha_2}{v_1+v_2}$$

$$K_2 \frac{1-\alpha_2}{v_1+v_2} = \frac{\alpha_2}{v_1+v_2} \cdot \frac{\alpha_1+\alpha_2}{v_1+v_2}$$

Раздѣливъ это уравненіе на предыдущее и сдѣлавъ небольшое преобразованіе, получимъ:

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{v_1}{v_2} \quad \text{или} \quad \frac{\alpha_1}{v_1} = \frac{\alpha_2}{v_2}$$

Чтобы при смѣшеніи двухъ кислотъ обоюдное состояніе диссоціаціи не измѣнилось, надо, чтобы концентрація водороднаго іона въ обоихъ растворахъ была одинакова.

Если взять, напримѣръ, растворы уксусной кислоты, которая слабо диссоціируетъ, и сильно диссоціированной соляной кислоты, то, чтобы получить растворы, содержащіе водородный іонъ въ одинаковой концентраціи, надо взять сильно разведенный растворъ соляной и умеренно разведенный растворъ уксусной. Таблица на страницѣ 304 показываетъ, что уксусная кислота при разведеніи въ восемь литровъ содержитъ около 0,012 граммъ-молекулъ водороднаго іона, такъ что концентраціи его равняется $0,012/8 = 0,0015$. Соляная кислота не будетъ оказывать вліянія на этотъ растворъ, если концентрація ея водороднаго іона $\alpha/v = 0,0015$. Такъ какъ при столь большихъ разведеніяхъ соляную кислоту можно принимать какъ вполне диссоціированную, то $\alpha = 1$, а потому $v = 667$. Слѣдовательно, въ этомъ случаѣ для равновѣсія необходимо, чтобы концентрація соляной кислоты не превосходила одной граммъ-молекулы въ 667 литрахъ.

Аррениусъ, которому мы обязаны этими выводами, называетъ такіе растворы, которые взаимно не измѣняютъ состоянія диссоціаціи, изогидричными. На основаніи приведенныхъ формулъ можно видѣть, что для изогидричности растворовъ только необходимо, чтобы концентраціи одноименнаго іона были одинаковы, а абсолютныя количества обоихъ растворовъ, равно какъ и отношеніе этихъ количествъ, не играютъ при этомъ никакой роли; отсюда видно, что изогидричные растворы можно смѣшивать во всѣхъ отношеніяхъ.

На основаніи сказаннаго можно вывести заключеніе о томъ, что произойдетъ, когда мы смѣшаемъ два неизогидричные раствора. Они будутъ дѣйствовать другъ на друга, пока не сдѣлаются изогидричными. Представимъ себѣ, что растворы найдены одинъ поверхъ другого и находятся въ такомъ положеніи, не смѣшиваясь одинъ съ другимъ. Тогда можно изъ того раствора, въ которомъ концентрація общаго іона меньше, отнять часть воды и передать ее другому раствору, продолжая это до тѣхъ поръ, пока концентрація общаго іона въ обоихъ растворахъ не будетъ одинаковой. Тогда растворы сдѣлаются изогидричными: ихъ можно будетъ смѣшивать, и они не окажутъ другъ на друга никакого дѣйствія.

Два раствора, изогидричные третьему, изогидричны между собою. Въ самомъ дѣлѣ, если два раствора изогидричны третьему, то концентрація общаго іона въ нихъ должна быть такая же, какъ и въ третьемъ растворѣ, а потому концентрація этого іона въ нихъ будетъ также одинакова и, слѣдовательно, растворы будутъ изогидричны. Это правило точно такъ же было найдено экспериментально до развитія самой теоріи.

Эти отношенія равновѣсія трехъ іоновъ приводятъ къ объясненію нѣкоторыхъ явленій, которыя съ давнихъ поръ находятъ себѣ практическое примѣ-

неніе, хотя сущность ихъ оставалась неизвѣстной. Извѣстно, что кислотное дѣйствіе слабыхъ кислотъ весьма сильно понижается въ присутствіи ихъ нейтральныхъ солей. Пренія представленія не даютъ никакого объясненія этому факту, который является необходимымъ слѣдствіемъ іонной теоріи.

Назовемъ концентрацію свободныхъ аніоновъ и катионовъ какой-нибудь слабо диссоциированной кислоты черезъ a , концентрацію неразложившейся части — черезъ c , тогда равновѣсіе выразится формулой $a^2 = kc$. Если прибавить въ растворъ нѣкоторое количество нейтральной соли той же кислоты, концентрація іоновъ которой равна b , то равновѣсіе будетъ нарушено, такъ какъ благодаря сильному увеличенію концентраціи аніоновъ концентрація водороднаго іона уменьшится. Если концентрацію водороднаго іона по установленіи равновѣсія назовемъ черезъ a' , то концентрація аніоновъ будетъ $a' + b$, а неразложившейся части $c + a - a'$. Такимъ образомъ уравненіе равновѣсія приметъ видъ:

$$a'(a' + b) = k(c + a - a').$$

Но мы допустили, что кислота слабо диссоциирована; это означаетъ, что a и a' малы сравнительно съ c , то же можно сказать и относительно a' по сравненію съ b , — при этомъ, конечно, предполагается, что нейтральная соль прибавлена въ достаточно большомъ количествѣ. Если пренебречь малыми количествами a и a' , то уравненіе наше можно написать въ видъ:

$$a'b = kc.$$

Отсюда слѣдуетъ, что концентрація водороднаго іона обратно пропорціональна концентраціи прибавленной нейтральной соли. Въ уксусной кислотѣ, какъ извѣстно, при разведеніи въ восемь литровъ степень диссоціаціи равна 0,012, а потому концентрація водороднаго іона 0,0015. Если къ этому раствору прибавить эквивалентное количество уксуснокислаго натра (который мы будемъ считать вполне диссоциированнымъ), то, подставивъ въ наше уравненіе $b = \frac{1}{8}$, $c = \frac{1}{8}$ и $k = 0,000018$ (стр. 304), получимъ $a' = kc/b = 0,000018$. Слѣдовательно, концентрація водороднаго іона понижается круглымъ числомъ въ 88 раза ¹⁾.

Далѣе при разбавленіи смѣшаннаго раствора концентрація нейтральной соли b и концентрація неразложившейся части кислоты c (последняя явь незначительно отличается отъ общей концентраціи кислоты), измѣняются пропорціонально другъ другу, а потому концентрація водороднаго іона a' при этомъ не должна мѣняться. Выше мы видѣли, что въ сильно диссоциированныхъ кислотахъ концентрація водороднаго іона обратно пропорціональна объему; точно такъ же мы указывали, что въ слабодиссоциированныхъ кислотахъ она обратно пропорціональна квадратному корню изъ объема; адѣсь мы имѣемъ, такъ сказать предѣльный случай, гдѣ концентрація почти вовсе не зависитъ отъ объема. Этотъ законъ точно такъ же имѣетъ извѣстное практическое значеніе, такъ какъ онъ позволяетъ въ извѣстныхъ случаяхъ упростить условія химическаго процесса, въ которомъ принимаютъ участіе водородные іоны.

Разобранные случаи равновѣсія могутъ объяснить намъ примѣненіе въ аналитической химіи уксуснокислаго натра. Этимъ реактивомъ пользуются въ томъ случаѣ, когда требуется, сохраняя кислую реакцію въ жидкости, по возможности поизить следящее кислотное дѣйствіе заключающейся въ ней кислоты. Съ такимъ случаемъ встречаемся мы, напримеръ, при осажденіи сѣрнистаго цѣнка, которое задерживается въ сильной степени при сколько-нибудь значительной концентраціи водороднаго іона. Если прибавить уксуснокислаго натра, то концентрація водороднаго іона понижается въ значительной степени, и тогда получается настолько полное осажденіе, что имъ можно пользоваться при количественномъ опредѣленіи. Этимъ же объясняется и примѣненіе уксуснокислаго натра

1) Вычисленіе показываетъ, что въ этихъ условіяхъ, т. е. когда къ раствору слабой кислоты прибавлено эквивалентное количество ея нейтральной соли, концентрація водороднаго іона равна константѣ диссоціаціи независимо отъ общей концентраціи.

для осаждения при насыщении окисных солей железа. Остановившись более подробно на этих явлениях мы не станем, так как при объяснении их пришлось бы коснуться гетерогенных равновесий.

Описанным здесь явлением нередко пользуются также в химической индустрии, когда требуется в данный момент устранить действие водородного иона, не изменяя кислотной реакции жидкости в щелочную.

Все сказанное применимо также и к тому случаю, когда слабое, т.е. малодиссоциированное основание, находится в растворе в присутствии своей нейтральной соли. Далее присутствие сильной диссоциированной кислоты настолько понижает диссоциацию слабой кислоты, что анионы ее почти совершенно исчезают из раствора. То же можно сказать о слабом основании в присутствии сильного. С этими отношениями точно так же нередко приходится иметь дело.

Если при равновесии трех ионов имеется налицо твердая фаза, то при этом наблюдаются явления, которые точно так же были объяснены впервые теорией свободных ионов (van't Hoff, Nernst). В этом случае простое уравнение бинарной диссоциации дает нам $ab = kc$, где a и b — концентрации обоих ионов, а c — концентрация недиссоциированной части; к этому уравнению надо прибавить еще добавочное условие, выражающее, что между твердой фазой и неразложившейся частью растворенного электролита существует равновесие. Отсюда мы видим, что c будет простой функцией температуры и при данной температуре постоянно. Поэтому произведение ab точно так же постоянно или, точнее, является функцией температуры.

В чистом растворе электролита $a=b$. Если к этому раствору прибавить другого электролита, то одна из величин a или b увеличится, следовательно, для равновесия другая из этих величин должна уменьшиться. Очевидно, что в этом случае часть электролита должна выделиться в твердом состоянии, так как раствор окажется пересыщенным.

Это в одинаковой степени относится к обоим ионам; отсюда мы заключаем, что растворимость электролита в чистой воде наибольшая и при прибавлении второго одноименного электролита может только понизиться.

Для иллюстрации приведенных отношений укажем на растворимость уксуснокислого серебра. Насыщенный раствор этой соли выделяет кристаллы, если к нему прибавить концентрированный раствор уксуснокислого натрия или азотнокислого серебра. Наоборот, прибавка уксусной кислоты не вызывает никакого осадка, так как уксусная кислота диссоциирована слабо, и потому концентрация кислотного иона увеличивается незначительно.

Для аналитической практики равновесия эти имеют громадное значение, так как они дают общий метод понижать в произвольной степени растворимость „нерастворимых“ или, вярнее, труднорастворимых солей; для этого нужно только увеличить концентрацию одного из ионов. Так как реактив, употребляемый для осаждения солеобразных труднорастворимых осадков, заключает один из этих ионов, то поэтому для полноты осаждения необходимо прибавить избыток реактива, т.е. больше, чем его нужно для самой реакции.

Если, например, требуется действием хлористого бария осадить серноокислый барий из раствора какой-нибудь сернокислой соли, то при количественном определении необходимо прибавить избыток хлористого бария, чтобы увеличить концентрацию ионов бария и довести таким путем концентрацию серновислого иона до минимума.

При промывании осадка раствор постепенно замещается чистой водой и растворимость осадка снова возрастает. Если осадок трудно растворим, то потерей можно пренебречь; в противном случае в промывную воду необходимо вводить избыток осадком-ион. Понятно, что для этого надо выбирать летучее соединение, чтобы можно было от него избавиться при высушивании и прокаливании осадка. Укажем для примера, что при осаждении двойной соли сероортоокислого магния и аммония осадок промывают не чистой водой, а разведенным аммиаком. С точки зрения изложенных выше идей

цвѣсообразнѣе было бы пользоваться въ этомъ случаѣ растворомъ какой-нибудь легко летучей аммиачной соли, такъ какъ степень диссоціаціи ея гораздо значительнѣе ¹⁾.

Въ нѣкоторыхъ случаяхъ вмѣсто ожидаемаго пониженія растворимости наблюдается увеличеніе ея. Однако въ подобныхъ случаяхъ всегда удается показать, что кромѣ принимаемыхъ нами реакцій между іонами имѣется еще какая-нибудь реакція, которая ведетъ къ образованію новыхъ веществъ—„двойныхъ солей“ и т. п. Такъ какъ каждое новое вещество, образующееся изъ взятыхъ веществъ, понижаетъ ихъ концентрацію, которая входитъ въ уравненіе равновѣсія, то образованіе новаго вещества влечетъ за собою соответственное повышеніе кажущейся растворимости.

При наличности двухъ твердыхъ фазъ, когда имѣются двѣ соли съ общимъ іономъ (напримѣръ, хлористый аммоній и хлористый натрій), равновѣсіе трехъ іоновъ въ растворѣ носить вполне опредѣленный характеръ, и въ такой системѣ растворимость обѣихъ твердыхъ фазъ—величина вполне опредѣленная. Это значитъ, что при наличности обѣихъ твердыхъ фазъ, независимо отъ ихъ относительныхъ количествъ, образуется растворъ строго опредѣленной концентрации и состава. Это можно объяснить слѣдующимъ образомъ. Если растворъ насыщенъ обѣими солями, то равновѣсіе одной изъ нихъ можно выразить формулой $ab=K$, гдѣ константа $K=kc$; равновѣсіе другой соли, имѣющей общій катионъ съ первой, выразится тогда уравненіемъ $ab'=K'$. Далѣе, сумма концентрацій обѣихъ аніоновъ должна быть равна концентраціи общаго катиона, такъ что $a = b + b'$. Такимъ образомъ мы имѣемъ три уравненія съ тремя неизвѣстными a , b и b' , величина которыхъ вполне опредѣлена.

Такъ какъ константы K и K' —функции температуры (въ незначительной степени также давленія), то подобная система солей имѣетъ совершенно такую же линію растворимости, какъ и какое-нибудь простое вещество; вся разница лишь въ томъ, что въ данномъ случаѣ составъ раствора опредѣляется двумя независимыми аналитическими данными (любой пары изъ величинъ a , b , b'). Экспериментальныя изслѣдованія подобныхъ случаевъ показали, что общая растворимость такихъ солей, „которые не способны разлагать другъ друга“, т. е. которые заключаютъ общій іонъ, въ общемъ дѣйствительно не зависятъ отъ того, какое количество обѣихъ солей находится въ твердой формѣ. Въ этомъ случаѣ вовсе не наблюдается „вытѣсненіе одной соли другою“: въ насыщенномъ общемъ растворѣ обѣихъ солей можно растворить при нагреваніи произвольно большое количество той или другой соли, но стоитъ только охладить растворъ до прежней температуры, какъ избытокъ растворенной соли выдѣлится снова и растворъ приметъ свой прежній составъ.

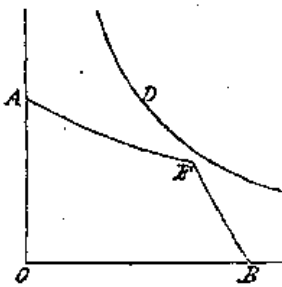
Однако извѣстны соли, относительно которыхъ принималось, что онѣ способны вытѣснить другъ друга. Болѣе точныя изслѣдованія показали, что здѣсь слѣдуетъ различать два случая, смотря по тому, образуется ли двойная соль, или изоморфная смѣсь. Въ послѣднемъ случаѣ приходится имѣть дѣло съ твердыми фазами, составъ которыхъ мѣняется смотря по условіямъ; а такъ какъ всѣ наши предыдущія разсужденія какъ-разъ основаны на предположеніи, что твердыя фазы все время остаются однѣ и тѣ же, то указанное только-что явленіе выходитъ изъ круга нашего обзоренія.

Въ случаѣ образованія двойныхъ солей вовсе не наблюдается вытѣсненіе одной соли другою, и если это принималось для нѣкоторыхъ случаевъ, то взгляды этотъ основывается просто на неполнотѣ наблюденія. Если прибавить, напримѣръ, къ насыщенному раствору сѣрнокислаго аммонія сѣрнокислой мѣди и оставить растворъ кристаллизоваться, то, смотря по количеству прибавленной

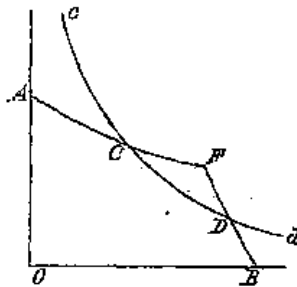
¹⁾ Подробности о примѣненіи ученія равновѣсія къ аналитической химіи смотри Ostwald „Wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie“. 2 Aufl. 1897; русскій переводъ: „Научныя основы аналитической химіи“.

соли, образуются растворы различного состава. Однако это зависит только от того, что изъ объёмъ солей образуется двойная соль, которая въ данныхъ условіяхъ осѣдаетъ, образуя единственную твердую фазу; это происходитъ до тѣхъ поръ, пока сѣрникоислая мѣдь не будетъ прибавлена въ достаточномъ избыткѣ и не появится также и въ осадкѣ, образуя вторую твердую фазу. Точно также насыщенный растворъ сѣрникоислой мѣди при прибавленіи сѣрникоислаго аммоніа измѣняется совершенно такимъ же образомъ, пока твердый сѣрникоислый аммоній не появится въ осадкѣ рядомъ съ твердой двойной солью. Такимъ образомъ здѣсь слѣдуетъ различать два насыщенныхъ раствора: одинъ находится въ равновѣсіи съ двойной солью и сѣрникоислой мѣдью, а другой съ двойной солью и сѣрникоислымъ аммоніемъ.

Слѣдуетъ упомянуть также и о третьемъ насыщенномъ растворѣ: это—такой растворъ, въ которомъ двойная соль обнаруживаетъ свойства какъ бы простого вещества, такъ какъ здѣсь составъ растворенной соли одинаковъ съ составомъ двойной соли. Постояненъ ли такой растворъ, или нѣтъ, это зависитъ



Фиг. 51.



Фиг. 52.

отъ растворимости всѣхъ трехъ твердыхъ веществъ; въ общемъ отношенія эти измѣняются съ температурой, такъ что въ извѣстныхъ предѣлахъ двойная соль можетъ находиться въ равновѣсіи со своимъ собственнымъ растворомъ, не выдѣляя при этомъ своихъ составныхъ частей; въ другихъ же случаяхъ это равновѣсіе невозможно.

Приведенныя отношенія можно изобразить графически слѣдующимъ образомъ ¹⁾. Возьмемъ прямоугольную систему осей координатъ и будемъ наносить на горизонтальной оси содержаніе насыщеннаго при данной температурѣ раствора одной соли, а на вертикальной оси содержаніе насыщеннаго раствора другой (фиг. 51). Точки *A* и *B* представляютъ концентрацію растворовъ, насыщенныхъ одной какой-нибудь солью; линія *AF* представитъ растворы, насыщенные солью *A*, тогда какъ линія *BF* будетъ соответствовать равновѣсію жидкой фазы со второю твердою солью *B*. Въ *F*, точкѣ пересѣченія обѣихъ линій, растворъ будетъ находиться въ равновѣсіи съ обѣими твердыми солями.

Положимъ теперь, что образуется двойная соль. Ея растворимость, смотря по присутствію въ растворѣ той или другой соли, будетъ различна, и притомъ чѣмъ больше въ растворѣ находится одной изъ простыхъ солей, тѣмъ менѣе двойной соли можетъ перейти въ растворъ, такъ какъ концентрація другой простой соли должна при этомъ уменьшаться. Такимъ образомъ растворимость двойной соли въ присутствіи избытка той или другой изъ простыхъ солей выразится кривою формы *D*. Чтобы найти точку равновѣсія насыщеннаго раствора съ чистой двойной солью, проведемъ черезъ начало *O* прямую подъ угломъ 45°; точка пересѣченія этой прямой съ линіей *D* какъ-разъ и есть та точка, въ ко-

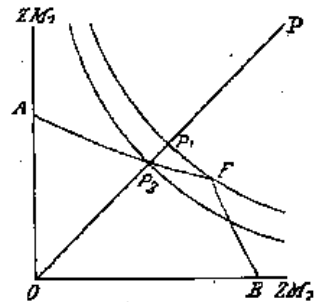
¹⁾ Van't Hoff, *Bildung und Spaltung von Doppelsalzen*, Leipzig, 1897.

торой координаты, представляющія концентрацію обѣихъ солей, имѣютъ одинаковую величину ¹⁾).

Если линия *D* расположена выше линіи *AFB*, какъ на фигурѣ 51, то растворимости двойной соли какъ въ чистомъ видѣ, такъ и въ присутствіи одной изъ солей все время больше растворимости отдѣльныхъ солей, а потому насыщенный растворъ двойной соли будетъ пересыщенъ въ отношеніи простыхъ солей, ее составляющихъ. При наличности „затравки“ изъ подобнаго раствора будетъ выдѣляться та или другая изъ солей, а при переходѣ за область полустойчивыхъ равновѣсій кристаллизація наступитъ сама собою. Такимъ образомъ, если при этой температурѣ облить двойную соль водой, то двойная соль начнетъ разлагаться, выдѣляя при этомъ менѣе растворимую соль; значитъ въ этомъ случаѣ двойная соль разлагается водой.

Если линія *D* расположена такъ, какъ указано на фигурѣ 52, то между *O* и *D* растворимость двойной соли меньше и потому послѣдняя постоянна въ присутствіи раствора.

Но, измѣняя температуру, можно измѣнить взаимное положеніе обѣихъ линій, и этимъ между прочимъ можно воспользоваться для того, чтобы заставить обѣ линіи пересѣчься въ точкѣ *F*. Тогда въ *F* двойная соль будетъ находиться въ равновѣсін съ обѣими твердыми фазами, и мы будемъ имѣть въ отношеніи у твердыхъ веществъ случай „конденсированнаго равновѣсія“ (стр. 267), т. е. точку обращенія.



Фиг. 53.

Если при этой температурѣ облить соль водой, то при этомъ далеко не сразу получается насыщенный растворъ. Можно было бы думать, что составъ этого раствора опредѣлится точкою *P₁* (фиг. 53), такъ какъ только по линіи *OP* составъ раствора отвѣчаетъ составу соли. Однако въ этомъ случаѣ двойная соль сперва начнетъ разлагаться, выдѣляя ту изъ солей, количество которой въ растворѣ меньше. Только когда этимъ путемъ установится растворъ, составъ котораго отвѣчаетъ данной точкѣ, двойная соль перестанетъ разлагаться и будетъ присутствовать въ неизмѣнномъ состояніи.

При некоторой опредѣленной температурѣ, при которой линія растворимости двойной соли проходитъ черезъ точку *P₂*, отвѣчающую равенству состава раствора и состава двойной соли, послѣдняя растворяется въ водѣ, не выдѣляя въ твердомъ видѣ ни одного изъ своихъ компонентовъ. Въ этомъ случаѣ между точкой *P₂* и точкой пересѣченія линіи двойной соли съ *BF* находится область равновѣсія двойной соли въ неразложенномъ состояніи. Обѣ точки пересѣченія соответствуютъ равновѣсію двухъ твердыхъ фазъ: двойной соли съ той или другой изъ простыхъ солей. За предѣлами этой области растворы, заключающіе большое количество одной изъ этихъ солей, разлагаютъ двойную соль, осаждающій соответственный компонентъ ея въ твердомъ видѣ.

Сказанное можетъ быть значительно развито въ различныхъ направленіяхъ; интересующихся этимъ вопросомъ отсылаемъ къ указанному сочиненію Фантъ Гофа.

Переходя къ случаю присутствія въ растворѣ четырехъ различныхъ іоновъ, мы прежде всего должны принять, что между ними могутъ образоваться всѣ возможные соединенія. При этомъ, какъ уже раньше подозревали, образуются всѣ возможные соли; однако соединенію подвергается лишь небольшая часть іоновъ, большая же часть ихъ находится въ растворѣ въ свободномъ состояніи. Необходимо замѣтить, что здѣсь и рѣчи нѣтъ о томъ, чтобы главнымъ образомъ

¹⁾ Предполагается, что двойная соль состоитъ изъ равнаго числа молекулъ своихъ компонентовъ.

сильныя, т. е. сильно диссоциированныя кислоты соединялись съ сильными основаниями, какъ это принималось раньше безъ какого-либо экспериментальнаго основанія.

Слѣдуетъ различать два случая: изъ четырехъ взятыхъ ионовъ три могутъ быть одного рода и одинъ другого (напримѣръ, три различныхъ катиона и одинъ анионъ), или же можетъ быть два катиона и два аниона. Первый случай не представляетъ особаго интереса и можетъ быть разобранъ аналогично случаю, приведенному на страницѣ 309. Наоборотъ, второй случай представляетъ давно извѣстную задачу; сюда относятся вопросы о разложеніи соли какой-нибудь кислотой и о взаимодействіи между двумя нейтральными солями,—вопросы, которыми общая химія интересуется въ теченіе столѣтій.

Прежде чѣмъ перейти къ количественному изученію предмета, изложимъ для ориентировки въ общихъ чертахъ сущность этихъ явленій, такъ какъ воарѣнія, основанныя на теоріи диссоціаціи, во многихъ отношеніяхъ уклоняются отъ ходячихъ представленій объ этихъ явленіяхъ.

Какъ уже раньше было замѣчено, растворы почти всѣхъ солей диссоциированы весьма сильно, равно какъ и сильныхъ минеральныхъ кислотъ. Если смѣшать разведенный растворъ соляной кислоты, заключающей почти исключительно только свободныя іоны H^+ и Cl^- , съ разведеннымъ же растворомъ соли,—ее мы обозначимъ черезъ MA , гдѣ M —металлъ и A —кислотный радикалъ,—то для равновѣсія необходимо, чтобы всѣ положительныя и отрицательныя іоны находились въ диссоціонномъ равновѣсіи въ отношеніи возможныхъ соединеній. Если кислота, входящая въ составъ соли, въ свободномъ состояніи такъ же сильно диссоциирована, то водородъ соляной кислоты будетъ приблизительно въ равновѣсіи также и съ кислотнымъ радикаломъ A . Но если кислота HA диссоциирована лишь въ слабой степени, какъ, напримѣръ, уксусная кислота, то водородъ соляной кислоты и кислотный радикалъ будутъ дѣйствовать другъ на друга, образуя недиссоциированныя молекулы HA до тѣхъ поръ, пока остающаяся соляная кислота не сдѣлается изогидричной вновь образующейся кислотѣ HA . Въ результатъ на счетъ соли MA и соляной кислоты образуется извѣстное количество HA , которое тѣмъ больше, чѣмъ меньше диссоциирована кислота, т. е. чѣмъ она слабѣе.

Такъ объясняется въ смыслѣ и духѣ теоріи диссоціаціи процессъ, который до сихъ поръ былъ извѣстенъ подъ именемъ вытѣсненія слабой кислоты изъ ея соли съ помощью кислоты болѣе сильной и приписывался особому химическому родству между металломъ и различными кислотными радикалами. Мы видимъ, что причина этого явленія лежитъ всецѣло въ природѣ кислоты; металлъ, входящій въ составъ соли, не играетъ никакой существенной роли и служитъ только для того, чтобы присутствіемъ своимъ поддерживать іоны кислоты въ диссоциированномъ состояніи. Этимъ объясняется найденное эмпирическимъ путемъ правило (Ostwald, 1878), что отношеніе, въ которомъ данная кислота „вытѣсняется“ изъ солей другою кислотой, не зависитъ отъ природы основанія, входящаго въ составъ соли. Дѣйствующая составная часть процесса, т. е. тотъ компонентъ, который измѣняется въ процессѣ, будетъ, слѣдовательно, не сильная кислота, а какъ-разъ наоборотъ, слабая. Свойственная ей склонность переходить въ недиссоциированное состояніе—единственная причина, вызывающая весь ходъ реакціи.

Точно такимъ же путемъ можно объяснить и другой процессъ, нейтрализацию кислоты основаніемъ. Если оба іона, входящіе въ составъ соли, диссоциированы, то съ перваго взгляда кажется необъяснимымъ, почему основаніе и кислота вообще дѣйствуютъ другъ на друга, такъ какъ въ сущности активныя компоненты ихъ—металлъ и кислотный іонъ—не вступаютъ при этомъ во взаимное соединеніе.

Это вполне правильно; образованіе соли въ водномъ растворѣ и на самомъ дѣлѣ состоитъ не въ соединеніи названныхъ компонентовъ, но въ соединеніи двухъ другихъ составныхъ частей кислотъ и оснований,—водорода кислоты съ

гидроксидомъ основанія. Въ самомъ дѣлѣ, вода есть электролитъ съ очень слабой степенью диссоціаціи (стр. 302). Поэтому въ одной и той же жидкости іоны воды не могутъ существовать рядомъ другъ съ другомъ въ свободномъ состоянїи, а должны немедленно соединиться, образуя обыкновенную воду. Такимъ образомъ процессъ нейтрализаціи въ водномъ растворѣ сводится просто-на-просто къ образованію воды изъ ея іоновъ (стр. 207).

Теперь попытаемся установить общее условіе химическаго равновѣсія, которое можетъ установиться между четырьмя іонами—двумя аніонами A_1, A_2 и двумя катионами B_1, B_2 . Условіе это можетъ быть выражено въ слѣдующей формѣ. Если взять четыре соли A_1B_1, A_1B_2, A_2B_1 и A_2B_2 , составить изъ нихъ завѣдомо изогидричные растворы (для этого A_1B_1 дѣлають изогидричнымъ съ A_1B_2 , этотъ растворъ — съ A_2B_2 , а этотъ съ A_2B_1) и смѣшать ихъ въ такихъ объемахъ a, b, c, d , чтобы

$$ad = bc,$$

то взятая вещества будутъ въ равновѣсіи (Arrhenius, 1890).

Обозначимъ недиссоциированныя части четырехъ нашихъ солей черезъ $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ и замѣтимъ, что диссоциированныя части ихъ относятся какъ объемы (растворы по положенію изогидричны) и, слѣдовательно, ихъ можно обозначить черезъ ka, kb, kc, kd , гдѣ k —нѣкоторая постоянная. Тогда уравненія равновѣсія примуть видъ:

$$k_1 \frac{\alpha}{a} = \left(\frac{ka}{a}\right)^2, k_2 \frac{\beta}{b} = \left(\frac{kb}{b}\right)^2 \text{ и т. д.}$$

или

$$k_1 \alpha = k^2 a, k_2 \beta = k^2 b \text{ и т. д.}$$

Теперь представимъ себѣ, что всѣ четыре объема a, b, c, d смѣшаны между собою; тогда установится въ полученномъ смѣшанномъ растворѣ новое равновѣсіе, которое опредѣлится уравненіями:

$$k_1 \frac{\alpha}{a+b+c+d} = \frac{k^2(a+b)(a+c)}{(a+b+c+d)^2},$$

$$k_2 \frac{\beta}{a+b+c+d} = \frac{k^2(b+a)(b+d)}{(a+b+c+d)^2} \text{ и т. д.}$$

Дѣйствительно, въ полученной смѣси недиссоциированная часть вещества A_1B_1 будетъ все та же, какъ и до смѣшенія,— α , только разведеніе увеличится до объема $a+b+c+d$. Въ диссоциированныхъ компонентахъ A_1 и B_1 доля a компонента A_1 берется изъ раствора A_1B_1 и къ нему присоединяется количество b изъ раствора A_1B_2 ; для B_1 количество a взято изъ раствора A_1B_1 , а количество c изъ третьяго раствора A_2B_1 ; каждое изъ этихъ количествъ нужно раздѣлять на общій объемъ $a+b+c+d$, чтобы перейти къ концентраціи іоновъ. Такимъ же путемъ получаютъ и два другія уравненія.

Сдѣлавъ нѣкоторыя преобразованія, легко привести эти уравненія къ виду:

$$k_1 \alpha = \frac{k^2(a^2+ab+ac+bc)}{a+b+c+d}; k_2 \beta = \frac{k^2(b^2+ab+bd+ad)}{a+b+c+d} \text{ и т. д.}$$

По положенію степень диссоціаціи всѣхъ четырехъ веществъ не должна мѣняться послѣ смѣшенія, а потому отношенія между a и α, b и β и т. д. должны быть такія же, какъ и въ первоначальныхъ растворахъ. Раздѣливъ тѣ и другія уравненія другъ на друга, получаемъ:

$$a = \frac{a^2+ab+ac+bc}{a+b+c+d}; b = \frac{b^2+ab+bd+ad}{a+b+c+d} \text{ и т. д.}$$

откуда

$$ad = cb \quad ad = bc \text{ и т. д.}$$

Итакъ, степень диссоціаціи веществъ не измѣняется, если

$$ad = bc.$$

Но объемы a, b, c, d пропорциональны дѣйствующимъ или диссоціированнымъ частямъ различныхъ электролитовъ и притомъ a, d соответствуютъ веществамъ A_1B_1 и A_2B_2 , которые образуются при взаимодействіи веществъ A_1B_2 и A_2B_1 . Диссоціированные части съ своей стороны пропорциональны общимъ массамъ веществъ, — назовемъ ихъ p_1, p_2, q_1, q_2 , — умноженнымъ на m_1, m_2, m_3 и m_4 факторовъ диссоціаціи каждаго вещества. Отсюда получаемъ формулу равновѣсія:

$$m_1 p_1 \cdot m_2 p_2 = m_3 q_1 \cdot m_4 q_2.$$

Легко видѣть, что формула эта не только представляетъ законъ дѣйствія массъ Гульдберга-Вооге (стр. 232 и 270), если принять въ ней $m_3 m_4 / m_1 m_2 = K$, но и заключаетъ дальнѣйшее обобщеніе этого закона (Ostwald, 1875), по которому коэффициенты распадаются на два ряда множителей, изъ которыхъ одинъ зависитъ только отъ кислоты, другой—только отъ основанія, т.-е. одинъ только отъ положительнаго, другой только отъ отрицательнаго іона.

Однако этимъ не исчерпывается все значеніе уравненія. Оно показываетъ, что коэффициенты m_1, m_2, \dots , которые прежде принимались за постоянныя, въ дѣйствительности не постоянны. Коэффициенты диссоціаціи зависятъ не только отъ природы самихъ веществъ, но и отъ присутствія въ растворѣ другихъ веществъ съ одноименнымъ іономъ, и могутъ испытывать при этомъ болѣе или менѣе значительныя измѣненія. Этимъ объясняются нѣкоторыя отступленія отъ закона дѣйствія массъ, наблюдаемыя въ электролитахъ въ томъ случаѣ, если въ законѣ дѣйствія массъ оба коэффициента принимать за постоянные.

Мы не имѣемъ возможности входить здѣсь въ разсмотрѣніе вопроса о томъ, какиимъ образомъ формулы эти можно примѣнять къ изслѣдованію различныхъ равновѣсій между четырьмя „сопряженнымъ“ электролитами. Прежде всего можно показать, что диссоціація слабой кислоты въ присутствіи любого сильно диссоціированнаго электролита совершается совершенно такъ же, какъ если бы всѣ эти электролиты были нейтральной солью этой кислоты; такимъ образомъ диссоціація ея (стр. 311) обратно пропорциональна концентраціи этого посторонняго вещества. Далѣе можно показать, что „при соревнованіи двухъ кислотъ при одномъ основаніи“, т.-е. при одновременномъ присутствіи двухъ аніоновъ, какого-нибудь катиона и іоновъ водорода, въ эквивалентныхъ количествахъ, основаніе распределяется между кислотами въ отношеніи степени диссоціаціи ихъ при данномъ разведеніи. Это значитъ, что если приготовить два раствора такъ, чтобы въ каждомъ изъ нихъ кислота и нейтральная соль ея содержались въ указанномъ отношеніи, то въ такихъ растворахъ послѣ смѣшенія ихъ не произойдетъ никакой реакціи.

Всѣ эти явленія имѣютъ известный интересъ въ виду ихъ отношенія къ давнишнимъ попыткамъ опредѣлять относительной „кислотности“ кислоты, поэтому мы и упоминаемъ здѣсь о нихъ; входить въ разсмотрѣніе дальнѣйшихъ подробностей мы не считаемъ возможнымъ.

Особенно интересный случай равновѣсія четырехъ іоновъ въ растворѣ простыхъ солей наблюдается въ томъ случаѣ, когда іоны воды замѣтнымъ образомъ принимаютъ участіе въ равновѣсіи. Это можетъ имѣть мѣсто только тогда, когда по крайней мѣрѣ одинъ изъ іоновъ соли образуетъ съ водородомъ или гидроксидомъ воды соединеніе, настолько слабо диссоціированное, что степень диссоціаціи его одного порядка со степенью диссоціаціи воды (стр. 302), т.-е. когда дѣло идетъ объ очень слабой кислотѣ или очень слабомъ основаніи.

Чтобы изобразить общую картину наблюдаемыхъ здѣсь отношеній, возьмемъ натровую соль какой-нибудь очень слабой кислоты, напимѣръ, фенола. Іонъ фенола образуетъ съ водородомъ очень слабо диссоціированное соединеніе—феноль, такъ что если ввести въ растворъ въ видѣ соли большое количество этихъ іоновъ, то при этомъ получится довольно значительное количество фенола. Конечно, при этомъ освободится изъ воды такое же количество гидроксильныхъ іоновъ, такъ что растворъ наряду съ замѣтными количествами фенола будетъ содержать замѣтныя же количества гидроксильнаго іона, а потому растворъ, съ одной стороны, будетъ пахнуть феноломъ (такъ какъ іоны

не летучи (стр. 301), то пахнуть они не могут, и запахъ долженъ быть отнесенъ на счетъ свободнаго фенола), а во-вторыхъ, растворъ будетъ имѣть щелочную реакцію, благодаря присутствію гидроксильнаго іона. Известно, что щелочная реакція, свойственная растворамъ оснований, всецѣло зависитъ отъ общей всѣмъ имъ составной части—гидроксильнаго іона ¹⁾).

Такимъ образомъ оказывается, что часть ѣдкаго натра и фенола, при соединеніи которыхъ образуется фенолятъ натрія, въ данныхъ условіяхъ не образуютъ соединенія, а существуютъ рядомъ другъ съ другомъ въ свободномъ состояніи. Такъ какъ въ твердомъ фенолятѣ компоненты эти находятся во всякомъ случаѣ въ видѣ соединенія, то отсюда можно заключить, что дѣйствіемъ воды фенолятъ разлагается на кислоту и основаніе. Въ виду этого процессъ этотъ называется гидролизомъ.

Все сказанное относится также къ соединеніямъ, образованнымъ сильной кислотой и слабымъ основаніемъ; въ этомъ случаѣ растворъ имѣетъ кислую реакцію, такъ какъ гидроксильные іоны отчасти идутъ на образованіе недиссоціированнаго основанія, и въ растворѣ остается соответственное количество водородныхъ іоновъ. Растворъ долженъ имѣть кислую реакцію и кромѣ того обнаруживать присутствие недиссоціированнаго основанія.

Наконецъ, если соль образована соединеніемъ двухъ слабыхъ электролитовъ, то въ этомъ случаѣ весь процессъ сводится къ образованію изъ іоновъ соли и воды недиссоціированныхъ соединеній. Однако при этомъ потребляются оба іона воды, поэтому жидкость не будетъ имѣть ни кислой, ни щелочной реакціи. Это строго справедливо только для того случая, когда константы диссоціаціи обоихъ веществъ одинаковы; въ противномъ случаѣ растворъ будетъ кислый или щелочной, смотря по относительной величинѣ константъ.

Пусть концентрація аніона = a , водороднаго іона = h , катиона = b , гидроксильнаго іона = y , концентрація неразложившейся кислоты S и неразложившагося основанія B ; тогда мы прежде всего можемъ написать: $ah = k_1 S$; $by = k_2 B$; $hy = K$. Первое уравненіе опредѣляетъ отношеніе между аніономъ кислоты и ея водороднымъ іономъ. Второе уравненіе даетъ то же отношеніе для основанія. Наконецъ, третье представляетъ равновѣсіе гидроксильнаго и водороднаго іоновъ въ водѣ, такъ что K — константа диссоціаціи воды. Концентрація іоновъ воды при 18° (см. стр. 302) = $0,078 \times 10^{-6}$, а потому $K = 0,61 \times 10^{-14}$.

Если взять соль, образованную слабой кислотой и сильнымъ основаніемъ (например, фенолятъ натрія), то, соединивъ первое уравненіе съ третьимъ, имѣемъ: $yS/a = K/k_1$. Здѣсь y — концентрація гидроксильнаго іона; если взята нейтральная соль, то S , концентрація свободившейся кислоты (которая почти совсѣмъ недиссоціирована), также должна быть равна y ; концентрація аніона a , благодаря опять-таки почти полной диссоціаціи соли, равна концентраціи последней. Такимъ образомъ гидролизъ измѣряется величиной y и можетъ быть выраженъ уравненіемъ: $y^2 = ka$ (гдѣ $k = K/k_1$), которое напоминаетъ уравненіе диссоціаціи слабо диссоціированной кислоты или основанія; при слабомъ гидролизѣ послѣдній возрастаетъ прямо пропорціонально корню квадратному изъ концентраціи, при болѣе сильномъ — медленно, при этомъ отношеніе квадрата гидролизованной части къ негидролизованной постоянно.

Далѣе легко видѣть, что въ уравненіи $yS/a = K/k_1$, увеличивая S , можно произвольно уменьшить y ; при этомъ уже незначительное увеличеніе S , т. е. небольшой избытокъ недиссоціированной кислоты, вызываетъ соответственное уменьшеніе y . Такъ, фенолятъ натрія при разведеніи въ 10 л. гидролизованъ на 0,08; если прибавить сюда небольшой избытокъ фенола— всего лишь 0,08, то гидролизъ понижается до 0,05. Такъ какъ избытокъ этотъ диссоціированъ неизмѣримо мало, то въ электропроводности онъ не оказываетъ никакого вліянія, такъ что этимъ путемъ удается опредѣлить истинную скорость передвиженія такихъ іоновъ, соли которыхъ испытываютъ гидролитическое разложеніе. (Bredig, 1894).

Всѣ эти замѣчанія, равно какъ и формулы, относятся также и къ солямъ, образованнымъ соединеніемъ сильной кислоты съ слабымъ основаніемъ.

Наоборотъ, отношенія будутъ совсѣмъ ясны, если и кислота, и основаніе—оба сла-

1) Теорія индикаторовъ будетъ изложена далѣе.

ные электролиты. Въ этомъ случаѣ въ уравненіи $yS/a = Kik_1$ концентрація гидроксильныхъ іоновъ не будетъ болѣе выражать величину гидролиза, но освобождающееся въ свободномъ состояніи основаніе будетъ диссоціировано въ очень слабой степени, такъ какъ оно находится въ присутствіи своей нейтральной соли. Къ этому случаю приближно извѣстное отношеніе (стр. 311), по которому концентрація гидроксильнаго іона не зависитъ отъ разведенія, такъ что y равно постоянной. Следовательно, и S/a также постоянно. Если мы опять-таки возьмемъ растворъ, содержащій эквивалентное количество кислоты и основанія, то S , концентрація недиссоціированной свободной кислоты, будетъ служить мѣрой самого гидролиза, тогда какъ a , концентрація аніона, будетъ равно количеству соли, не подвергшейся гидролитическому разложенію, такъ какъ мы предполагали, что соль вполне диссоціирована. Такимъ образомъ уравненіе $S/a = \text{Konst.}$ показываетъ, что отношеніе гидролитически разложившейся части соли къ неизмѣнившейся части ея не зависитъ отъ концентраціи.

Между этимъ случаемъ, когда мы имѣемъ два слабыхъ электролита, и предыдущимъ, гдѣ мы имѣли всего одинъ слабый электролитъ, существуетъ такое же соотношеніе, какъ при диссоціаціи слабой кислоты въ присутствіи или отсутствіи нейтральной ея соли: гидролитическое или электролитическое разложеніе въ одномъ случаѣ не зависитъ отъ разведенія, а въ другомъ пропорціонально квадратному корню изъ разведенія.

Необходимо замѣтить, что приведенныя формулы и законы применимы только къ соединеніямъ одноатомныхъ іоновъ. Отношенія многоатомныхъ іоновъ также изучены въ нѣкоторыхъ случаяхъ, однако мы не считаемъ возможнымъ приводить ихъ здѣсь въ виду ихъ большей сложности. Точно такъ же надо помнать, что приведенныя правила представляютъ лишь первое приближеніе къ истинѣ, которое получается, если пренебречь нѣкоторыми второстепенными обстоятельствами. Поэтому истинныя отношенія обнаруживаютъ болѣе или менѣе значительныя отклоненія, однако большинство теоретическихъ результатовъ такъ близко согласуются съ фактами, что ихъ можно считать вполне доказанными и съ экспериментальной стороны.

На основаніи изложенныхъ здѣсь отношеній оказывается возможнымъ построить теорію алкалиметрическихъ и ацидиметрическихъ индикаторовъ (Ostwald, 1894), которые находятъ себѣ широкое примѣненіе въ аналитической химіи. Индикаторъ, вообще говоря, представляетъ цвѣтное вещество, которое мѣняетъ свой цвѣтъ при переходѣ раствора изъ кислаго состоянія въ щелочное; извѣстно также, что не всѣ индикаторы одинаковы и что одни изъ нихъ годятся для титрованія той или другой кислоты или основанія, а другіе нѣтъ.

Алкалиметрической индикаторъ всегда представляетъ изъ себя кислоту или основаніе, іоны которыхъ имѣютъ иную окраску, чѣмъ недиссоціированное соединеніе. Въ зависимости отъ этого индикаторы прежде всего распадаются на два класса: кислотный и основной. Разсмотримъ прежде кислотные индикаторы.

Чтобы окрашенная кислота могла служить индикаторомъ, она прежде всего не должна быть сильной кислотой. Оильная кислота въ разведенныхъ растворахъ, — а съ такими растворами здѣсь приходится имѣть дѣло, — сразу распадается на іоны и потому не обнаружитъ никакого намѣненія окраски, такъ какъ при нейтрализаціи, т. е. при образованіи соли, іоны не потеряютъ никакого измѣненія. Примѣромъ можетъ служить іонъ марганцовой кислоты, MnO_4^- . Наоборотъ, если взять слабую кислоту, то при избыткѣ основанія, т. е. въ присутствіи большого количества гидроксильныхъ іоновъ и, следовательно, соответственно небольшого количества водородныхъ, она будетъ находиться въ растворѣ въ видѣ іоновъ. Если прибавлять все болѣе и болѣе кислоты, то, наконецъ, наступитъ моментъ, когда прибавленные водородные іоны потребуютъ почти всѣ гидроксильные іоны и получится нѣкоторый избытокъ водородныхъ іоновъ. Послѣдніе тотчасъ соединятся съ аніономъ индикатора, образуя недиссоціированное соединеніе уже съ иной окраской.

Такъ, аніонъ фенолфталеина краснаго цвѣта; неразложившееся соединеніе безцвѣтно. Аніонъ лакмуса синій; недиссоціированное соединеніе краснаго цвѣта и т. д. Извѣстно, что фенолфталеинъ годится для титрованія слабыхъ кислотъ, но для этого надо пользоваться сильнымъ основаніемъ, напримѣръ

вѣдимъ баритомъ. Въ присутствіи слабого основанія, напримѣръ, амміака, фенолфталеинъ непримѣнимъ, такъ какъ въ этомъ случаѣ не получается рѣзко замѣтнаго измѣненія окраски, а наблюдается рядъ постепенныхъ переходовъ.

Это объясняется тѣмъ, что этотъ индикаторъ представляетъ очень слабую кислоту, поэтому соли ея со слабыми основаніями подвергаются гидролитическому разложенію, такъ что прежде, чѣмъ водородные іоны появятся въ достаточномъ количествѣ, уже часть кислотныхъ іоновъ превратится въ недиссоциированное соединеніе. Наоборотъ, при сильномъ основаніи гидролизъ незначителенъ и измѣненіе окраски рѣзко замѣтно.

Если требуется протитровать слабое основаніе съ помощью кислотнаго индикатора, то для этого нужно взять за индикаторъ болѣе сильную кислоту, которая бы не подвергалась значительному гидролизу. Такой кислотой можетъ служить метилоранжъ, сульфокислота диметиламиноазобензола; ея іонъ желтаго цвѣта, а неразложившееся соединеніе розоваго; таковы же и окраски ея щелочныхъ и кислыхъ растворовъ.

Пользуясь метилоранжемъ, возможно титровать и слабое основаніе, но при этомъ надо пользоваться сильными кислотами; соляной или сѣрной. При слабыхъ кислотахъ, напримѣръ уксусной, не получается рѣзкаго измѣненія окраски: она измѣняется постепенно. Это зависитъ отъ того, что первые слѣды уксусной кислоты, которые появляются въ жидкости въ присутствіи ея нейтральной соли, отдѣляютъ очень мало водородныхъ іоновъ, такъ мало, что они не могутъ достаточно насытить іоны индикатора. При этомъ образуется химическое равновѣсіе, которое съ повышеніемъ содержанія уксусной кислоты постепенно измѣняется въ сторону увеличенія неразложившагося индикатора, но оно захватываетъ настолько широкую область концентрацій, что точныя измѣренія дѣлаются невозможными.

Изъ сказаннаго вытекаютъ правила: слабыя кислоты надо титровать сильными основаніями при слабомъ кислотномъ индикаторѣ, слабыя основанія сильной кислотой и кислотнымъ индикаторомъ умѣреннѣе сильнымъ.

Воѣ эти соображенія относятся въ такой же степени и къ основнымъ индикаторамъ, которые точно такъ же могутъ служить для аналитическихъ цѣлей, если ихъ іоны окрашены иначе, чѣмъ неразложившееся соединеніе. Только въ этомъ случаѣ приведенныя правила придется привести въ обратномъ порядкѣ: слабыя кислоты требуютъ сравнительно сильнаго основного индикатора, слабыя основанія—по возможности слабого индикатора.

Въ практическомъ отношеніи важно замѣтить, что средн. кислотныхъ индикаторовъ фенолфталеинъ представляетъ одну изъ наиболѣе слабыхъ кислотъ. Затѣмъ слѣдуютъ лакмусъ, кошениль, розолева кислота, нитрофеноль и, наконецъ, метилоранжъ, самая сильная изъ кислотъ, примѣняемыхъ въ качествѣ индикатора. Основные индикаторы почти не употребляются.

Къ разобраннѣмъ нами до сихъ поръ примѣрамъ электрическаго равновѣсія въ растворахъ примыкаютъ равновѣсія, въ которыхъ участвуютъ нѣсколько фазъ. Важнѣйшіе изъ этихъ случаевъ представляютъ равновѣсія съ твердыми фазами. Вопросъ о томъ, въ какихъ условіяхъ при взаимодействіи двухъ солей получается осадокъ и, слѣдовательно, наступаетъ взаимное разложеніе ихъ, интересуетъ химиковъ со времени Сталля и Бергмана.

Въ добавленіе къ соображеніямъ, высказаннымъ на страницѣ 312, мы можемъ вообще сказать, что всякому твердому веществу при всякой данной температурѣ свойственна опредѣленная растворимость, которая опредѣляется концентраціей с недиссоциированной части этого вещества, заключающейся въ растворѣ. Количество это, съ своей стороны, опредѣляется концентраціей іоновъ a и b въ растворѣ. Эти три величины связаны между собою уравненіемъ $a^m b^n = kc$, гдѣ m и n —количества іоновъ, входящихъ въ составъ соли. Если величину $a^m b^n$ назовемъ произведеніемъ растворимости, то мы можемъ сказать, что по-

явленіе въ растворѣ осадка дѣлается возможнымъ всякій разъ, какъ мы переходимъ за произведеніе растворимости ¹⁾.

Такимъ образомъ, если ввести въ растворъ такіе іоны, изъ которыхъ можетъ образоваться соль съ малымъ произведеніемъ растворимости, то наступитъ пересыщеніе и появится осадокъ, конечно, если только мы выйдемъ изъ области полустойчиваго равновѣсія или если мы будемъ имѣть соотвѣтственную „загравку“. Этотъ простой законъ обнимаетъ всю теорію реакцій осажденія электролитовъ.

Простѣйшіе случаи взаимодѣйствія іоновъ нейтральныхъ солей вполне понятны сами собою безъ дальнѣйшихъ объясненій; осажденіе солей кальція помощью щавелевокислаго аммонія, сѣрнокислыхъ солей дѣйствіемъ растворимыхъ баритовыхъ или свинцовыхъ соединений не требуетъ никакихъ разъясненій.

Нѣсколько сложнѣе отношенія въ томъ случаѣ, когда тотъ или другой изъ электролитовъ не вполне диссоциированъ, не какъ большинство нейтральныхъ солей. Здѣсь прежде всего слѣдуетъ упомянуть объ осажденіи нерастворимыхъ солей дѣйствіемъ кислотъ, — случай, объясненіе котораго представляло извѣстныя теоретическія трудности. Такъ, извѣстно, что всѣ соли барія осаждаются свободной сѣрной кислотой; точно такъ же уксуснокислый кальцій практически сполна осаждается свободной щавелевой кислотой, чего нельзя сказать объ азотнокисломъ кальціи, въ которомъ осадокъ можетъ даже вовсе не появиться при наличности въ растворѣ свободной азотной кислоты.

Объясняется это тѣмъ, что сѣрная кислота принадлежитъ къ сильнымъ, т.-е. къ сильно диссоциированнымъ кислотамъ, тогда какъ щавелевая представляетъ сравнительно слабую кислоту. Если въ растворѣ имѣются на ряду съ іонами сѣрной кислоты водородные іоны, то, соединяясь между собою, они образуютъ лишь незначительныя количества недиссоциированной сѣрной кислоты ²⁾. Наоборотъ, въ щавелевой кислотѣ образуются значительныя количества недиссоциированного соединенія, особенно при избыткѣ водородныхъ іоновъ; поэтому іоны щавелевой кислоты исчезаютъ изъ раствора, и скоро наступаетъ моментъ, когда концентрація не достигаетъ произведенія растворимости.

На основаніи сказаннаго приходимъ къ правилу, что кислоты могутъ помѣшать осажденію трудно растворимой соли слабо диссоциированной кислоты, но не могутъ задержать образованіе осадка въ соляхъ сильно диссоциированныхъ кислотъ.

Опытъ вполне подтверждаетъ это заключеніе; галлоидныя соединенія серебра практически нерастворимы въ кислотахъ, такъ какъ галлоидоводородныя кислоты принадлежатъ къ сильно диссоциированнымъ. Наоборотъ, соли слабой фосфорной и еще болѣе слабой угольной кислотъ растворимы не только въ сильныхъ минеральныхъ кислотахъ, но и въ уксусной, первыя лишь отчасти, а послѣднія всѣ безъ исключенія.

Совершенно тѣ же соображенія могутъ быть примѣнимы къ вопросу о томъ, какіе осадки растворимы въ кислотахъ, а какіе нѣтъ.

Все сказанное относится также къ отношеніямъ, наблюдаемымъ при осажденіи трудно растворимыхъ кислыхъ или основныхъ веществъ. Первыя встрѣчаются сравнительно рѣдко, послѣднія, наоборотъ, очень часто и заслуживаютъ большаго вниманія.

¹⁾ Если превышеніе растворимости невелико, то осадокъ можетъ и не появляться, если пересыщеніе не выходитъ за предѣлы полустойчиваго равновѣсія. Но если осажденіе началось, то оно будетъ продолжаться, пока система не достигнетъ равновѣсія.

²⁾ Мы ради упрощенія не принимаемъ здѣсь во вниманіе явленія одноатомныхъ іоновъ обѣихъ кислотъ, образующихся при частичномъ отщепленіи водорода. Благодаря этому, явленіе нѣсколько замѣняется количественно, но общій характеръ его остается тотъ же.

Если къ раствору какой-нибудь мѣдной соли прибавить ѣдкаго кали, то концентрація гидроксильнаго іона въ растворѣ увеличится и скоро произведеніе растворимости гидрата окиси мѣди,—іоны мѣди \times гидроксильные іоны,—будетъ превышено, такъ что соединеніе это начнетъ образовывать осадокъ. Таково типичное явленіе. Уклоненія отъ нормы наблюдаются, напримѣръ, при осажденіи солей магнія дѣйствиємъ амміака. Въ этомъ случаѣ осажденіе неполное, и если въ растворѣ напередъ прибавлена какая-нибудь амміачная соль, то не получается вовсе осадка.

Это можно объяснить тѣмъ, что произведеніе растворимости гидрата окиси магнія довольно велико, о чемъ можно судить хотя бы по ясной, хотя и слабой щелочной реакціи его. Амміакъ, съ своей стороны,—довольно слабое основаніе, такъ что растворѣ заключаетъ сравнительно мало гидроксильныхъ іоновъ. Однако ихъ вполне достаточно, чтобы прибавленіе воднаго амміачнаго раствора могло вызвать превышеніе произведенія растворимости магніевой соли. Одновременно съ этимъ увеличивается въ растворѣ количество іоновъ аммонія которые образуютъ съ аніонами магніевой соли сильно диссоціированную соль отъ этого диссоціация амміака понижается (стр. 310) и концентрація гидроксильнаго іона убываетъ. вмѣстѣ съ тѣмъ концентрація іоновъ магнія убываетъ благодаря осажденію гидрата окиси, и оба эти обстоятельства приводятъ къ тому, что произведеніе растворимости даже при значительномъ прибавленіи амміака не можетъ быть болѣе превышено и потому дальнѣйшее осажденіе прекращается. Если напередъ прибавить къ раствору амміачной соли, то концентрація гидроксильнаго іона амміака съ самаго начала окажется настолько незначительной, что произведеніе растворимости гидрата окиси магнія вовсе не удастся превысить.

Вообще всякій процессъ, который удаляетъ изъ раствора одинъ изъ іоновъ осадка, способствуетъ его растворенію. Такъ, извѣстно, что хлористое серебро замѣтнымъ образомъ растворяется въ азотнокислой окиси ртути. Это зависитъ отъ того, что хлорная ртуть принадлежитъ къ очень слабо диссоціированнымъ солямъ; въ присутствіи окисныхъ іоновъ ртути изъ азотнокислой соли хлорные іоны превращаются въ недиссоціированную хлорную ртуть; въ растворѣ переходятъ новыя количества хлористаго серебра до тѣхъ поръ, пока происходящее при этомъ увеличеніе іоновъ серебра не возмѣтитъ потери хлорныхъ іоновъ и снова не будетъ достигнуто произведенія растворимости.

Обычный путь исчезновенія іоновъ изъ раствора заключается въ переходѣ ихъ въ сложное или комплексное соединеніе. Этимъ именемъ называютъ такіе іоны, въ составъ которыхъ входятъ компоненты, которые хотя и не являются въ нихъ іонами, но тѣмъ не менѣе сами по себѣ могутъ быть іонами. Подобныя соединенія обыкновенно (въ принципѣ всегда) отчасти разлагаются на простые іоны, хотя большая часть ихъ все-таки существуетъ въ видѣ сложныхъ комплексовъ.

Такъ, напримѣръ, почти всѣ серебряныя соли растворимы въ цианистомъ кали, такъ какъ іоны серебра, соединяясь съ іонами ціана, образуютъ комплексный аніонъ серебряно-ціанисто-водородной кислоты, $HAg(CN)_2$. Въ виду этого концентрація серебряныхъ іоновъ въ растворѣ въ значительной степени понижается, и чтобы увеличить содержаніе аніона въ растворѣ, придется растворить большое количество твердой соли, иначе произведеніе растворимости не будетъ достигнуто.

Подобные случаи встрѣчаются очень часто¹⁾. Въ аналитической химіи они извѣстны подъ именемъ аномальныхъ реакцій, такъ что „аномальная реакція“ и образованіе комплекснаго соединенія въ сущности не болѣе какъ различныя названія одного и того же явленія. По крайней мѣрѣ повышенную растворимость трудно растворимой соли (въ широкомъ смыслѣ этого слова) почти всегда

¹⁾ За подробностями отсылаемъ къ „Wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie“, 2 Aufl. Leipzig, 1897. Русскій переводъ: „Научныя основы аналитической химіи“.

можно свести на переходъ одного изъ ея іоновъ въ комплексное соединеніе, гдѣ этотъ іонъ теряетъ свои свойства іона.

Высказанныя соображенія могутъ дать намъ нѣкоторыя указанія насчетъ того, какая изъ четырехъ возможныхъ солей, образованныхъ двумя катионами и двумя анионами, раньше другихъ выдѣлится изъ раствора въ твердомъ видѣ. Очевидно та изъ нихъ, для которой произведеніе растворимости при увеличеніи концентраціи раствора будетъ достигнуто раньше. То же справедливо и для остальныхъ солей, только здѣсь отношенія нѣсколько усложнятся тѣмъ, что съ выдѣленіемъ первой соли концентрація ея іоновъ уменьшится, и потому, благодаря обогащенію раствора другими двумя іонами, образованная ими соль достигнетъ произведенія растворимости раньше прочихъ солей.

При этомъ равновѣсіе еще не будетъ вполне опредѣлено, такъ какъ при четырехъ іонахъ необходима наличность пяти фазъ: трехъ твердыхъ, жидкой и газообразной, для того чтобы соотношеніе между температурой и составомъ раствора было опредѣлено вполне и могло быть графически изображено особой кривой насыщенія ¹⁾. Слѣдовательно, только при наличности въ осадкѣ трехъ твердыхъ фазъ растворъ носить характеръ насыщеннаго, и составъ его не измѣняется при какихъ бы то ни было измѣненіяхъ относительныхъ массъ твердыхъ фазъ. Отсюда слѣдуетъ, что при внесеніи въ воду избытка двухъ солей, состоящихъ изъ четырехъ различныхъ іоновъ, равновѣсіе не можетъ получиться при простомъ раствореніи солей. Сперва должна перейти въ осадокъ одна изъ двухъ солей, образующихся при взаимодействіи взятыхъ, и только тогда можетъ наступить равновѣсіе.

Какая изъ солей переходитъ при этомъ въ осадокъ, это зависитъ отъ относительной величины произведеній растворимости. Послѣднія мѣняются съ температурой не въ одинаковой степени, такъ что возможна, вообще говоря, температура, при которой всѣ четыре возможные соли могутъ существовать рядомъ другъ съ другомъ. Ниже этой температуры можетъ существовать только одна тріада, выше — только другая.

ГЛАВА ШЕСТАЯ.

Гальваническій элементъ.

Послѣ того, какъ Гальвани открылъ, что свѣжеотпрепарированныя заднія конечности лягушки начинаютъ подергивать, если соединить въ нихъ мускулы съ нервомъ помощью металловъ, а Вольта доказалъ необходимость пользоваться двумя различными металлами и свелъ все дѣло къ явленію чисто электрическаго характера, возникъ вопросъ объ источникѣ этого электричества. Гальвани искалъ его въ свойствахъ живой ткани, Вольта — въ соприкосновеніи двухъ различныхъ металловъ. Помощью весьма искусныхъ опытовъ Вольта удалось показать невѣрность воззрѣній Гальвани; что касается его собственныхъ воззрѣній, то по этому поводу возникъ споръ, который длился болѣе полустолѣтія и отголоски котораго до сихъ поръ еще иногда долетаютъ до насъ. Рѣшеніе вопроса принесъ съ собою законъ сохраненія энергіи, примѣненіе котораго послужило основаніемъ для рѣшенія и цѣлага ряда другихъ задачъ; онъ помогъ прежде всего поставить правильно вопросъ. Изобрѣтеніемъ своего столба Вольта показалъ, что, накладывая попеременно другъ на друга пластинки двухъ металловъ и отдѣляя ихъ прослойками влажнаго проводника, можно построить

¹⁾ Четыре іона и вода дадутъ пять компонентовъ, слѣдовательно, въ законѣ фазъ надо принять въ расчетъ семь переменныхъ. Она какъ и ихъ опредѣлится на основаніи извѣстнаго уравненія іоновъ (стр. 301.). Такимъ образомъ, чтобы въ системѣ возможны были только независимыя измѣненія одного рода, необходима наличность пяти фазъ, въ данномъ случаѣ — трехъ твердыхъ, раствора и пара.

приборъ, который можетъ совершать всякаго рода термическую, химическую и механическую работы. Поэтому прежде всего слѣдовало, собственно говоря, спрашивать, не откуда берется электричество, а откуда берется электрическая энергія. Работа, которую совершаетъ Вольтовъ столбъ, должна протекать изъ какого-нибудь источника энергіи, а такимъ источникомъ можетъ быть только химическій процессъ, совершающійся въ столбѣ.

Рѣшеніе этого вопроса немало затруднялось неяснымъ пониманіемъ отношеній между матеріальными массами и количествомъ электричества, которыя, согласно закону Фарадея, движутся одновременно другъ съ другомъ. Электрическіе заряды, которые способны зарядить большой конденсаторъ, такъ что онъ даетъ искру значительной длины, здѣсь соединены съ едва вѣсомыми слѣдами носителей этихъ зарядовъ, ионовъ, и потому часто приходится наблюдать яeno выраженныхъ электрическихъ явленія въ такихъ случаяхъ, гдѣ соответственный химическій процессъ совершенно ускользаетъ отъ наблюденія. Когда, наконецъ, наука признала, что законъ Фарадея настолько точенъ, что пока неизвѣстно изъ него никакихъ исключеній, сдѣлалось возможнымъ утверждать съ полною увѣренностью, что въ системѣ, составленной изъ электролитовъ, ни одинъ электрический процессъ не можетъ совершаться безъ соответственной химической реакціи.

Такимъ образомъ гальванической элементъ представляетъ машину, мощностью которой химическая энергія превращается въ электрическую; вполнѣ совершенной съ теоретической точки зрѣнія такая машина будетъ тогда, когда химическій и электрический процессы ея такъ связаны другъ съ другомъ, что ни одинъ изъ нихъ не можетъ совершаться безъ другого. Такая машина, вмѣстѣ съ тѣмъ удовлетворяетъ требованіямъ обратимости и позволяетъ примѣнить соответственные законы.

Развитіе рачіональной теоріи гальваническаго элемента долгое время задерживалось тѣмъ, что имѣвшіеся въ ходу элементы въ значительной степени удалялись отъ этого идеала, а главнымъ образомъ тѣмъ, что въ нихъ электрическія явленія не были связаны со строго определеннымъ химическимъ процессомъ. Въ первоначальномъ элементѣ употреблялись цинкъ и серебро и растворъ соли. Риттеръ замѣнилъ серебро мѣдью, а Фехнеръ показалъ, что послѣдняя дѣйствуетъ особенно хорошо, если ее окислить съ поверхности. Всѣ эти элементы обладали однимъ общимъ свойствомъ: непостоянствомъ напряженія; они „поллиризовались“ при употребленіи. Это объясняется тѣмъ, что вначалѣ химическій процессъ ихъ заключается въ восстановленіи лѣгьющейся на - лица окиси мѣди; затѣмъ, когда послѣдняя вся израсходуется, вмѣстѣ мѣди начинаетъ выдѣляться водородъ, а потому напряженіе элемента понижается.

Электрическая энергія измѣряется (стр. 293) произведеніемъ количества электричества на напряженіе. Что касается перваго изъ нихъ, то законъ Фарадея показываетъ, что одинъ граммъ водорода, равно какъ и эквивалентныя ему количества другихъ веществъ, переносятъ, независимо отъ природы элемента, одно и то же количество электричества—96540 кулоновъ. Такимъ образомъ разница энергіи различныхъ элементовъ выражается исключительно въ ихъ напряженіи, и потому измѣреніе напряженія должно лечь въ основу ученія объ элементахъ.

Для измѣренія напряженій лучше всего устроить себѣ особую шкалу напряженій и сравнивать съ нею напряженія, подлежащія измѣренію. Если два напряженія, включенныя другъ противъ друга, взаимно уничтожаются, то отсюда можно заключить, что они равны между собою (Poggendorf, 1842).

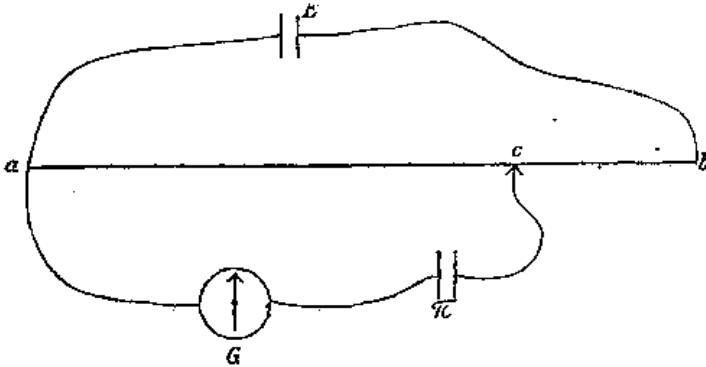
Теперь, когда можно пользоваться аккумуляторами съ очень постояннымъ напряженіемъ, устройство подобнаго прибора не представляетъ затрудненія. Аккумуляторъ *E* (фигура 54) замыкаютъ проволокой, натянутой на раздѣленную на миллиметры линейку, длиной въ одинъ метръ (удобно пользоваться мостикомъ для опредѣленія сопротивленій (стр. 288), и включаютъ въ цѣпь напряженіе, подлежащее измѣренію, а также приборъ *G* для измѣренія силы тока

или напряженія; цѣпь эта оканчивается подвижнымъ контактомъ *c*. Передвигая послѣдній въ ту и другую сторону, легко опредѣлить положеніе, при которомъ приборъ *G* не даетъ отклоненія; отчетъ миллиметровъ, произведенный въ точкѣ *c*, даетъ величину напряженія π въ тысячныхъ доляхъ всего напряженія между *a* и *b*.

Въ качествѣ измѣрительнаго прибора *G* можно пользоваться либо чувствительнымъ гальванометромъ, либо электрметромъ. Послѣдній имѣетъ то преимущество, что не даетъ постоянного тока и потому предохраняетъ изслѣдуемый элементъ отъ побочныхъ вліяній¹⁾. Такъ какъ аккумуляторы не обладаютъ какимъ-нибудь опредѣленнымъ напряженіемъ, то приборъ для измѣренія напряженій сравниваютъ съ нормальнымъ элементомъ и приводятъ все показанія къ напряженію этого нормальнаго элемента.

Такимъ элементомъ служитъ элементъ Уистона (Weston), состоящій изъ амальгамированнаго кадмія, насыщеннаго раствора сѣрнокислаго кадмія съ кристаллами твердой соли на двѣ, сѣрнокислой закиси ртути и ртути. Напряженіе этого элемента равно 1.0186 V и притомъ почти не зависитъ отъ температуры.

Примѣромъ электрохимическаго элемента, который ближе всего удовлетворяетъ теоретическимъ требованіямъ, можетъ служить элементъ Даніеля (1836).



Фиг. 54.

Онъ состоитъ изъ одного цинковаго и одного мѣднаго проводника (электрода). Цинкъ погруженъ въ растворъ сѣрнокислаго цинка, а мѣдь въ такой же растворъ сѣрнокислой мѣди; обѣ жидкости соприкасаются другъ съ другомъ, и, чтобы онѣ не смѣшивались, ихъ обыкновенно раздѣляютъ пористой перегородкой; послѣдняя впрочемъ вовсе не существенна.

Пока электроды не соединены между собою помощью проводника, въ элементѣ ничего не происходитъ. Но какъ только электроды будутъ соединены, тотчасъ въ проводникѣ и элементѣ появляется электрическій токъ, причемъ на мѣдномъ электродѣ начинается выдѣляться металлическая мѣдь, а на цинковомъ растворяется эквивалентное количество цинка. Такимъ образомъ химическій процессъ сводится въ данномъ случаѣ къ замѣнѣ въ растворѣ мѣди цинкомъ. Согласно закону Фарадея, количество электричества, развиваемое элементомъ, пропорціонально количеству раствореннаго цинка и выдѣлившейся мѣди, и притомъ на каждый граммъ-эквивалентъ цинка или мѣди оно равняется 2×96540 кулоновъ, такъ какъ оба металла двухатомны.

Тепловой эффектъ замѣвы мѣди цинкомъ въ сѣрнокислой соли можетъ быть измѣренъ непосредственно, если въ калориметрѣ разлагать растворъ

¹⁾ Въ качествѣ электрметра удобнѣе всего пользоваться приборомъ, построеннымъ по принципу Липмана. Необходимыя подробности относительно техники этихъ, равно какъ и другихъ, физикохимическихъ измѣреній читатель найдетъ въ Ostwald Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen. Leipzig, 1893.

сѣрнокислой мѣди, дѣйствуя на нее цинковой пылью. Изъ приведенныхъ выше таблицъ легко найти величину этого теплого эффекта, стоитъ только изъ теплоты образованія сѣрнокислаго цинка вычесть теплоту образованія растворенной сѣрнокислой мѣди ¹⁾. Этимъ путемъ мы находимъ, что искомый тепловой эффектъ равняется $1039 - 830 = 209 J$ или $209000 j$.

Если допустить, что вся энергiя, выдѣляющаяся въ этомъ процессѣ, превращается въ электрическую, то прежде всего оказывается, что одинъ изъ факторовъ ея — количество электричества — намъ уже извѣстенъ: онъ равняется 2×96540 кулоновъ. Если раздѣлить количество энергiи ($209000 j$) на это число, то получится электродвижущая сила въ вольтахъ, и мы увидимъ, что элементъ Даниэля имѣетъ напряженiе, равное $1,08 V$. Дѣйствительно, на опытѣ получается $1,10 V$, такъ что этотъ результатъ прекрасно согласуется съ вычисленiемъ.

Это совпаденiе опыта и вычисленiя для наиболѣе извѣстнаго элемента привело къ представленiю о томъ, что здѣсь мы имѣемъ дѣло съ общимъ закономъ. Однако, при попыткахъ болѣе широкаго примѣненiя этой идеи обнаружались слѣдующiя экспериментальныя затрудненiя.

Когда гальваническiй элементъ замыкають проволокой, то электрическая энергiя его превращается въ теплоту, причемъ количество ея, согласно закону Джауля, во всей цѣпи пропорционально сопротивленiю отдѣльныхъ ея частей. Нѣкоторое количество теплоты выдѣляется также и въ самомъ элементѣ, и количество это относится ко всему количеству, выдѣляющемуся въ цѣпи, какъ внутреннее сопротивленiе элемента относится къ полному сопротивленiю цѣпи. Если повысить внѣшнее сопротивленiе, то на долю самого элемента останется все меньшее и меньшее количество тепла; на практикѣ легко достигнуть того, что внутреннее сопротивленiе элемента будетъ составлять едва одинъ процентъ полнаго сопротивленiя.

Опытъ показавалъ (Гавга, 1854), что существуетъ опредѣленное количество тепла, которое нельзя удалить изъ элемента, такъ какъ даже при очель большомъ отношенiи внѣшняго сопротивленiя къ внутреннему остатокъ тепла въ элементѣ стремится не къ нулю, а къ нѣкоторой предѣльной величинѣ, которая въ большинствѣ случаевъ положительна, но можетъ быть также и отрицательной. Последнее означаетъ, что помощью тока изъ элемента удаляется больше тепла, чѣмъ сколько можетъ его доставить химическiй процессъ; этотъ излишекъ заимствуется изъ внѣшней среды. И если первое изъ этихъ явленiй возможно объяснить „побочными реакцiями“, которыя, равнивая тепло, не дѣйствуютъ на электродвижущую силу, то во второмъ случаѣ трудно допустить что-нибудь подобное, такъ какъ здѣсь побочныя реакцiи должны были бы совершаться съ поглощенiемъ тепла.

Вначалѣ воѣми принятая теорiя полнаго превращенiя химической энергiи въ электрическую въ гальваническомъ элементѣ ²⁾ должна была пасть. На смѣну ей Гиббсъ (1878) и Гельмгольцъ (1882) установили новую истинную теорiю.

¹⁾ Въ дѣйствительности теплота образованiя соединенiй мѣди опредѣляется нѣсколько иначе: сперва опредѣляютъ теплоту образованiя соединенiй цинка, растворяя металлъ въ кислотахъ, а затѣмъ находятъ теплоту разложенiя солей мѣди помощью металлическаго цинка.

²⁾ Что этого не можетъ быть на самомъ дѣлѣ, объ этомъ можно судить на основанiи слѣдующихъ соображенiй. Возьмемъ элементъ въ родѣ элемента Даниэля, съ легкоплавкими металлами и притомъ какъ-разъ при точкѣ плавленiя его. Положимъ, что электродвижущая сила этого элемента такая, что химическая энергiя вся цѣликомъ переходитъ въ электрическую, если оба металла въ твердомъ состоянiи. Расплавимъ теперь одинъ изъ металловъ, на что по положенiю не потребуются измѣненiя температуры. Положимъ, что электродвижущая сила измѣнилась такъ, что тепловой эффектъ внутри элемента опять равенъ нулю. Включимъ теперь оба наши элемента въ одну и ту же цѣпь другъ противъ друга; тогда, благодаря разницѣ напряженiй, мы получимъ токъ, который можетъ совершать работу. Такъ какъ въ

Итакъ, не предвѣшая напередъ вопроса о томъ, цѣликомъ ли химическая энергія превращается въ электрическую въ каждомъ гальваническомъ элементѣ, или нѣтъ, мы расположились вычисленіемъ такимъ образомъ, чтобы не исключать возможности развитія теплоты въ элементѣ.

Положимъ, что данъ элементъ съ напряженіемъ π при температурѣ T и пусть его электроды будутъ n — атомы. Константу Фарадея—96540 кулоновъ—обозначимъ буквою F . Положимъ, что при температурѣ T^0 черезъ элементъ прошло количество электричества, равное nF ; электрическая работа, очевидно, будетъ равна $nF\pi$ и для поддержанія температуры T поглотится за это время W джаулей (гдѣ W положительно или отрицательно). Если температуру повысить до $T + dT$, то напряженіе элемента возрастетъ до $\pi + d\pi$. Пусть въ этихъ новыхъ условіяхъ черезъ элементъ пройдетъ снова nF кулоновъ электричества, но въ обратномъ направленіи; при этомъ мы предполагаемъ, что химическій процессъ (какъ въ элементѣ Даниэля) совершается въ обратномъ смыслѣ. Въ заключеніе доводимъ температуру снова до T^0 ; такимъ образомъ мы получимъ замкнутый круговой процессъ, къ которому можно примѣнить формулу, по которой работа относится къ теплотѣ, приведенной въ движеніе, какъ dT относится къ T . Въ нашемъ случаѣ работа равна разницѣ обѣихъ электрическихъ энергій, т. е. $nFd\pi$, а теплота равна W . Поэтому искомое уравненіе будетъ:

$$dT/T = nF \cdot d\pi/W \text{ или } d\pi/dT = W/nFT.$$

Но количество теплоты, доставленное элементу извнѣ для превращенія одной граммъ-молекулы вещества, равняется электрической энергіи $nF\pi$ безъ теплого эффекта химической реакціи, т. е. теплоты реакціи R , такъ что W равно $nF\pi - R$. Вставляя это выраженіе въ предыдущее, получаемъ:

$$d\pi/dT = \pi/T - R/nFT \text{ или } \pi = R/nF + T \cdot d\pi/dT.$$

Въ этомъ уравненіи R/nF представляетъ химическую энергію, дѣленную на количество электричества, т. е., согласно прежнимъ возрѣвѣніямъ, напряженіе элемента. Формула показываетъ, что это вѣрно только въ томъ случаѣ, когда въ послѣднемъ членѣ $d\pi/dT$ температурный коэффициентъ напряженія равенъ нулю. Послѣднее какъ-разъ имѣетъ мѣсто въ элементѣ Даниэля, поэтому въ этомъ элементѣ $\pi = R/nF$.

Однако въ общемъ случаѣ напряженіе измѣняется съ температурой и притомъ въ значительной степени. Измѣненія эти могутъ быть въ томъ и въ другомъ направленіи, т. е. съ повышеніемъ температуры напряженіе можетъ либо возрастать, либо убывать. При отрицательномъ $d\pi/dT$, когда, слѣдовательно, съ повышеніемъ температуры напряженіе убываетъ, $W = nF\pi - R$ величина отрицательная, т. е. R больше $nF\pi$, химическая энергія больше электрической. Слѣдовательно, въ этомъ случаѣ, чтобы температура элемента оставалась постоянной, изъ него необходимо удалить нѣкоторое количество тепла; при работѣ такой элементъ даетъ больше тепла, чѣмъ сколько развивается по закону Джауля при прохожденіи тока черезъ сопротивленіе.

Обратный случай возрастанія электродвижущей силы съ температурой характеризуется тѣмъ, что элементъ работаетъ съ поглощеніемъ тепла, — онъ охлаждается.

Обоихъ элементахъ химическій процессъ одинъ и тотъ же, то въ конечномъ результатѣ, съ одной стороны, жидкій металлъ будетъ переходить въ растворъ, а съ другой стороны тотъ же самый металлъ будетъ выдѣляться въ твердомъ состояніи. Но при температурѣ плавленія твердый металлъ можно снова превратить въ расплавленное состояніе, поддерживая такимъ образомъ работу элемента произвольно долгое время, и, слѣдовательно, можно превратить въ работу при постоянной температурѣ произвольно большія количества теплоты. Подобный процессъ составлялъ бы регрессию подвиго второго рода и противорѣчилъ бы второму закону термодинамики, слѣдовательно, онъ невозможенъ. Очевидно, оба напряженія должны быть одинаковы, и потому если одинъ элементъ не даетъ теплого эффекта, другой элементъ будетъ давать его.

Все сказанное подверглось тщательной экспериментальной проверкѣ въ подробномъ изслѣдованіи Яна.

Элементы, въ которыхъ напряженіе убываетъ съ повышеніемъ температуры, рано или поздно должны пройти черезъ напряженіе 0. При дальнѣйшемъ нагреваніи полюсы мѣняютъ свой знакъ и элементъ начинаетъ поглощать теплоту, а напряжение его съ повышеніемъ температуры начинаетъ возрастать. Элементы послѣдняго рода можно назвать типичными для высокихъ температуръ; въ нихъ членъ Tdn/dT больше члена R/nF , а потому химическій процессъ въ этихъ элементахъ, собственно говоря, играетъ лишь второстепенную роль. Въ концѣ концовъ, по аналогіи съ идеальнымъ газовымъ состояніемъ, можно представить себѣ идеальное состояніе элемента, въ которомъ вся теплота, поглощаемая при постоянной температурѣ, превращается въ электрическую энергію; въ такомъ элементѣ теплоты, выделяющагося собственно при химическомъ процессѣ, является какъ бы уклономъ отъ идеальнаго состоянія.

Изложенная теорія не даетъ возможности непосредственно вычислить электродвижущую силу элемента на основаніи константъ совершающагося въ немъ химическаго процесса; она опредѣляетъ лишь соотношеніе между химической энергіей, электрической энергіей и нѣкоторымъ третьимъ факторомъ, который опредѣляется температурнымъ измѣненіемъ напряженія. Когда даны два изъ этихъ членовъ, легко вычислить третій. При какихъ же химическихъ процессахъ удастся примѣнять къ элементу изложенную теорію? Въ отвѣтъ на этотъ вопросъ мы можемъ сказать, что элементъ долженъ быть постояннымъ и обратимымъ.

Мы называемъ элементъ постояннымъ, если при прохожденіи тока въ немъ совершается все время одинъ и тотъ же химическій процессъ и притомъ въ одинаковыхъ условіяхъ. Но химическій процессъ самъ по себѣ потребляетъ тѣ или другія химическія вещества, а потому они либо съ самаго начала должны быть взяты въ достаточномъ количествѣ и достаточной концентраціи, либо ихъ нужно подбавлять въ элементъ по мѣрѣ того, какъ запасъ ихъ въ немъ истощается. Впрочемъ это—вопросы болѣе практическаго свойства, такъ какъ для теоретическихъ цѣлей величина тока можетъ быть сведена къ минимуму, и потому въ этомъ отношеніи въ концѣ концовъ всякій элементъ можно считать удовлетворяющимъ требованіямъ теоріи.

Собственно говоря, разобраться въ такъ-называемомъ непостоянномъ элементѣ трудно главнымъ образомъ потому, что не такъ легко рѣшить вопросъ о томъ, какой изъ возможныхъ химическихъ процессовъ совершается въ немъ въ данныхъ условіяхъ. Такъ, напримѣръ, элементъ изъ цинка и платины въ серной кислотѣ можетъ работать различнымъ образомъ. Пока на катодѣ нѣтъ кислорода воздуха, онъ соединяется съ выделяющимся водородомъ, образуя воду. Когда кислородъ весь израсходуется, водородъ начинаетъ выделяться въ свободномъ состояніи и сперва растворяется въ платинѣ, а затѣмъ появляется въ видѣ пузырьковъ. Этимъ различными процессамъ соответствуютъ и различныя электродвижущія силы. Очевидно, что вычислить напряженіе подобнаго элемента можно только тогда, если вполнѣ точно опредѣлены условія, въ которыхъ онъ работаетъ.

Мы называемъ элементъ обратимымъ, если химическій процессъ, совершающійся въ немъ, можно сдѣлать обратимымъ, пропуская токъ въ обратномъ направленіи. Легко видѣть, что въ элементѣ Давіэля условіе это выполняется довольно точно; ему удовлетворяютъ также всѣ тѣ элементы, въ которыхъ возможна обратная реакція. Въ концѣ концовъ и это условіе сводится также къ задачѣ чисто практическаго свойства, такъ какъ, вообще говоря, обратная реакція всегда возможна. Но часто случается, что кромѣ этой теоретической реакціи въ тѣхъ же условіяхъ могутъ протекать и другія процессы, которые, совершаясь наряду съ главнымъ, превосходятъ его въ количественномъ отношеніи. Далѣе, вѣрѣдко бываетъ, что непосредственные продукты электрохимическаго процесса подвергаются дальнѣйшимъ превращеніямъ, обращеніе которыхъ представляетъ большія трудности. Во всѣхъ подобныхъ случаяхъ обратимость

реакціи будетъ неполная, а иногда реакцію, повидимому, и вовсе нельзя обратить.

Тѣмъ не менѣе обратимость нрѣдко является не болѣе какъ вопросомъ времени, такъ что для короткаго промежутка времени реакція всегда можетъ быть одѣлана обратимой; это лучше всего видно изъ того факта, что измѣреніе электропроводности электролитовъ (стр. 288) при помощи переменнаго тока при самыхъ точныхъ изслѣдованіяхъ этого вопроса не обнаруживаетъ никакихъ отклоненій отъ закона Ома. Это служитъ доказательствомъ въ пользу того, что энергія, выдѣляющаяся при поляризаціи электрода, сполна поглощается при переменнѣ направленіи тока, а это значитъ, что вещества, выдѣляющіяся при прохожденіи тока въ одномъ направленіи, вновь соединяются при переменнѣ направленія тока. Если бы это было иначе, на электродахъ обнаружилась бы трата энергіи и въ результатѣ получилось бы отклоненіе отъ закона Ома.

ГЛАВА СЕДЬМАЯ.

Химическіе процессы въ элементѣ и реакціи іоновъ.

Когда гальваническій элементъ развиваетъ токъ, послѣдній проходитъ не только по вѣншнему проводнику, но и чрезъ самый элементъ. Элементъ, какъ извѣстно, состоитъ изъ совокупности проводниковъ перваго и втораго классовъ; проходя по проводнику перваго класса, токъ не производитъ въ немъ никакихъ измѣненій, тогда какъ при движеніи чрезъ электролитъ онъ не только нуждается въ матеріальныхъ передатчикахъ, — іонахъ, — но еще вызываетъ въ томъ мѣстѣ, гдѣ электролитъ соприкасается съ металлическими проводниками, — электродами, — образованіе іоновъ изъ электрически-нейтральныхъ веществъ или превращеніе іоновъ въ нейтральные вещества; инымъ путемъ движеніе тока не можетъ совершаться въ элементѣ. Какой изъ этихъ двухъ послѣднихъ процессовъ совершается въ данномъ элементѣ, объ этомъ можно судить на основаніи слѣдующихъ соображеній.

Если электродъ, чрезъ который входитъ въ электролитъ положительное электричество, назовемъ анодомъ, то движеніе тока прежде всего можетъ быть объяснено тѣмъ, что положительные іоны или катионы освобождаются на анодѣ и принимаютъ участіе въ переносѣ тока. Это мы видимъ, напримѣръ, въ элементѣ Даниэля, гдѣ анодомъ служитъ цинкъ. Но току положительнаго электричества равносильно токъ отрицательнаго электричества, движущійся въ противоположномъ направленіи; поэтому тотъ же результатъ достигается и въ томъ случаѣ, когда вмѣсто образованія катионовъ происходитъ поглощеніе аніоновъ. Если въ элементѣ Даниэля замѣнить цинкъ растворомъ іодистаго водорода и погрузить въ него металлическій проводникъ, напримѣръ, платиновую пластинку, то въ жидкости точно такъ же будетъ наблюдаться положительный токъ; въ этомъ случаѣ отрицательные іоны іода, заключающіеся въ іодистомъ водородѣ, теряютъ свой зарядъ и переходятъ въ обыкновенный іодъ, который растворяется въ избыткѣ кислоты. Мы можемъ представить себѣ, что здѣсь положительное электричество пластинки нейтрализуется отрицательнымъ электричествомъ іодныхъ іоновъ, которые такимъ образомъ переходятъ въ нейтральный, т. е. обыкновенный іодъ.

Точно такой же процессъ совершается и на катодѣ, т. е. на томъ электродѣ, при посредствѣ котораго положительный токъ покидаетъ электролитъ или — что то же — отрицательный токъ входитъ въ него; здѣсь происходитъ либо образованіе въ жидкости аніоновъ, либо поглощеніе катионовъ. Въ элементѣ Даниэля имѣетъ мѣсто второй изъ этихъ процессовъ: въ немъ мѣдные іоны оставляютъ жидкость и, превращаясь въ металлическую, т. е. нейтральную мѣдь, осѣдаютъ на электродѣ. Но сѣрниокислую мѣдь элемента Даниэля съ полнымъ успѣхомъ можно замѣнить бромомъ (ради лучшей проводимости его можно растворить въ

растворѣ бромисто-водородной кислоты или бромистаго калия). Въ этомъ случаѣ отрицательный токъ будетъ входить въ растворъ и нейтральный бромъ, получая электрическій зарядъ, будетъ превращаться въ отрицательные бромные іоны.

Отсюда слѣдуетъ, что вся суть реакціи, совершающейся на анодѣ, заключается въ умноженіи катионовъ или уменьшеніи анионовъ, тогда какъ на катодѣ, наоборотъ, происходитъ уменьшеніе катионовъ или умноженіе анионовъ. Чтобы комплексъ проводниковъ перваго и втораго классовъ функционировать въ качествѣ гальваническаго элемента, на каждомъ изъ электродовъ его должна быть возможна одна изъ этихъ реакцій. Такимъ образомъ въ общемъ возможны четыре типа гальваническихъ элементовъ:

анодъ

образование катионовъ
образование катионовъ
поглощеніе анионовъ
поглощеніе анионовъ

катодъ

образование анионовъ
поглощеніе катионовъ
образование анионовъ
поглощеніе катионовъ.

Образованію или поглощенію іоновъ равнозначно увеличеніе или уменьшеніе зарядовъ каличныхъ іоновъ (стр. 300).

Примѣромъ могутъ служить слѣдующіе четыре типа элемента:

- 1) цинкъ въ сѣрнокисломъ цинкѣ, бромъ въ бромистомъ водородѣ;
- 2) цинкъ въ сѣрнокисломъ цинкѣ, мѣдь въ мѣдномъ купоросѣ;
- 3) іодъ въ іодистомъ водородѣ, бромъ въ бромистомъ водородѣ;
- 4) іодъ въ іодистомъ водородѣ, мѣдь въ мѣдномъ купоросѣ.

Если разсматривать эти реакціи съ химической точки зрѣнія, то процессы, совершающіеся съ взятыми веществами на анодѣ, можно назвать окислительными въ широкомъ смыслѣ этого слова, тогда какъ на катодѣ дѣйствующія въ элементѣ вещества подвергаются восстановленію. Но если въ обычныхъ химическихъ процессахъ окисленіе и восстановленіе пространственно нераздѣльны другъ отъ друга, такъ какъ окисляющее и окисляемое должны находиться въ непосредственномъ соприкосновеніи, въ гальваническомъ элементѣ оба эти процесса протекаютъ въ различныхъ точкахъ.

Это раздѣленіе существенно необходимо, такъ какъ въ противномъ случаѣ невозможно было бы уловить связь между химической и электрической энергіей. Благодаря раздѣльному образованію и поглощенію іоновъ на электродахъ мы заставляемъ электричество совершать свой путь въ видѣ тока въ цѣпи проводниковъ.

Такимъ образомъ мы приходимъ къ слѣдующему, чисто химическому выводу. Всякое вещество, способное къ образованію положительныхъ или поглощенію отрицательныхъ іоновъ, можетъ быть названо восстановителемъ въ широкомъ смыслѣ слова; наоборотъ, окисляющее вещество всегда стремится производить отрицательные іоны или уничтожать положительные. Достаточно взглянуть на приведенные выше примѣры, чтобы убѣдиться въ справедливости этого опредѣленія. Отсюда видно также, что то, что до сихъ поръ обозначалось довольно неопредѣленнымъ выраженіемъ „окисленіе и восстановленіе“ въ широкомъ смыслѣ этихъ словъ, получаетъ теперь точное и строгое опредѣленіе.

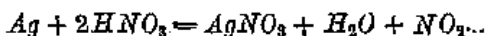
Всѣ эти отношенія весьма ясно обнаруживаются въ приведенныхъ выше простѣйшихъ примѣрахъ; нѣсколько сложнее обстоитъ дѣло въ болѣе сложныхъ окислительныхъ и восстановительныхъ процессахъ; тѣмъ не менѣе всегда можно безъ особаго труда провести въ нихъ указанную точку зрѣнія. Особенною простотой отличаются явленія въ томъ случаѣ, когда въ элементѣ происходитъ увеличеніе или уменьшеніе электрическихъ зарядовъ іоновъ. Катионъ дѣйствуетъ въ качествѣ восстановителя, если атомность его повышается; наоборотъ

онъ оказывается окислителемъ, если въ немъ число электрическихъ зарядовъ убываетъ. Обратное наблюдается въ анионѣ.

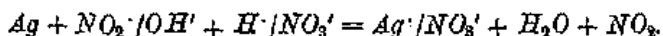
Примѣромъ перваго случая могутъ служить желѣзо и слово, а также другіе металлы, способные образовать катионы различной атомности. Желѣзо, переходя изъ закисныхъ іоновъ въ окисные, дѣйствуетъ на другія вещества возстаковляющимъ образомъ; при обратномъ переходѣ изъ окиснаго состоянія въ закисное оно дѣйствуетъ какъ окислитель. Наоборотъ, когда трехатомный желѣзосинеродистый анионъ увеличиваетъ свой зарядъ, переходя въ четырехатомный желѣзистосинеродистый анионъ, онъ долженъ дѣйствовать на другія вещества какъ окислитель.

Къ этому простѣйшему случаю увеличенія или уменьшенія іонныхъ зарядовъ можно свести и другіе, болѣе сложные окислительные и возстановительные процессы. Выражаясь схематически, мы можемъ написать окислитель (съ присовокупленіемъ, въ случаѣ надобности, элементовъ воды) какъ соединеніе, содержащее гидроксилъ, и возстановитель какъ соединеніе, содержащее водородъ, и затѣмъ приписать полученнымъ такимъ образомъ іонамъ соответственное измѣненіе электрическаго заряда. Нѣсколько примѣровъ вполнѣ уяснить дѣло.

Азотная кислота дѣйствуетъ какъ сильный окислитель, переходя при этомъ въ NO_2 или въ NO . Окисленіе серебра, на примѣръ, дѣйствіемъ азотной кислоты обыкновенно изображается формулой:



Формула эта не даетъ возможности подгѣтвить существенной разницы въ дѣйствіи обѣихъ частицъ азотной кислоты, изъ которыхъ только одна дѣйствуетъ какъ окислитель. Пользуясь указанной выше схемой, мы можемъ написать весь процессъ въ такомъ видѣ:



Въ этой формулѣ катионы отмѣчены точками, анионы — штрихами, причѣмъ число тѣхъ и другихъ соответствуетъ атомности іоновъ; вмѣстѣ съ тѣмъ іоны отдѣлены другъ отъ друга косою чертой. Смыслъ этого уравненія, таковъ: когда азотная кислота дѣйствуетъ какъ окислитель, ее нужно разсматривать какъ гидроксильное соединеніе катиона NO_2 . Конечно, такое разложеніе происходитъ весьма въ небольшомъ количествѣ, тѣмъ не менѣе оно вполнѣ допустимо; при этомъ, очевидно, необходимо принять, что эти немногочисленные іоны, буде они потребляются какимъ-нибудь химическимъ процессомъ, снова образуются съ большой скоростью. Такимъ образомъ процессъ сводится къ тому, что іоны NO_2 теряютъ свой положительный зарядъ, передавая его серебру, и переходятъ въ нейтральные NO_2 ; вмѣстѣ съ тѣмъ гидроксилъ соединяется съ водороднымъ іономъ второй молекулы азотной кислоты, образуя недиссоціированную воду.

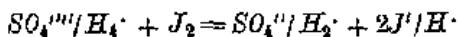
Такимъ же образомъ можно разсматривать процессъ окисленія, сопровождающійся образованіемъ NO . Присоединяя къ азотной кислотѣ элементы воды, мы можемъ написать реакцію въ этомъ случаѣ въ слѣдующемъ видѣ:



Здѣсь надо принять существованіе трехатомнаго катиона $NO \cdots$ и трехъ гидроксильныхъ. Раствореніе серебра объясняется тѣмъ, что три атома металлическаго серебра, получая три положительныхъ заряда, превращаются въ іоны; вмѣстѣ съ тѣмъ три гидроксила, соединяясь съ водородными іонами остальныхъ трехъ молекулъ азотной кислоты, образуютъ нейтральную воду, а анионы азотной кислоты даютъ съ серебряными іонами азотнокислосое серебро.

Примѣромъ возстановительнаго процесса можетъ служить дѣйствіе сѣрнистой кислоты на іодъ. Съ электрохимической точки зрѣнія процессъ этотъ объясняется слѣдующимъ образомъ. Сѣрнистая кислота, какъ возстаковитель, можетъ быть разсматриваема въ качествѣ водороднаго соединенія четырех-

атомнаго аніона $SO_4^{''''}$, приче́мъ для этого къ каждой частицѣ ея мы прибавляе́мъ элементы воды. Такимъ образомъ весь процессъ изобразится формулой:



Возстановленіе іода въ іодистый водородъ объясняется тѣмъ, что четырёхатомный аніонъ $SO_4^{''''}$ переходитъ въ двухатомный аніонъ сѣрной кислоты $SO_4^{''}$, а освобождающіеся электрическіе заряды идутъ на превращеніе двухъ атомовъ іода въ іоны.

Чтатель можетъ сказать, что хотя такое представленіе возможно, но оно не необходимо. Однако легко убѣдиться, что въ дѣйствительности оно выражаетъ сущность процессовъ гораздо лучше, чѣмъ всѣ принятыя прежнія формулы. Особенно ясно это видно на примѣрѣ кислородныхъ соединеній марганца. Если [марганцовую кислоту, какъ окислитель, мы напишемъ въ видѣ гидроксильнаго соединенія семи атомнаго марганца, $HMnO_4 + 3H_2O = Mn(HO)_7$, то легко получимъ слѣдующія отношенія.

Когда марганцовая кислота переходитъ въ марганцовистую, гидроксильное соединеніе шестиатомнаго марганца, она теряетъ одну положительную единицу электричества и, слѣдовательно, дѣйствуетъ какъ одинъ эквивалентъ окислителя.

При переходѣ въ перенасы марганца (марганецъ четырехатомный) она дѣйствуетъ какъ три окислительныхъ эквивалента.

Наконецъ при переходѣ въ соли закиса марганца, гдѣ марганецъ двухатомецъ, марганцовая кислота дѣйствуетъ какъ пять эквивалентовъ окислителя.

Это представленіе во всякомъ случаѣ гораздо проще, чѣмъ обычное изображеніе окислительнаго дѣйствія кислородныхъ соединеній марганца. Оно сразу показываетъ намъ, что при окисленіи двухатомнаго желѣза въ трехатомное—обычная реакція аналитической химіи—одна молекула марганцевокислой соли способна окислить [пять закисныхъ іоновъ желѣза, ибо для перехода каждаго двухатомнаго іона въ трехатомный требуется одивъ эквивалентъ окислителя, одна единица электрическаго заряда.

Но, быть-можетъ, можно подвергнуть сомнѣнію самое существованіе многоатомныхъ анионъ, на существованіи которыхъ мы строили всѣ наши соображенія. Но здѣсь мы можемъ стать на чисто формальную точку зрѣнія и разсматривать эти іоны просто-на-просто какъ удобное для вычисленія вспомогательное средство. Въ такомъ случаѣ допущеніе подобныхъ іоновъ оправдывается уже ихъ целесообразностью, но можно видѣти еще и далѣе и привести нѣсколько, правда весьма немногочисленныхъ, доводовъ въ пользу дѣйствительнаго существованія этихъ іоновъ¹⁾. Прежде всего замѣтимъ, что какъ принципиально совершенно невозможно окончательно удалить весь газъ, заключающійся въ данномъ объемѣ, точно такъ же пришлось бы затратить безконечно много работы, чтобы выдѣлѣти изъ какаго-нибудь раствора заключающееся въ немъ вещество. Отсюда можно заключить, что небольшіе слѣды веществъ, способныхъ образоваться въ данныхъ условіяхъ, стремятся возникнуть съ непреодолимой силой. Поэтому всѣ вещества, могущія существовать въ данныхъ условіяхъ, должно разсматривать какъ существующія. Этимъ, конечно, еще ничего не сказано о количествѣ этихъ веществъ, да и при ограниченной точности нашихъ аналитическихъ методовъ вопросъ этотъ въ большинствѣ случаевъ слѣдуетъ оставить въ сторонѣ. Но всякое усовершенствованіе этихъ методовъ приноситъ намъ все новое и новое подтвержденіе указаннаго правила; достаточно напомнить тщетныя усилія различныхъ изслѣдователей получить пространство, лишенное кислорода; попытки эти обнаруживали лишь то, что приращеніе болѣе чувствительнаго реактива отрывало въ воздухѣ тамъ, гдѣ прежній реактивъ вовсе не находилъ его, и подобному отношенію не предвидится предѣла.

Итакъ, всѣ окислительныя и возстановительныя процессы могутъ быть сведены къ измѣненію электрическихъ зарядовъ іоновъ. Обратное мы должны заключить, что всѣ окисляющіе и возстановляющіе агенты, разъ они предохранены отъ непосредственнаго взаимодѣйствія, могутъ быть применены для гальваническаго элемента. Стоитъ только снабдить ихъ электродами, и мы получимъ электрическій токъ. Опытъ подтверждаетъ этотъ выводъ. Уже Деви въ своихъ первыхъ электрохимическихъ опытахъ (1801) устраивалъ подобные эле-

¹⁾ При нитрованіи ароматическихъ соединеній азотная кислота дѣйствуетъ такъ, какъ если бы она распадалась на іоны NO_2^+/OH^- .

менты и изучалъ ихъ дѣйствіе; въ послѣдствіи было построено и изучено много другихъ такихъ же элементовъ.

Мы можемъ далѣе заключить, что всякій химическій процессъ, въ которомъ одно вещество окисляется за счетъ другого, можетъ дать гальваническій токъ, слѣдовательно, долженъ обладать электродвижущей силой. Сообразно законамъ, наложеннымъ на стр. 328, электродвижущая сила подобнаго элемента опредѣляется не тепловымъ эффектомъ происходящаго въ немъ химическаго процесса, но работоспособностью послѣдняго, т.-е. количествомъ работы, которую способенъ произвести процессъ. Работа эта можетъ быть и больше, и меньше тепловаго эффекта реакціи. Такимъ образомъ электродвижущая сила можетъ служить мѣрой свободной энергіи процесса, и въ этомъ лежитъ все значеніе измѣренія электродвижущихъ силъ.

Въ заключеніе мы можемъ спросить, нельзя ли и изъ другихъ химическихъ процессовъ получить гальваническій токъ, чтобы воспользоваться этимъ для опредѣленія свободной энергіи. На этотъ вопросъ мы должны отвѣтить утвердительно; гальваническій токъ получить всегда возможно, когда въ реакціи участвуютъ электролиты. Конечно, нѣтъ никакой нужды, чтобы рѣшительно всѣ вещества были электролитами въ обычномъ смыслѣ этого слова, достаточно если нѣкоторыя изъ нихъ будутъ электролитами. Чтобы подробно разобратъ въ этихъ вопросахъ, необходимо познакомиться еще съ нѣкоторыми явленіями, къ изученію которыхъ мы теперь и перейдемъ.

ГЛАВА ВОСЬМАЯ.

Концентраціонные элементы.

Если построить пару элементовъ изъ цинка, раствора хлористаго цинка, хлористой ртути и металлической ртути и включить ихъ въ цѣпь въ противоположныхъ другъ-другу направленіяхъ, то вся система будетъ симметрична, и тока мы не получимъ. Но если, не измѣняя расположенія системы, мы разведемъ въ одномъ изъ элементовъ растворъ хлористаго цинка водой, въ цѣпи тотчасъ появится напряженіе, — ясное доказательство того, что система не находится болѣе въ равновѣсіи. Появленіе тока въ нашей системѣ сопровождается тѣмъ, что въ элементѣ съ болѣе разведеннымъ растворомъ металлическій цинкъ начинаетъ растворяться и, дѣйствуя на хлористую ртуть, превращается въ хлористый цинкъ, тогда какъ въ другомъ элементѣ осѣдаетъ металлическій цинкъ и за его счетъ образуется каломель. Такимъ образомъ все дѣло сводится къ тому, что концентрація хлористаго цинка въ болѣе разведенномъ растворѣ повышается, а въ другомъ элементѣ концентрація понижается. Система придетъ въ равновѣсіе только тогда, когда оба раствора хлористаго цинка достигнутъ одинаковой концентраціи.

Источникъ электрической энергіи подобнаго сложнаго элемента, очевидно, заключается въ разницѣ концентрацій взятыхъ растворовъ хлористаго цинка. Ясно, что какимъ бы путемъ мы ни произвели уравненія концентрацій, мы получимъ всегда одно и то же количество энергіи, именно какъ-разъ столько, сколько можно получить энергіи изъ нашего гальваническаго элемента.

Мы можемъ, напримѣръ, произвести уравненіе концентрацій слѣдующимъ образомъ. Упругости паровъ обоихъ растворовъ, какъ извѣстно, различны; перегоняя водяной паръ изъ разведеннаго раствора въ болѣе концентрированный, можно воспользоваться разницей давленія пара растворовъ и произвести извѣстную работу. Работу эту легко вычислить. Если опредѣлить, какое количество работы совершается при переходѣ изъ разведеннаго въ концентрированный растворъ того избытка воды, который соответствуетъ одной граммъ-молекулѣ хлористаго цинка (при этомъ предполагается, что обѣ жидкости ваяты

въ большомъ количествѣ и потому происходящее измѣненіе концентраціи въ нихъ неощутимо), и раздѣлить полученное число на количество электричества $2F$, переносъ котораго въ элементѣ приводитъ къ тѣмъ же результатамъ, то въ частномъ получится величина электродвижущей силы элемента. Гельмгольцъ (1832) показалъ, что въ этомъ случаѣ опытъ и вычисленіе вполне согласуются между собою. *

Вычисленія значительно упростятся, если воспользоваться понятіемъ объ осмотическомъ давленіи (Nernst, 1889). При переносѣ количества электричества $2F$ въ нашемъ двойномъ элементѣ, какъ мы видѣли, одна молекула хлористаго цинка переходитъ изъ болѣе концентрированнаго раствора въ менѣе концентрированный. Осмотическая работа этого процесса, очевидно, равна той работѣ, которую можетъ совершить соответственное количество газа, переходя при постоянной температурѣ (это условіе здѣсь всюду предполагается) отъ болѣе высокаго давленія къ болѣе низкому. Обозначимъ осмотическое давленіе обоихъ цинковыхъ растворовъ черезъ p_1 и p_2 , а общее число молекулъ, образующихся изъ одной молекулы хлористаго цинка при электролитической диссоціаціи, черезъ i , въ такомъ случаѣ работа нашего процесса выразится черезъ $iRT \ln (p_1 / p_2)$. Такъ какъ при этомъ процессѣ въ нашемъ двойномъ элементѣ возникаетъ $2F$ единица электричества, то для электродвижущей силы π подобнаго концентраціоннаго элемента мы получаемъ величину:

$$\pi = \frac{iRT}{2F} \cdot \ln \frac{p_1}{p_2}$$

Для разведеннаго раствора хлористаго цинка $i=3$, такъ какъ $ZnCl_2$ распадается на три іона.

Ту же формулу можно получить, если разсматривать упругости паровъ взятыхъ растворовъ. Такъ оно и должно быть, въ чемъ читатель легко убѣдится, припомнивъ соотношенія между упругостью пара и осмотическимъ давленіемъ (стр. 148). Подробный выводъ формулы для этого случая предоставляемъ сдѣлать самому читателю.

Приведенную формулу, очевидно, можно обобщить, замѣнивъ въ знаменателѣ число 2 общимъ множителемъ n . Формула наша заключаетъ только концентраціи обоихъ растворовъ и годится для всѣхъ случаевъ, когда два подобныхъ элемента включены вмѣстѣ въ одну цѣпь въ обратномъ направленіи.

Очевидно, что въ такомъ элементѣ цинкъ можно замѣнить какимъ-нибудь другимъ металломъ, пользуясь имъ какъ электродомъ, а растворомъ его соли—какъ электролитической жидкостью; точно такъ же растворъ хлористой ртути можно замѣнить другими трудно растворимыми солями ртути; наконецъ, вмѣсто ртути и ея соли можно взять какой-нибудь другой металлъ и трудно растворимую соль его,—и тѣмъ не менѣе основной характеръ описанныхъ явленій нисколько не измѣнится. Въ самомъ дѣлѣ, константы R и F не зависятъ отъ природы взятыхъ веществъ, а потому электродвижущая сила концентраціонныхъ элементовъ не должна зависеть отъ характера веществъ; при одинаковыхъ n и i электродвижущіи силы такихъ элементовъ одинаковы, а при различныхъ n и i они найдутся въ простомъ рациональномъ отношеніи другъ къ другу.

Всѣ эти выводы (Ostwald, 1892) оказались вполне согласными съ опытомъ (Göodwin, 1893).

Переходя къ количественному вычисленію приведенной формулы, замѣтимъ прежде всего слѣдующее: константа R въ абсолютныхъ единицахъ равна $8,31 \times 10^7$; $F=96540$ кулонамъ. Для перехода отъ натуральныхъ логарифмовъ къ десятичнымъ введемъ въ знаменатель нашей формулы множитель 0,4343. Наконецъ, если мы замѣтимъ, что 1 вольтъ \times 1 кулонъ $=10^7$ эрговъ, то для множителя, стоящаго передъ нашей формулой, мы получимъ величину: $\frac{8,31 T}{0,4343 \times 96540} = 0,0001982 T$. Эту дробь можно округлить въ 0,0002 T , причемъ ошибка не превосходитъ одного процента. Для комнатной температуры въ $18^\circ C$, т. е. въ $2910 A$, получаемъ

$$\pi = 0,0570 \frac{i}{n} \cdot \log \frac{p_1}{p_2} \text{ вольтъ.}$$

Въ приведенномъ выше элементѣ съ хлористымъ цинкомъ для разведенныхъ растворовъ $i=3$ а $n=2$. Если мы допустимъ, что концентрація обонхъ растворовъ относится, какъ 1:10, и замѣтимъ, что логарифмъ 10 равенъ единицѣ, то такой элементъ будетъ имѣть напряженіе 0,075 *V*. Мы видимъ, что даже огромныя разницы концентрацій даютъ сравнительно небольшое напряженіе. Это происходитъ отъ того, что послѣднее возрастаетъ пропорціонально логарифму отношенія осмотическихъ давленій или концентрацій. Слѣдовательно, возрастаетъ очень медленно сравнительно съ самимъ отношеніемъ.

Можно предположить, что вмѣсто описанной выше сложной системы изъ двухъ элементовъ можно устроить болѣе простую, вставивъ два цинковыхъ электрода въ растворы цинковой соли различной концентраціи. Такіе простѣйшіе концентраціонные элементы дѣйствительно имѣютъ напряженіе того же характера, какъ и описанные выше; но напряженіе это всегда меньше. Это зависитъ отъ того, что здѣсь при прохожденіи тока происходитъ не вполне измѣненіе концентраціи, соответствующее закону Фарадея, какъ это мы принимали при выводѣ нашей формулы. Здѣсь измѣненіе концентраціи меньше, такъ какъ въ расчетъ приходится принимать скорость передвиженія ионовъ (стр. 291). Такимъ образомъ при переносѣ nF единицъ электричества въ подобномъ элементѣ концентрація измѣняется не на одну молекулу, а на $v/(u+v)$ долю ея, гдѣ u разумѣется скорость передвиженія катиона, а v —аниона. Очевидно, что въ томъ же отношеніи убываетъ и работа нашего элемента, а слѣдовательно и электродвижущая сила, поэтому для напряженія такого простѣйшаго концентраціоннаго элемента мы получаемъ формулу:

$$\pi = -\frac{v}{u+v} \cdot \frac{i}{n} \cdot 0,0002 T \log \frac{p_1}{p_2}$$

Но развитый нами взглядъ можно примѣнить не только къ выравниванію концентрацій различныхъ соляныхъ растворовъ, но и къ измѣненію всѣхъ вообще концентрацій веществъ, образующихъ гальваническій элементъ. Вычисляя указаннымъ путемъ осмотическую работу, совершающуюся въ элементѣ, мы приходимъ къ общей теоріи гальваническаго элемента. Для рѣшенія этой задачи необходимо рассмотреть осмотическую работу электролитическаго растворенія металловъ (van't Hoff, 1885, Nernst, 1889). Твердое вещество по отношенію къ жидкости играетъ ту же роль, какъ вещество летучее въ отношеніи пространства, наполненнаго паромъ. Смотри по концентраціи раствора, оно либо переходитъ въ растворъ, либо выдѣляется изъ раствора въ твердомъ состояніи. Оба эти процесса совершаются до тѣхъ поръ, пока растворъ не достигнетъ опредѣленной концентраціи,—концентраціи насыщенія.

Если съ самаго начала взятый растворъ не находится въ состояніи равновѣсія, то приведеніе его къ этому состоянію должно произвести нѣкоторую работу. Если растворъ не насыщенъ, то работа получается при раствореніи въ немъ твердаго вещества. Наоборотъ, если растворъ пересыщенъ, работу можно получить при пониженіи концентраціи раствора, т.-е. при выдѣленіи изъ него твердаго вещества.

Работу эту легко вычислить, стоитъ только предположить, что мы имѣемъ дѣло съ летучимъ веществомъ, пары котораго подчиняются газовымъ законамъ. Если p_0 —упругость насыщеннаго пара, а p —начальная упругость его, то, переходя при постоянной температурѣ T отъ давленія p_0 къ давленію p , каждая молекула пара производитъ работу $RT \ln (p_0/p)$.

Совершенно та же формула примѣнима и къ растворамъ, если только подѣ p разумѣть осмотическое давленіе. Замѣтимъ, что формула эта вовсе не требуетъ, чтобы составъ пара былъ такой же, какъ и составъ другой фазы. Твердое вещество, образующее газообразные продукты разложенія, слѣдуетъ вполне строго тѣмъ же законамъ, и для примѣненія формулы требуется только, чтобы процессъ былъ обратимъ. Замѣчаніе это относится и къ растворамъ: намъ нѣтъ никакой нужды знать, что дѣлается съ твердымъ веществомъ при переходѣ его въ растворъ; достаточно, если его можно получить изъ раствора обратно въ твердомъ видѣ.

Переходя къ разсмотрѣнію металловъ, образующихъ іоны, мы видимъ, что іоны цинка въ растворѣ цинковой соли, несомнѣнно, рѣзко отличны отъ раствора металлическаго цинка, но они возникаютъ изъ металлическаго цинка и могутъ быть обратно переведены въ него, поэтому образованіе этихъ іоновъ изъ металлическаго состоянія должно давать ту же работу, какъ и образованіе обыкновеннаго раствора. Точно такъ же раствореніе соли (если принимать въ расчетъ увеличеніе количества молекулъ) подчиняется вполнѣ приведеннымъ выше законамъ, хотя при этомъ соль переходитъ въ дѣло совсѣмъ иное, — въ іоны.

При переходѣ металла въ состояніе іоновъ мы встрѣчаемся еще со слѣдующей особенностью. Изъ явленій электролитической проводимости намъ извѣстно, что съ іонами происходитъ движеніе электричества и что вообще іоны связаны съ электрическими зарядами. Если отнять отъ нихъ электрическій зарядъ, они теряютъ іонный характеръ и переходятъ въ индифферентныя или нейтральныя вещества. При раствореніи соли, что также связано съ образованіемъ іоновъ, не замѣчается никакихъ внѣшнихъ признаковъ электрическихъ явленій, такъ какъ противоположныя іоны всегда образуются въ одинаковыхъ количествахъ и, слѣдовательно, электрическія массы противоположныхъ знаковъ возникаютъ также въ одинаковыхъ количествахъ. Въ этихъ условіяхъ внѣшнее проявленіе электрическихъ явленій невозможно; если же въ состояніе іоновъ переходитъ металлъ, то при этомъ образуются одни только катионы, т.-е. іоны, заряженные положительнымъ электричествомъ; для того, чтобы это было возможно, необходимо, чтобы былъ извнѣ притокъ положительнаго или отливъ отрицательнаго электричества.

Въ силу этого факта явленія растворенія металловъ обладаютъ особымъ преимуществомъ и пригодностью для возбужденія электрическихъ движеній; такъ какъ образованіе іоновъ неизмѣнно сопровождается переносомъ электричества, то благодаря этому удается связать между собою электрическіе и химическіе процессы и получить машину для превращенія химической энергіи въ электрическую и обратно.

Если разсматривать съ этой точки зрѣнія элементъ Даниэля, то мы должны будемъ приписать цинку извѣстную упругость растворенія (*Losungsdruck*), соответствующую его стремленію къ образованію іоновъ. Если это давленіе больше осмотическаго давленія цинковыхъ іоновъ въ растворѣ, то переходомъ металла въ растворъ можно воспользоваться для совершенія внѣшней работы. Но такъ какъ этотъ переходъ непосредственно связанъ съ одновременнымъ движеніемъ электричества, то эту работу можно получить цѣликомъ въ формѣ электрической энергіи.

Чтобы это было возможно, внутри проводниковъ не должно происходить накопленія электричества. Поэтому какой-нибудь другой процессъ долженъ удалять изъ жидкости какъ-разъ столько положительнаго электричества, сколько поступаетъ его въ жидкость при образованіи цинковыхъ іоновъ. Въ элементѣ Даниэля это достигается тѣмъ, что одновременно съ раствореніемъ цинка происходитъ выдѣленіе изъ раствора мѣдныхъ іоновъ, которые уносятъ съ собою соответственное количество электричества. Такъ какъ оба эти явленія совершаются въ двухъ различныхъ пунктахъ: одно на цинковомъ, другое на мѣдномъ электродахъ, то самый процессъ можетъ начаться только тогда, когда оба полюса соединены между собою проводникомъ, который даетъ возможность движенія электричества.

Удаленіе мѣдныхъ іоновъ изъ раствора, очевидно, точно такъ же происходитъ не безъ внѣшней работы, положительной или отрицательной, которая можетъ быть вычислена точно такимъ же способомъ, какъ и для цинка, нужно только помнить, что ее нужно брать съ противоположнымъ знакомъ, такъ какъ съ поступленіемъ въ растворъ цинковыхъ іоновъ происходитъ выдѣленіе мѣдныхъ. Такимъ образомъ электродвижущая сила, наблюдаемая въ элементѣ, является разностью работъ, совершающихся на электродахъ. Обозначимъ упру-

гость растворенія цинка и мѣди черезъ P_1 и P_2 , и осмотическое давленіе цинковыхъ и мѣдныхъ іоновъ въ растворахъ, въ которые опущены металлы, назовемъ черезъ p_1 и p_2 ; въ такомъ случаѣ общее количество работы, которое можетъ совершить элементъ при раствореніи одной молекулы цинка и осажденіи молекулы мѣди, выразится разностью $RT \ln (P_1/p_1) - RT \ln (P_2/p_2)$.

Осмотическое давленіе іоновъ въ обоихъ растворахъ легко вычислить, если извѣстны концентраціи ихъ и степень диссоціаціи. Что касается упругости растворенія металловъ, то пока еще неизвѣстно методовъ измѣренія его, и потому P_1 и P_2 , величины въ сущности вполне опредѣленныя, мы должны принимать пока за неизвѣстныя. Величины эти прежде всего зависятъ отъ природы металла, затѣмъ отъ температуры и, наконецъ, отъ природы растворителя. Мы собственно въ настоящую минуту интересуемся исключительно водными растворами; если же кромѣ того мы будемъ вести опытъ всегда при постоянной температурѣ, то величины P будутъ зависетьъ только отъ природы металла.

Чтобы измѣрить количественно работу электро-химическаго процесса, припомнимъ, что электрическая энергія выражается произведеніемъ изъ количества электричества на напряженіе. Количество электричества опредѣляется закономъ Фарадея и выражается черезъ n 96540 кулоновъ = nF , гдѣ n — атомность іона, образующагося изъ одной молекулы металла. Раздѣливъ величину работы на количество электричества, мы получимъ величину напряженія на электродѣ:

$$\pi = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p}$$

Всякій элементъ состоитъ изъ двухъ электродовъ, опущенныхъ въ соответственные растворы и расположенныхъ въ обратномъ порядкѣ, именно металлъ /электролитъ и электролитъ/ металлъ. Напряженіе элемента равняется такимъ образомъ разницѣ напряженій на обоихъ электродахъ. Кромѣ того слѣдуетъ принять во вниманіе еще напряженіе, образующееся въ мѣстахъ соприкосновенія обоихъ электролитовъ и обоихъ металловъ; поодише мы увидимъ, что первое изъ нихъ почти всегда очень мало, а второе, вѣроятно, равно нулю или близко къ нулю. Поэтому мы можемъ пока оставить оба эти явленія безъ вниманія.

Такимъ образомъ напряженіе элемента выражается формулой:

$$\pi = \pi_1 - \pi_2 = \frac{RT}{F} \left(\frac{1}{n_1} \ln \frac{P_1}{p_1} - \frac{1}{n_2} \ln \frac{P_2}{p_2} \right),$$

гдѣ индексы 1 и 2 относятся къ соответственнымъ электродамъ и окружающимъ ихъ растворамъ. Величина R/F уже вычислена нами ранѣе и найдена равной 0,000198 для случая, когда вмѣсто натуральныхъ логарифмовъ введены десятичные, поэтому предыдущее уравненіе можно написать въ видѣ:

$$\pi = 0,000198 T \left(\frac{1}{n_1} \log \frac{P_1}{p_1} - \frac{1}{n_2} \log \frac{P_2}{p_2} \right).$$

Когда $n_1 = n_2$, то выраженіе для π нѣсколько упростится, и тогда мы получимъ:

$$\pi = \frac{0,000198 T}{n} \log \frac{P_1}{P_2} \frac{p_2}{p_1} \dots$$

Для выраженія измѣненій напряженія, происходящихъ при измѣненіи величинъ p , мы не будемъ впредь пользоваться словами положительный и отрицательный. И до сихъ поръ еще нерѣдко называютъ цинкъ положительнымъ, а мѣдь отрицательнымъ металломъ, — названіе, сохранившееся отъ того времени, когда напряженіе, наблюдаемое въ элементахъ, ошибочно приурочивалось къ мѣсту соприкосновенія металловъ. Но въ элементѣ Даниэля цинкъ является какъ-разъ отрицательнымъ, если привести мѣдь къ напряженію нуль (соединивъ съ землей), а мѣдь оказывается положительной, если цинкъ привести къ нулю. Болѣе цѣлесообразнымъ оказывается способъ обозначенія электро-

довь, предложенный Фарадеемъ. Катодомъ называется электродъ, на которомъ выдѣляются изъ электролита катионы, а анодомъ—тотъ электродъ, на которомъ выдѣляются анионы. Определеніе это можно нѣсколько расширить, добавивъ, что на катодѣ на-ряду съ выдѣленіемъ катионовъ изъ электролита можетъ совершаться и образованіе анионовъ; точно такъ же мы назовемъ электродъ анодомъ, если на немъ вмѣсто выдѣленія изъ жидкости анионовъ (что бываетъ рѣдко) совершается образованіе катионовъ.

Анодный характеръ электрода повышается, если въ немъ увеличивается стремленіе анионовъ покидать жидкость или стремленіе катионовъ вступать въ растворъ. Точно такъ же электродъ повышаетъ свой катодный характеръ, если въ немъ повышается стремленіе катионовъ покидать жидкость или стремленіе анионовъ переходить въ растворъ. Напряженіе элемента тѣмъ больше, чѣмъ болѣе катоденъ его катодъ и чѣмъ болѣе аноденъ анодъ.

Если электродъ становится болѣе катоднымъ, то положительное напряженіе его растетъ, если сравнивать съ потенциаломъ жидкости; наоборотъ, отрицательное напряженіе жидкости повышается, а положительное понижается, если мы будемъ исходить отъ электрода. Обратное отношеніе замѣчается, когда электродъ становится болѣе аноднымъ.

Въ элементѣ Даниэля цинкъ служитъ анодомъ, а мѣдь катодомъ. Если увеличить концентрацію цинковыхъ іоновъ, то благодаря повышенію осмотическаго давленія раствора стремленіе цинка переходить въ іонное состояніе уменьшится. Въ силу этого цинковый анодъ сдѣлается менѣе аноднымъ и общее напряженіе элемента понизится. Наоборотъ, если увеличить концентрацію мѣдной соли на катодѣ, то стремленіе іоновъ выдѣляться на электродѣ въ нейтральномъ состояніи повысится. Катодъ сдѣлается болѣе катоднымъ, и общее напряженіе элемента возрастетъ. Явленіе это, очевидно, носитъ общій характеръ, и потому мы можемъ вообще сказать, что повышеніе концентраціи металлическихъ іоновъ въ электролитахъ (катионовъ) повышаетъ катодность металла или понижаетъ его анодность.

Если сравнить это определеніе съ формулой, выражающей напряженіе элемента, то мы увидимъ, что оно находится съ ней въ полномъ согласіи, нужно только помнить, что напряженіе анода должно быть взято съ отрицательнымъ знакомъ.

Формулы, выражающія величину отдѣльныхъ напряженій электродовъ, равно какъ и общаго напряженія элемента, приводятъ насъ къ цѣлому ряду весьма важныхъ выводовъ. Такъ какъ упругость растворенія металловъ пока неизвѣстна, то мы ограничимъ наши выводы только тѣми случаями, въ которыхъ упругости растворенія либо постоянны, либо взаимно уничтожаются.

Въ уравненіи, выражающемъ напряженіе электрода, $\pi = \frac{0,000198 T}{n} \log \frac{P}{p}$, анионъ не играетъ никакой роли. Отсюда мы заключаемъ, что напряженіе не зависитъ отъ аниона и имѣетъ одинаковую величину для всѣхъ солей даннаго металла при эквивалентной концентраціи растворовъ, если только диссоціація ихъ одинакова.

Опытъ вполне подтверждаетъ этотъ выводъ. Двадцать разныхъ солей ($\frac{1}{50}$ нормальнаго) талія дали въ элементѣ, вторая половина котораго состояла изъ ртути и каломели съ растворомъ хлористаго калия, слѣдующія напряженія (Neumann, 1894):

Кислоты.	Напряженіе.	Кислоты.	Напряженіе.
Гидратъ закиси	0,7040	Янтарная кислота	0,7040
фтористоводород. кислота	0,7050	винная кислота	0,7050
углекислота	0,7050	лимонная	0,7055
сѣрная кислота	0,7050	фумаровая	0,7040
азотная	0,7055	малеиновая	0,7080

муравьиная	0,7045	итаконсовая	0,7050
уксусная	0,7055	цитраконовая	0,7050
масляная	0,7046	бензойная	0,7050
однохлоруксусная	0,7050	салициловая	0,7055
пропионовая	0,7045	фталевая	0,7055
малоновая	0,7050		

Точно такъ же оказалось, что элементъ Даниэля не измѣняетъ своего напряженія, если вмѣсто раствора сѣрнокислой соли взять эквивалентные растворы съ какимъ-нибудь другимъ аніономъ. Вмѣстѣ съ тѣмъ на элементѣ Даниэля подтверждать приведенный выше выводъ касательно того, что разведеніе раствора на анодѣ увеличиваетъ напряженіе, а на катодѣ понижаетъ его. Если увеличить или уменьшить концентрацію обоихъ растворовъ, то напряженіе [не измѣняется. Это зависитъ отъ того, что оба металла двухатомны, и потому въ формулѣ надо положить $n_1=n_2$.

Измѣненіемъ концентраціи можно измѣнить напряженіе элемента, но не сильно. Если взять десятинормальный растворъ, какъ самый концентрированный, а $\frac{1}{1000}$ нормального какъ наиболѣе разведенный, какіе только можно получить, то, пользуясь двухатомными металлами, напримѣръ, цинкомъ и мѣдью, можно достигнуть измѣненія напряженія не болѣе какъ 0,12V. Но наряду съ этимъ имѣются другіе болѣе дѣйствительные способы понижать концентрацію катионовъ до ничтожной величины. Наиболѣе важный изъ нихъ—примѣненіе трудно растворимыхъ солей и примѣненіе такихъ электролитовъ, въ которыхъ металлы образуютъ комплексныя соединенія.

Выше мы уже познакомились съ практическимъ примѣненіемъ перваго изъ этихъ способовъ, именно съ электродомъ ртути—каломель. Если заболтать металлическую ртуть съ хлористой ея солью и прибавить въ качествѣ электролита растворъ какой-нибудь хлористой соли, то получается электродъ, который относится такъ же, какъ металлъ опущенный въ растворъ своей соли, т. е. не поляризуется (при слабомъ токъ). Если пропускать положительный токъ изъ ртути въ жидкость, образуется новое количество каломели; при обратномъ токъ количество каломели убываетъ и за ея счетъ образуется металлическая ртуть; при этомъ какъ въ томъ, такъ и въ другомъ случаѣ напряженіе не измѣняется. Въ первомъ случаѣ іоны хлора удаляются изъ раствора, во второмъ—они переходятъ въ растворъ и вся система дѣйствуетъ такъ, какъ если бы въ ней былъ электродъ изъ металлическаго хлора, способный поглощать и производить хлорные іоны. Мало того,—концентрація хлорныхъ іоновъ въ растворѣ и здѣсь также проявляетъ свое дѣйствіе: при увеличеніи ихъ концентраціи электродъ дѣлается болѣе аноднымъ, въ противномъ случаѣ анодность понижается.

Это можно было заранѣе предвидѣть, если только принять во вниманіе, что въ сущности всѣ вещества безъ исключенія растворимы въ большей или меньшей степени. Каломель переходитъ въ растворъ, пока не будетъ достигнуто произведеніе ея растворимости, и напряженіе элемента зависитъ отъ установившейся при этомъ концентраціи ртутныхъ іоновъ. Такъ какъ увеличеніе хлористыхъ іоновъ, согласно закону дѣйствія массъ, должно уменьшить количество ртутныхъ іоновъ, то электродъ становится менѣе катоднымъ, т. е. болѣе аноднымъ.

Количественно вліяніе это будетъ такое же, какъ если бы электродъ образовалъ одноатомный отрицательный хлоръ. Если принять ртуть одноатомной ¹⁾, то для растворенной каломели мы можемъ написать уравненіе: $a \cdot b = \text{конст.}$, гдѣ a —концентрація хлора, а b —ртути въ видѣ іона. Но при томъ и осмотическія давленія обоихъ іоновъ обратно пропорциональны, поэтому, если обозначимъ ихъ черезъ p и p' , то получимъ $\log p = -\log p' +$

¹⁾ Въ послѣднее время были сдѣланы указанія на то, что ртутные іоны въ соляхъ зависятъ надо разсматривать какъ двухатомные двойные іоны Hg_2^{+} . Для насъ это безразлично, такъ какъ атомность катиона не входитъ въ окончательную формулу.

+ c , гдѣ c —константа. Вставивъ эту величину въ выраженіе для потенціала для электрода, получаемъ $\pi = \frac{0,000198 T}{n} \log P_1 P_2'$, такъ что осмотическое давленіе хлора оказываетъ на напряженіе такое же вліяніе, какъ и ртуть, но только въ обратномъ смыслѣ.

Элементы съ трудно растворимыми солями позволяютъ намъ воспользоваться реакціями осажденія для полученія электрическаго тока и вмѣстѣ съ тѣмъ для опредѣленія свободной энергіи этихъ химическихъ процессовъ. Представимъ себѣ элементъ изъ серебра въ растворѣ азотнокислой соли его и изъ серебра же съ хлористымъ серебромъ въ растворѣ хлористаго калия; чтобы помѣшать непосредственному взаимодействию растворовъ, между ними помѣщаемъ растворъ азотнокислаго калия. Такой элементъ даетъ напряженіе 0,51V, причеиъ анодъ находится на сторонѣ хлористаго серебра. Если замкнуть токъ, то на анодѣ серебро переходитъ въ хлористое серебро, а на катодѣ происходитъ осажденіе металлическаго серебра. Одновременно съ этимъ калий движется по направлению катода, а азотнокислый іонъ—въ противоположную сторону; а посрединѣ образуется азотнокислый калий. Въ результатъ количество серебра, образовавшаго хлористую соль, съ одной стороны, какъ-разъ равно количеству осажденнаго серебра на другомъ электродѣ, такъ что въ концѣ-концовъ происходитъ только уменьшеніе азотнокислаго серебра и хлористаго калия и образованіе за ихъ счетъ хлористаго серебра и азотнокислаго калия, т. е. дѣло происходитъ такъ, какъ если бы азотнокислое серебро и хлористый калий непосредственно соприкасались другъ съ другомъ.

Съ этой точки зрѣнія можно разсматривать каждую реакцію осажденія, и возможность примѣненія ея для гальваническаго элемента зависитъ только отъ того, можно ли металлъ, образующій нерастворимую соль, примѣнить въ качествѣ электрода ¹⁾.

Описанный выше элементъ съ электродвижущей силой 0,51V позволяетъ намъ сдѣлать одно очень важное заключеніе. Въ сущности вся эта система представляетъ простой концентраціонный элементъ съ однимъ и тѣмъ же металломъ на электродахъ, поэтому въ общемъ уравненіи надо принять $P_1 = P_2$; кроме того $n=1$.

Такимъ образомъ уравненіе принимаетъ видъ $0,51 = 0,000198 T \log \frac{P_1}{P_2}$, гдѣ неизвѣстно только P_2 , такъ какъ растворъ азотнокислаго серебра былъ взятъ $\frac{1}{10}$ нормальнымъ. Если осмотическое давленіе P_1 положимъ равнымъ 0,1 (въ какихъ единицахъ—безразлично, такъ какъ въ формулу входитъ только отношеніе обоихъ давленій) и замѣтимъ, что $0,000198 T = 0,0576$, то $\log P_2 = -9,85$, а $P_2 = 1,4 \times 10^{-10}$. Такова растворимость хлористаго серебра во взятомъ нормальномъ растворѣ хлористаго калия. Чтобы отсюда найти растворимость l хлористаго серебра въ чистой водѣ, воспользуемся закономъ постоянства произведенія концентрацій іоновъ: $l^2 = 1 \times 1,4 \times 10^{-10}$, откуда $l = 1,2 \times 10^{-5}$. Раньше съ помощью электропроводности (стр. 307) мы нашли, что растворимость хлористаго серебра равна $1,17 \times 10^{-5}$ граммъ-молекулъ въ литрѣ.

Этимъ путемъ удастся опредѣлять вообще растворимость трудно растворимыхъ солей. Такъ какъ электродвижущая сила измѣняется пропорціонально логарифму разведенія, то описанный методъ даетъ возможность измѣрять растворимость съ большей точностью, чѣмъ какой бы то ни было другой методъ, и применимъ въ наименѣе растворимыхъ соляхъ; можно даже сказать, что для этого метода нѣтъ наименьшей границы растворимости. Во всѣхъ случаяхъ получается вѣчная величина электродвижущей силы (Goodwin, 1894) и это служитъ доказательствомъ въ пользу того, что въ действительности нѣтъ нерастворимыхъ солей. Если бы можно было найти нерастворимую соль, то мы получили бы безконечно большую электродвижущую силу, что легко видѣть изъ формулы, положивъ $P_2 = 0$.

Второй путь для пониженія концентраціи металлическаго іона въ электролитѣ заключается въ примѣненіи такихъ реактивовъ, съ помощью которыхъ металлические іоны переводятся въ комплексное соединеніе.

1) Съ помощью особаго приспособленія удастся освободиться отъ этого ограниченія, примѣняя электроды „третьяго рода“ (Luhter, 1898).

Такъ какъ осмотическое давленіе, препятствующее растворенію металла и переходу его въ іонное состояніе, зависитъ только отъ концентраціи іоновъ этого металла и вовсе не зависитъ отъ другихъ соединений, находящихся въ растворѣ, то растворы, содержащіе значительное количество какого-нибудь металла, могутъ въ то же время давать напряженіе, соответствующее очень малой концентраціи іоновъ.

Особенно отчетливо обнаруживаются эти явленія въ элементахъ, содержащихъ въ качествѣ электролита ціанистый калий. Многіе тяжелые металлы образуютъ съ ціанистымъ калиемъ сложный комплексъ, въ которомъ тяжелый металлъ входитъ въ составъ аніона. Примѣромъ могутъ служить желѣзо- и желѣзистосинеродистый калий и сложныя соединенія ціанистаго калия съ серебромъ, золотомъ и платиной и т. д. Ислѣдуя скорость движенія іоновъ въ этихъ электролитахъ, удалось показать, что во всѣхъ этихъ соединеніяхъ при электролизѣ тяжелый металлъ передвигается не къ катоду, а къ аноду, и, слѣдовательно, входитъ въ составъ аніона. То же самое можно сказать о комплексныхъ амміачныхъ соединеніяхъ кобальта, платины, мѣди и серебра. Въ этихъ соединеніяхъ металлъ движется въ направленіи катода, такъ какъ онъ составляетъ часть сложнаго катиона; тѣмъ не менѣе комплексный характеръ его легко узнается изъ того, что въ этихъ соединеніяхъ металлъ не даетъ обычныхъ реакцій, отвѣчающихъ металлическому іону.

Довольно хорошимъ средствомъ для распознаванія комплексныхъ соединеній служатъ явленія аномальной растворимости трудно растворимыхъ солей подѣ влияніемъ того или другого реактива. Если хлористое серебро растворяется въ амміакѣ, то это происходитъ отъ того, что въ образующемся растворѣ одинъ изъ іоновъ хлористаго серебра исчезаетъ. Такъ какъ хлоръ исчезнуть не можетъ, то очевидно, что измѣненію подвергается серебро; ученіе о равновѣсіи показываетъ, что въ амміачномъ растворѣ серебряной соли серебряные іоны могутъ содержаться въ весьма небольшомъ количествѣ.

Благодаря образованію сложныхъ металлическихъ комплексныхъ соединеній концентрація металлическихъ іоновъ въ растворѣ измѣняется всегда въ одномъ направленіи, — она всегда понижается; вслѣдствие этого помощью подобныхъ агентовъ металлъ постоянно дѣлается болѣе аноднымъ и ни въ какомъ случаѣ не можетъ повысить свой катодный характеръ. Опытъ подтвердилъ это заключеніе еще раньше, чѣмъ была развита теорія этого явленія.

Это измѣненіе аноднаго характера металла можетъ быть весьма значительно. Еще Якоби (1845) наблюдалъ, что въ элементѣ, состоящемъ изъ серебра въ концентрированномъ растворѣ ціанистаго калия и цинка въ цинковомъ купоросѣ, обычный порядокъ полюсовъ измѣняется и цинкъ служитъ катодомъ, а серебро анодомъ. При замыканіи подобнаго элемента изъ раствора выдѣляется металлическій цинкъ за счетъ растворяющагося серебра.

Зная величину напряженія подобнаго электрода по отношенію къ электроду изъ того же металла въ растворѣ обыкновенной соли, можно вычислить концентрацію металлическихъ іоновъ въ растворѣ съ комплексными іонами. Вычисленіе ведется совершенно такъ же, какъ опредѣленіе растворимости трудно растворимой соли (стр. 341). Здѣсь мы приходимъ къ заключенію, что концентрація металлическаго іона хотя и можетъ быть сдѣлана очень малой, но никогда не можетъ быть доведена до нуля, такъ какъ хотя въ некоторыхъ случаяхъ получается довольно большая электродвижущая сила, но ее нельзя сдѣлать безконечно большой, что должно имѣть мѣсто въ случаѣ, если бы концентрація металлическаго іона была равной нулю:

Такъ, $\frac{1}{10}$ — нормальный растворъ ціанистаго калия, содержащій 0,01 граммъ - молекулъ серебра, обнаруживаетъ по отношенію къ раствору азотнокислаго серебра такой же крѣпости напряженіе, равное 1,14V, откуда для концентраціи серебрянаго іона находимъ величину 2×10^{-15} гмо литръ. Согласно указаніямъ молекулярной гипотезы (стр. 59), въ каждой граммъ - молекулы вещества принимаютъ 10^{21} молекулъ его. Отсюда можно бы

Изъ приведенной таблицы легко видѣть, какъ можно воспользоваться химическимъ процессомъ образования комплексныхъ іоновъ для полученія электрической энергии, а съ другой стороны, какъ можно измѣрять химической потенциалъ этой реакціи. Выше мы уже разсмотрѣли съ этой точки зрѣнія измѣненіе концентрацій, происходящее при простомъ разбавленіи раствора и при осажденіи трудно растворимыхъ солей; теперь остается изслѣдовать явленія возстановленія и окисленія. Тогда вопросъ этотъ будетъ окончательно исчерпанъ, и мы увидимъ, что всякая іонная реакція можетъ дать электрическое напряженіе. Къ разсмотрѣнію этого вопроса мы теперь и переходимъ.

ГЛАВА ДЕВЯТАЯ.

Газовые элементы. Окисленіе и возстановленіе.

Элементы, о которыхъ будетъ рѣчь ниже, можно точно такъ же подвести подъ понятіе концентраціонныхъ, но въ нихъ наблюдаются нѣкоторыя своеобразныя явленія, которыя оправдываютъ отдѣленіе этихъ элементовъ въ особый классъ.

Выше мы показали, что понятія возстановленія и окисленія должны быть расширены, такъ какъ этимъ именемъ по традиціи принято называть и такіе процессы, которые протекаютъ безъ непосредственнаго участія кислорода или водорода. Мы видѣли, что повышеніе положительнаго или пониженіе отрицательнаго заряда служитъ существеннымъ признакомъ вещества, подвергающагося окисленію, и повышеніе отрицательнаго или пониженіе положительнаго заряда столь же характерны для возстановляющагося вещества. Но внутри жидкости не можетъ, какъ извѣстно, существовать свободное электричество, а потому подобныя измѣненія одного вещества должны непременно сопровождаться соответственными измѣненіями другого вещества, такъ что никакое окисленіе не можетъ происходить безъ одновременнаго возстановленія и наоборотъ.

Далѣе, подобный процессъ всегда можно обернуть въ противоположную сторону. Вещество, которое уже разъ послужило возстановителемъ и которое само, получивъ положительный зарядъ, окислилось, можетъ съ своей стороны стать окислителемъ, отдавая свой положительный зарядъ какому-нибудь другому тѣлу. Такимъ образомъ между веществами, которыя обмѣниваются своими электрическими зарядами, претерпѣвая, разумѣется, при этомъ и другія химическія измѣненія, въ концѣ-концовъ всегда устанавливается состояніе равновѣсія; исходныя вещества уменьшаютъ свою концентрацію, а продукты реакціи повышаютъ ее до тѣхъ поръ, пока обѣ противоположныя реакціи не уравниваются.

Чтобы изъ подобнаго процесса можно было извлечь электрическую энергию, необходимо, чтобы реагирующія тѣла были раздѣлены другъ отъ друга и чтобы электрическіе заряды, опредѣляющіе состояніе, могли выравниваться. Въ описанныхъ до сихъ поръ элементахъ съ металлическими электродами, которые въ то же время играли химическую роль въ процессѣ, обѣ эти функціи выполнялись самими электродами. Въ элементѣ Даніэля цинкъ не только служитъ для образованія цинковыхъ іоновъ, слѣдовательно, играетъ химическую роль, но и служитъ проводникомъ положительнаго электрическаго заряда, т.-е. выполняетъ физическую функцію. Если химическій процессъ заряженія или перезаряженія іоновъ совершается надъ веществами, которыя содержатся только въ растворѣ, то въ такомъ элементѣ непременно должны быть особыя электроды, исключительная функція которыхъ заключается въ проведеніи электричества. Такимъ электродомъ можетъ служить металл не реагирующій (т.-е. незамѣтно мало реагирующій) съ электролитомъ. Чаще всего съ этой цѣлью употребляется платина, хотя, смотря по природѣ реакціи, возможной на электродѣ, можно пользоваться и другими металлами или вообще проводниками первого класса.

Простѣйшимъ примѣромъ этого рода можетъ служить элементъ изъ какой-нибудь кислоты, какъ электролита и двухъ платиновыхъ пластинокъ, покрытыхъ

слоемъ водорода. Если обѣ пластинки насыщены водородомъ въ одинаковой степени, вся система будетъ симметрична и напряженія на электродахъ не получится, но если упругость водорода не одинакова, на электродахъ тотчасъ появляется напряженіе. Знакъ этого напряженія опредѣляется тѣмъ, что появившійся токъ стремится сравнять существующее различіе: газъ будетъ исчезать въ мѣстахъ большей упругости и появляться на электродѣ съ меньшей упругостью. Иными словами, водородъ большей упругости будетъ служить анодомъ.

Элементъ этого рода точно такъ же можно разсматривать какъ концентраціонный, въ которомъ электродами служатъ металлическій водородъ. Упругость растворенія этого водорода увеличивается или уменьшается пропорціонально упругости газа, тогда какъ осмотическое давленіе іоновъ водорода въ электролитѣ у обѣихъ полюсовъ одинаково. На электродѣ съ болѣе концентрированнымъ водородомъ свободный газъ стремится перейти въ состояніе іоновъ съ болѣею силой, чѣмъ на другомъ электродѣ, и потому болѣе концентрированный водородъ оказывается болѣе аноднымъ сравнительно съ водородомъ, сжатымъ менѣе сильно.

Строеніе этого элемента обратно тому, которое мы имѣли въ раньше описанныхъ концентраціонныхъ элементахъ (стр. 334). Тамъ упругость растворенія металлическаго электрода была постоянна, а осмотическое давленіе іоновъ различно. Здѣсь, наоборотъ, осмотическое давленіе постоянно, а упругость растворенія не одинакова.

Впрочемъ и обыкновенному элементу можно придать тотъ же характеръ, стоитъ только вмѣсто чистаго металла взять двѣ амальгамы различнаго содержанія. Если два такіе электрода ввести въ одинъ и тотъ же электролитъ, тотчасъ появится напряженіе, причемъ болѣе богатая металломъ амальгама будетъ терять его, а болѣе бѣдная обогащаться. Первая будетъ служить анодомъ, вторая катодомъ, совсѣмъ какъ въ водородномъ элементѣ.

Величину напряженія такого элемента легко вычислить, если принять во вниманіе совершающуюся работу; вычисленіе можно относить какъ къ газообразному, такъ и къ растворенному водороду, принимая во вниманіе, что на электродахъ находится извѣстный запасъ газа подѣ соответственнымъ давленіемъ.

Если на одномъ электродѣ исчезнетъ одна граммъ-молекула водорода при давленіи q_1 , а на другомъ возникнетъ такое же количество подѣ меньшимъ давленіемъ q_2 , то работа такого изотермическаго процесса выразится черезъ $RT \ln \left(\frac{q_1}{q_2} \right)$. Газообразный водородъ имѣетъ формулу H_2 , поэтому соответствующее ему количество электричества (работа RT относится къ 2,02 гр. водорода) выразится черезъ $2F$, а напряженіе $\pi = \frac{RT \ln \frac{q_1}{q_2}}{2F}$.

Чтобы примѣнить къ этимъ явленіямъ осмотическую теорію, необходимо обратить вниманіе на одно обстоятельство, котораго мы до сихъ поръ не касались. Когда металлическій электродъ даетъ металлическіе іоны, то осмотическая работа, совершаемая при этомъ, выражается всецѣло работой іоновъ, такъ какъ измѣненіе объема металла по своей незначительности не играетъ никакой роли. Совсѣмъ другое дѣло, когда превращенію подвергается вещество, содержащееся въ растворѣ. Если это вещество распадается на іоны, то необходимо принимать во вниманіе не только осмотическую работу, происходящую при возникновеніи іоновъ, но и осмотическую работу, обусловливаемую уменьшеніемъ количества самого раствореннаго вещества. Въ общемъ случаѣ работы эти не одинаковы, такъ какъ при переходѣ вещества въ іонное состояніе количество молекулъ можетъ измѣняться. Такъ, граммъ-молекула водорода H_2 даетъ двѣ молекулы іоновъ водорода; одна молекула кислорода, соединяясь съ водой, даетъ четыре молекулы гидроксила: $O_2 + 2H_2O = 4OH$.

Если разобратъ происходящій въ элементѣ процессъ съ этой точки зрѣнія, то увидимъ, что на анодѣ исчезаетъ n_1 молекулъ нейтральнаго вещества и за ихъ счетъ образуется m_1 молекулъ іоновъ, а на катодѣ исчезаетъ m_2 молекулъ вещества и образуется n_2 молекулъ іоновъ. При этомъ черезъ дѣль прохо-

дить sF единицъ электричества, гдѣ s складается изъ произведенія числа n ионовъ на ихъ атомность.

Въ этихъ условіяхъ напряженіе элемента опредѣлится изъ уравненія:

$$\pi = C + \frac{RT}{sF} (m_1 \ln P_1 - n_1 \ln p_1 - m_2 \ln P_2 + n_2 \ln p_2) \text{ или}$$

$$\pi = C + \frac{RT}{sF} \left(\ln \frac{P_1^{m_1}}{p_1^{n_1}} - \ln \frac{P_2^{m_2}}{p_2^{n_2}} \right),$$

гдѣ P_1 и P_2 означаютъ осмотическія давленія нейтральныхъ веществъ, а p_1 и p_2 —осмотическія давленія катионовъ¹⁾; C — константа, зависящая отъ химической природы вещества и температуры, но не зависящая отъ величины осмотического давленія.

Выводъ этой формулы основывается на тѣхъ же началахъ, что и выводъ болѣе простой формулы (см. выше, стр. 338); мы опускаемъ его здѣсь въ виду его нѣсколько большей сложности. Что касается константы C , то значеніе ея опредѣлится изъ слѣдующаго.

Примѣнимъ теперь эту формулу къ описанному на предыдущей страницѣ водородному элементу. Въ немъ осмотическое давленіе водороднаго іона съ обѣихъ сторонъ одинаково: $p_1 = p_2$. Далѣе, осмотическое давленіе нейтральнаго водорода, согласно закону Генри, пропорціонально давленію газа; стало-быть, отношеніе осмотическихъ давленій P_1/P_2 равно отношенію упругостей q_1/q_2 , такъ что первое отношеніе можно замѣнить вторымъ. Величина константы C опредѣлится, если сдѣлать упругость водорода съ обѣихъ сторонъ одинаковой; тогда элементъ будетъ симметриченъ и напряженіе его — нуль. Такъ какъ вмѣстѣ съ тѣмъ выраженіе, стоящее въ скобкахъ, будетъ равно нулю ($\ln 1 = 0$), то и $C = 0$. Но C не зависитъ отъ концентраціи; поэтому найденная величина будетъ выражать величину константы для всѣхъ давленій. Наконецъ, $s = 2$, $m_1 = m_2 = 1$, $n_1 = n_2 = 2$; если подставимъ всѣ эти величины въ наше уравненіе, то получимъ уравненіе: $\pi = \frac{RT}{2F} \ln \frac{q_1}{q_2}$, которое мы вывели раньше.

Такимъ образомъ нѣсколько окольнымъ путемъ мы пришли къ тому самому результату, который раньше получился у насъ помимо всякихъ вычислений, путемъ непосредственнаго разсмотрѣнія явленія. Наша новая, полная формула, собственно, далеко не лишняя: мы увидимъ ниже, что въ нѣкоторыхъ случаяхъ не такъ легко непосредственно разобратся въ явленіяхъ, и тогда примѣненіе общей формулы необходимо.

Экспериментальнаго доказательства приведенныхъ отношеній въ этой простѣйшей формѣ пока не имѣется. Впрочемъ, Грове, открывшій газыые элементы (1839), нашелъ, что элементъ, состоящій изъ водорода съ одной стороны и азота съ другой, даетъ напряженіе и токъ въ такомъ направленіи, что водородъ служитъ анодомъ. Такъ какъ азотъ не принимаетъ сколько-нибудь замѣтнаго участія въ происходящемъ процессѣ, то здѣсь мы имѣемъ дѣло просто съ водороднымъ элементомъ при различной концентраціи его на электродахъ, причѣмъ парціальное давленіе водорода въ азотѣ очень мало.

Расположеніе подобныхъ элементовъ показано на фиг. 55. Латинные электроды лучше всего покрывать платиновой чернью; тогда они поглощаютъ больше газа и элементъ становится болѣе постояннымъ. Дѣйствіе зависитъ отъ того газа, который находится на электродахъ.

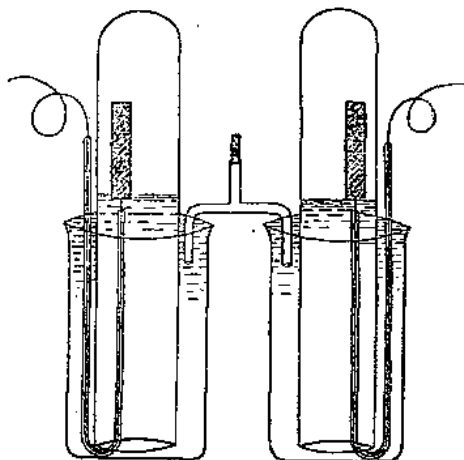
Концентраціонный элементъ обыкновеннаго рода получается въ томъ случаѣ, если соединить водородъ, взятый при одномъ и томъ же давленіи, съ двумя электролитами, въ которыхъ водородные іоны имѣютъ различное осмотическое давленіе. Здѣсь электроды обладаютъ тѣмъ болѣе аноднымъ характеромъ, чѣмъ

¹⁾ Если p_1 и p_2 отнесены къ анионамъ, то знаки \pm нужно переменить мѣстами, такъ какъ знакъ напряженія измѣнится.

меньше концентрация водороднаго іона въ растворѣ, и напряженіе ихъ дѣлается одинаково, какъ скоро концентрація водороднаго іона въ нихъ уравнивается независимо отъ свойствъ аніоновъ. Всѣ эти выводы оказались вѣрными на опытѣ (Smale, 1894).

Совершенно то же можно сказать относительно кислороднаго электрода. Платиновый электродъ, насыщенный газообразнымъ кислородомъ, можно считать простѣйшимъ электродомъ, выделяющимъ гидроксильные іоны. Электролитомъ служатъ въ этомъ случаѣ растворы, содержащіе гидроксиль, т.-е. щелочныя жидкости. Подробно останавливаться на возможныхъ комбинаціяхъ нѣтъ нужды, — онѣ тѣ же, что и въ водородныхъ электродахъ. Разница заключается лишь въ томъ, что молекула кислорода O_2 въ соединеніи съ водой даетъ четыре гидроксильныхъ іона и четыре отрицательныхъ единицы, такъ что въ уравненіи множитель n равняется 4, а знакъ напряженія обратный.

Но есть элементъ иного рода, которымъ уже давно занимался Беккерель (1823). Это элементъ, состоящій изъ двухъ водородныхъ или кислородныхъ электродовъ съ одинаковымъ давленіемъ газа на обоихъ и двухъ жидкостей, — кислой и щелочной. Если обѣ жидкости соединить между собою помощью нейтральнаго электролита, напримѣръ, растворомъ соответственной соли, то получается довольно высокое напряженіе. Въ нормальныхъ растворахъ оно достигаетъ 0,76 В. При этомъ величина напряженія не измѣняется, возьмемъ ли кислородные, или водородные электроды; щелочной электродъ здѣсь всегда служитъ анодомъ.



Фиг. 55.

Разсмотримъ сперва водородный элементъ. Въ немъ появленіе напряженія на кислотномъ электродѣ объясняется безъ всякаго затрудненія на основаніи указанныхъ выше соображеній. Что касается водорода на щелочномъ электродѣ, съ пернаго взгляда можно было бы думать, что здѣсь напряженіе должно быть бесконечно большое. Въ самомъ дѣлѣ, благодаря избытку гидроксильныхъ іоновъ здѣсь, повидимому, вовсе не должно быть водородныхъ іоновъ, такъ какъ, соединяясь съ гидроксидомъ, они даютъ воду. Но если принять во вниманіе, что увеличеніе гидроксильныхъ іоновъ въ растворѣ вызываетъ лишь уменьшеніе водородныхъ и не можетъ вызвать окончательнаго уничтоженія ихъ, то явленіе будетъ вполне понятно. Въ дѣйствительности обѣ концентраціи связаны между собою уравненіемъ $h = Kc$, гдѣ h и c концентраціи водорода и гидроксиды, а c — воды. Но концентрація воды постоянна, поэтому и произведеніе hc для всѣхъ водныхъ растворовъ постоянно ¹⁾.

Такимъ образомъ здѣсь мы имѣемъ дѣло съ концентраціоннымъ элементомъ, въ которомъ концентрація водороднаго іона въ щелочномъ растворѣ благодаря присутствію гидроксиды весьма мала. Благодаря этому напряженіе такого элемента имѣетъ значительную величину.

¹⁾ Собственно говоря, c не во всѣхъ растворахъ одинаково, но убываетъ съ раствореніемъ въ водѣ постороннихъ веществъ. Въ самомъ дѣлѣ, мѣрой дѣйствующей массы воды служить ея упругость пара (стр. 241), которая уменьшается при раствореніи въ водѣ другихъ веществъ, однако это пониженіе даже въ нормальномъ растворѣ электролита не превосходитъ нѣсколькихъ процентовъ, поэтому его можно оставить безъ вниманія.

Очевидно, что напряжение здесь зависит от константы диссоциации воды, и потому мы можем определить эту константу из величины напряжения. Вычисление опять ведется так же, как в раньше (стр. 341). В формулу $\pi = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_1 P_2}{P_2 P_1}$ надо принять $P_1 = P_2$ и $n = 1$, так как в расчет принимается только концентрация водорода; отсюда $\pi = \frac{RT}{F} \ln \frac{P_2}{P_1} = 0,0577 \log \frac{P_2}{P_1}$. Если заметим, что сопряженное с кислотой основание дает напряжение 0,065 V (Nernst, 1894), то для концентрации водородного иона в нормальном растворе щелочи получим число $0,6 \times 10^{-11}$. Это число должно равняться произведению h_0 ; если назовем концентрацию водорода и гидроксидов в чистой воде через a , то получим $a_2 = h_0 = 0,6 \times 10^{-11}$ и $a = 0,8 \times 10^{-7}$, это означает, что в 10,000,000 литрах воды заключаются одна грамм-молекула водородных и гидроксильных ионов. Этим путем была определена впервые диссоциация воды (Ostwald, 1893), и результат оказался вполне согласен с числом, найденным впоследствии другим путем (напряжением, из электропроводности), (стр. 302).

Тѣ же соображенія могутъ быть отнесены и къ кислороднымъ электродамъ; такъ какъ съ обѣихъ сторонъ упругость кислорода одинакова, то упругость растворенія выпадаетъ изъ формулы, и то важное обстоятельство, что одна молекула кислорода даетъ четыре молекулы гидроксидовъ, не играетъ здѣсь никакой роли.

Если ближе разсмотримъ процессъ, совершающійся въ этомъ элементѣ, то мы увидимъ, что здѣсь электрическая энергія порождается процессомъ нейтрализации. Ради простоты мы опять беремъ водородный элементъ. Представимъ себѣ, что чрезъ него проходятъ $2F$ единицъ электричества; при этомъ на анодѣ исчезаетъ одна грамм-молекула водорода, и на катодѣ выдѣляется то же самое количество его, такъ что общее количество газа не убываетъ. Въ то же время на анодѣ образуется грамм-молекула воды, такъ какъ образующіеся водородные ионы тотчасъ соединяются съ наличными ионами-гидроксидовъ. На катодѣ исчезаютъ такое же количество водородныхъ ионовъ, образуя нейтральный газъ; катионы со стороны щелочи и анионы со стороны кислоты подвигаются другъ къ другу, образуя смѣсь, которую мы называемъ нейтральной солью. Въ результатѣ концентрація щелочи и кислоты съ обѣихъ сторонъ убываетъ на два эквивалента и образуется такое же количество нейтральной соли. Что касается газа, то онъ играетъ посредствующую роль и не совершаетъ никакой работы. Такимъ образомъ здѣсь мы имѣемъ просто нейтрализационный элементъ.

Прежніе щелочнокислотные элементы устраивались такъ, что не было нужды прикрывать газъ для поддержанія состоянія системы. При работѣ съ платиновыми электродами въ воздухѣ свободнаго кислорода оказывается достаточно для того, чтобы продержатъ необходимымъ условіямъ по крайней мѣрѣ первое время.

Изъ газовыхъ элементовъ болѣе всего извѣстенъ водородокислородный элементъ, состоящій изъ обѣихъ названныхъ газовъ и какого-нибудь электролита. Онъ даетъ постоянное напряжение въ 1,08V при 17° и атмосферномъ давленіи независимо отъ природы и концентраціи (разбавленнаго) электролита. При этомъ отдѣльныя напряжения на электродахъ бываютъ различны, но сумма ихъ всегда одна и та же.

При замыканіи цѣпи оба газа исчезаютъ и на электродахъ появляются водородные или гидроксильные ионы. Если электролитомъ служитъ кислота, концентрація ионовъ увеличивается на анодѣ и убываетъ на катодѣ; въ щелочной жидкости отношеніе обратное. При нейтральномъ электролитѣ, послѣ прохожденія тока, на анодѣ появляется кислая реакція, на катодѣ щелочная.

Все это показываетъ, что здѣсь мы имѣемъ дѣло съ простѣйшимъ типомъ окислительнаго и восстановительнаго элемента (стр. 344); въ немъ восстановитель-водородъ цѣликомъ переходитъ въ водородные ионы, а окислитель-кислородъ точно такъ же цѣликомъ превращается въ гидроксильные ионы.

Мы познакомимся съ этимъ элементомъ ближе, применивъ къ нему общее уравненіе (стр. 346) $\pi = C + \frac{RT}{sF} \left(\ln \frac{P_1^{n_1}}{P_1^{n_1}} - \ln \frac{P_2^{n_2}}{P_2^{n_2}} \right)$. Здѣсь s равно 4, $n_1=2$, $n_2=4$; $m_1=1$, $m_2=4$, а P_1 и P_2 для данного давленія и температуры постоянны. Передъ вторымъ членомъ уравненія надо поставить плюсъ, такъ какъ кислородъ даетъ анионы. Давленія обонхъ ионовъ связаны уравненіемъ диссоціаціи воды $p_1 p_2 = \text{const}$. Приравъ во вниманіе это отношеніе, легко видѣть, что все выраженіе, стоящее въ скобкахъ, имѣетъ постоянную величину, а потому и напряженіе такого элемента постоянно, если только въ качествѣ электролита взять разведенный водный растворъ.

При измѣненіи давленія обонхъ газовъ напряженіе измѣняется. Оно возрастаетъ съ увеличеніемъ упругости какъ кислорода, такъ и водорода. Однако результатъ въ обонхъ случаяхъ не одинаковъ: при водородѣ измѣненіе вдвое болѣе, чѣмъ при кислородѣ. Въ эти выводы вполнѣ подтверждаются данными опыта (Smale, 1894).

Отсюда мы приходимъ къ общей теоріи окислительно-возстановительныхъ элементовъ, состоящихъ изъ окислителя, возстановителя и двухъ химически неизмѣняемыхъ электродовъ. Всякій возстановитель можно разсматривать какъ вещество, склонное образовывать водородные ионы, а окислитель, какъ вещество съ наклономъ къ образованію гидроксильныхъ ионовъ. Съ другой стороны, склонность эта у самихъ этихъ газовъ измѣняется съ давленіемъ; поэтому всякій окислитель можно замѣнить кислородомъ, взятымъ подъ соответственнымъ давленіемъ. То же самое имѣемъ и для водорода. Но нужно замѣтить, что эти давленія выходятъ иногда за предѣлы, доступные техники, такъ какъ электрическое напряженіе пропорціонально логариному давленія, и поэтому давленіе должно возрастать въ геометрическомъ отношеніи, когда напряженіе растетъ въ арифметическомъ. Но теоретически приведенное уравненіе можно примѣнить ко всѣмъ элементамъ, въ которыхъ электроды образованы какими-нибудь возстановляющими или окисляющими реагентами.

Далѣе уравненіе показываетъ, что электрическое дѣйствіе этихъ веществъ опредѣляется осмотическимъ давленіемъ, т.-е. концентраціей ионовъ, образующихся при реакціи. Такъ, напримѣръ, напряженіе закисной соли желѣза какъ возстановителя опредѣляется концентраціей находящихся въ растворѣ окисныхъ ионовъ желѣза, и повышеніе послѣдней вызываетъ пониженіе аноднаго напряженія, т.-е. ослабленіе элемента. Поэтому всякое средство, понижающее концентрацію окисныхъ ионовъ желѣза, повышаетъ напряженіе; такимъ средствомъ служатъ между прочимъ фтористыя соли. Фтористыя соединенія трехвалентныхъ металловъ диссоциированы въ весьма слабой степени. Поэтому, если прибавить фтористаго калия къ раствору солей желѣза, большая часть желѣзныхъ окисныхъ ионовъ исчезнетъ и анодное напряженіе соответственнаго электрода повысится. Это дѣйствіе фтористыхъ солей легко наблюдается на опытѣ; умѣренное прибавленіе этого на первый взглядъ электрически индифферентнаго вещества, повышаетъ напряженіе подобнаго электрода въ одну сторону до 0,7V (Petars, 1898).

Легко обобщить этотъ выводъ. Всякій возстановитель въ щелочномъ растворѣ дѣйствуетъ сильнѣе, чѣмъ въ кислотѣ, такъ какъ въ щелочномъ растворѣ концентрація противодѣйствующаго водороднаго іона очень мала; наоборотъ, кислая реакція усиливаетъ окисляющее дѣйствіе окислителя. Если бы химическій процессъ въ обонхъ случаяхъ, въ кислой и щелочной реакціи, для данного вещества былъ одинъ и тотъ же, то можно было бы напередъ опредѣлять разницу; она должна равняться $m \times 0,76$ (стр. 346), гдѣ m —происходящее при реакціи измѣненіе концентраціи водороднаго іона, соответствующее одному F (Luther, 1899). Наблюдаемая на опытѣ разница въ дѣйствительности бываетъ меньше; превращеніе водорода и кислорода въ ионы, повидимому, единственная реакція, при которой переходъ кислой реакціи въ щелочную не вызываетъ никакого существеннаго измѣненія химическаго процесса.

Элементы этого рода представляютъ особый интересъ въ томъ отношеніи, что съ помощью ихъ можно использовать химическую энергію въ техническомъ смыслѣ въ го-

раздо большей степени, чѣмъ помощью обыкновенной паровой машины. Теплота сгорания гремучаго газа равно 286 J; если бы химическая энергія цѣликомъ превращалась въ электрическую, то элементъ съ гремучимъ газомъ давалъ бы напряжение 1,48 V. Въ действительности получается 1,07 V; такъ что теплота сгорания используется на 0,72 своей величины, тогда какъ паровая машина рѣдко даетъ больше 0,12, т. е. только $\frac{1}{6}$. Тѣ же отношенія получаются, если вмѣсто водорода взять другой горючій матеріалъ, — уголь или легко получаемый изъ него генераторный газъ. Техническое осуществленіе этой идеи до сихъ поръ задерживалось тѣмъ, что химическіе процессы въ такихъ элементахъ при обыкновенной температурѣ протекаютъ слишкомъ медленно, такъ что для полученія даже небольшого количества энергіи пришлось бы пользоваться несоразмѣрно большими аппаратами. Устранить это препятствіе можно двоякимъ путемъ. Съ одной стороны, удастся, быть-можетъ, найти подходящій катализаторъ, помощью котораго возможно будетъ довести процессъ при обыкновенной температурѣ до надлежащей скорости. Съ другой стороны, возможно ускорить процессъ повышеніемъ его температуры, т. е. приспособить элементъ такъ, чтобы онъ работалъ при высокой температурѣ.

Предпринятые до сихъ поръ попытки разрѣшить эту задачу были сдѣланы въ обоихъ направленіяхъ, хотя не всегда сознательно. Достигнутые результаты еще не даютъ возможности предположить, что уже найденъ истинный путь.

ГЛАВА ДЕСЯТАЯ.

О напряженіи.

Еще Вольта задался цѣлью разложить на составныя части напряженіе, получающееся на концахъ его элемента, и на основаніи опытовъ, которые мы теперь можемъ назвать ошибочными, пришелъ къ слѣдующему представленію. Въ элементѣ мѣдь, цинкъ, влажный проводникъ, мѣдь, въ которомъ образуется напряженіе въ томъ смыслѣ, что первая мѣдь оказывается отрицательной, а послѣдняя положительной, главный скачекъ напряженія находится въ мѣстѣ соприкосновенія обоихъ металловъ, причемъ мѣдь въ соприкосновеніи съ цинкомъ дѣлается отрицательной, а цинкъ становится положительнымъ ¹⁾. Между обоими металлами и влажнымъ проводникомъ также имѣется скачекъ напряженія, но меньшаго порядка, и если взять воду или нейтральный растворъ соли, то его можно принять равнымъ нулю.

Но между обоими металлами при ихъ непосредственномъ соприкосновеніи не замѣчается на электрометрѣ никакого отклоненія. Для объясненія этого факта Вольта установилъ особый законъ, который гласитъ, что напряженіе между двумя металлами не измѣняется, если включить между ними произвольное число другихъ металловъ. Иными словами, сумма напряженій, получающихся при соприкосновеніи ряда какихъ-нибудь металловъ, всегда равна напряженію, образуемому при непосредственномъ соприкосновеніи конечныхъ металловъ ряда. Такъ какъ части электрометра, показывающія отклоненія, состоятъ изъ одного и того же металла, то въ какомъ бы порядкѣ мы ни располагали нашу металлическую цѣпь, напряженіе между этими частями (напримѣръ, между листочками золота) по этому закону всегда равно нулю и электрометръ не можетъ давать отклоненій.

Забороть, если между двумя различными металлами включить влажный проводникъ, въ обоихъ мѣстахъ соприкосновенія не будетъ скачка напряженія и электрометръ долженъ обнаружить разницу напряженій обоихъ металловъ.

Соединимъ для примѣра элементъ, состоящій изъ золота и цинка, помощью золотой проволоки съ золотыми листочками электрометра. Въ этомъ случаѣ, по мнѣнію Вольты, въ точкѣ соприкосновенія золота съ цинкомъ появится разница

¹⁾ На этомъ основаніи мѣдь называлась отрицательнымъ, а цинкъ положительнымъ металломъ.

напряжений; но такъ какъ второе соприкосновеніе происходитъ въ обратномъ порядкѣ, то оба дѣйствія взаимно уничтожаются. То же самое получается, если включимъ въ цѣпь какой-нибудь другой металлъ.

Но если между золотомъ и цинкомъ въ одномъ изъ двухъ мѣстъ соприкосновенія помѣститъ жидкій проводникъ, то въ этомъ мѣстѣ появляется проводимость, но въ то же время въ цѣпь не вносится никакого новаго напряженія. Въ этомъ случаѣ электрометръ показываетъ съ той стороны, гдѣ золотые листочки соединены металлическимъ соединеніемъ съ цинкомъ, положительное отклоненіе.

Это представленіе даетъ удовлетворительное объясненіе появленію напряженія, но не даетъ никакого отвѣта на вопросъ объ источникахъ электрической энергіи,—вопросъ, который былъ выдвинутъ полстолютія спустя. Этимъ источникомъ энергіи, несомнѣнно, служитъ химическій процессъ, и процессъ этотъ, очевидно, имѣетъ мѣсто между металломъ и жидкимъ проводникомъ, но никакъ не въ точкѣ соприкосновенія обонхъ металловъ.

Уже современники Вольты чувствовали, хотя смутно, существованіе этого противорѣчія. Когда Риттеръ замѣтилъ (1798), что рядъ металлическихъ проводниковъ въ цѣпи Вольты соотвѣтствуетъ порядку окисляемости этихъ металловъ, т.-е. химическаго сходства этихъ металловъ къ кислороду, то этимъ было положено извѣстное основаніе „химической теоріи“ гальваническаго элемента.

И дѣйствительно, къ тому же самому результату, къ которому пришелъ Вольта, можно придти на основаніи противоположнаго допущенія, принимая, что въ точкѣ прикосновенія metalloвъ нѣтъ напряженія и что скачекъ его появляется въ мѣстахъ дѣйствія металла на жидкій проводникъ. Цѣпь изъ нѣсколькихъ металлическихъ проводниковъ съ этой точки зрѣнія не должна имѣть напряженія, и электрометръ, внесенный въ цѣпь, состоящую изъ однихъ металлическихъ проводниковъ, не покажетъ никакого отклоненія; но если въ такую цѣпь включить жидкій проводникъ, то въ точкахъ соприкосновенія его съ обоими металлами появятся два скачка напряженія, разницу которыхъ и покажетъ электрометръ. Сообразно этому воззрѣнію, цинкъ будетъ отрицательнымъ по отношенію къ жидкому проводнику, а мѣдь положительной. Самое напряженіе зависитъ только отъ metalloвъ, граничащихъ съ жидкимъ проводникомъ, такъ какъ только въ этихъ мѣстахъ появляется напряженіе; прочіе металлическіе проводники, включенные въ цѣпь, не играютъ никакой роли.

И та, и другая теорія хорошо объясняютъ кругъ относящихся сюда явленій (особенно, если принимать воздухъ за жидкій проводникъ, хотя и съ очень слабой электропроводностью). И такъ какъ всякое явленіе можно было толковать какъ съ той, такъ и съ другой точки зрѣнія, то этимъ вполне объясняются нескончаемые споры поборниковъ обѣихъ теорій гальваническаго элемента, — контактной и химической.

Теперь, когда намъ извѣстна тѣсная связь химической и электрической энергіи гальваническаго элемента, не можетъ быть никакого сомнѣнія относительно того, что электрическая энергія, проявляющаяся въ напряженіи, протекаетъ всецѣло изъ химическаго процесса. Поэтому болѣе чѣмъ вѣроятно, что измѣненіе напряженія имѣетъ мѣсто въ точкѣ соприкосновенія металла съ электролитомъ. Тѣмъ не менѣе все еще удается, помощью различныхъ искусственныхъ допущеній *ad hoc* спасти контактную теорію, какъ что непосредственная опытная провѣрка мѣсторожденія потенціала имѣетъ особое значеніе.

Причина сложности рѣшенія этого вопроса заключается въ томъ, что даже въ простѣйшемъ элементѣ имѣются по меньшей мѣрѣ три различныхъ точки прикосновенія и, слѣдовательно, три возможныхъ измѣненія напряженія. Правда изъ данныхъ проводниковъ можно составить нѣсколько различныхъ элементовъ. Если составить такимъ образомъ изъ даннаго числа веществъ всѣ возможные комбинаціи, — въ надеждѣ получить необходимое число уравненій для вычисленія всѣхъ неизвѣстныхъ напряженій, — то оказывается, что въ такомъ случаѣ всегда получается однимъ уравненіемъ меньше, чѣмъ нужно. Такимъ образомъ

одно из напряжений — остается неопределенным, и *experimentum crucis* не удается. Спорь между двумя теориями продолжался такъ долго именно потому, что для каждой изъ нихъ выборъ одного изъ положений оставался произвольнымъ и не было никакой возможности провѣрить на опытѣ правоту или ошибочность этого выбора.

Такимъ образомъ дѣло сводится къ тому, чтобы опредѣлить какимъ-нибудь независимымъ путемъ величину одного изъ измѣненій напряженія. Въ нашемъ распоряженіи въ настоящее время имѣется одинъ единственный независимый способъ опредѣленія, который рѣшаетъ этотъ вопросъ въ пользу химической теоріи. Весьма желательнымъ было бы имѣть и другой подобный методъ, чтобы избѣжать возможныхъ ошибокъ, но пока еще не удалось найти его.

Способъ этотъ основывается на слѣдующемъ. Капля ртути на двѣ электролита показываетъ опредѣленное поверхностное натяженіе, которое измѣняется при измѣненіи электрическаго напряженія между электролитомъ и ртутью. При этомъ поверхностное натяженіе ртути подъ сѣрною кислотой убываетъ при анодной поляризаціи; достигнуть значительныхъ измѣненій не удается, такъ какъ вскорѣ наступаетъ электролизъ и ртуть покрывается сѣрнокислою солью. Но если получить на ртути катодное напряженіе, то при его возрастаніи поверхностное натяженіе ртути сперва возрастаетъ до извѣстнаго максимума, около $0,9V$, а затѣмъ снова падаетъ. Только когда убыль достигнетъ довольно значительной величины, появляются первые пузырьки водорода, — результатъ начавшагося разложенія сѣрной кислоты.

Задача измѣненія въ измѣримой степени напряженія между ртутью и сѣрною кислотой рѣшается весьма просто, — стоитъ только привести въ сопряженіе съ кислотой одновременно очень большую и очень малую поверхность ртути. Если между двумя массами ртути ввести электрическое напряженіе, оно распределится между ними обратно пропорціонально величинѣ поверхности, и измѣненіе будетъ касаться практически только малой поверхности.

Такъ какъ поверхность ртути — сѣрная кислота служитъ мѣстонахожденіемъ электрической разницы напряженій, то адѣсь получается накопленіе энергіи, какъ между обкладками банки, доведенными до извѣстной разницы потенциаловъ. Эта энергія дѣйствуетъ подобно поверхностной энергіи, стремясь измѣнить поверхность. Электростатика учитъ, что энергія эта стремится увеличить поверхность, такъ какъ этого рода измѣненіе связало съ уменьшеніемъ напряженія. Такимъ образомъ электрическій зарядъ противодействуетъ поверхностному натяженію, которое стремится уменьшить поверхность, и наблюдаемое поверхностное натяженіе составляетъ разницу обоихъ натяженій.

Изъ сказаннаго непосредственно слѣдуетъ, что если опредѣлить для какого-нибудь электрическаго напряженія пограничной плоскости величину поверхностнаго натяженія, то измѣненіе перваго изъ нихъ, отвѣчающее увеличенію поверхностнаго натяженія, должно состоять въ уменьшеніи электрическаго напряженія поверхности. Измѣняя первое все время въ одномъ направленіи, мы, наконецъ, достигнемъ того, что электрическій зарядъ сдѣлается равнымъ нулю. Въ этотъ моментъ поверхностное натяженіе достигаетъ наибольшей величины, такъ какъ при дальнѣйшемъ измѣненіи электрическаго состоянія въ прежнемъ направленіи зарядъ снова появляется. Хотя теперь знакъ его обратный, но прежнее свойство его — уменьшать поверхностное натяженіе — остается неизмѣннымъ, поэтому натяженіе снова дѣлается меньше. Опытъ подтверждаетъ сказанное. Отсюда заключаемъ, что въ тотъ моментъ, когда поверхностное натяженіе сѣрной кислоты достигаетъ максимума, разница электрическихъ напряженій на поверхности раздѣла равна нулю.

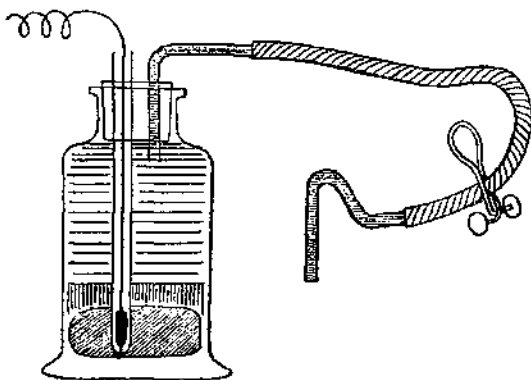
Это состояніе наступаетъ въ томъ случаѣ, если между ртутью и сѣрною кислотой (насыщенной сѣрнокислою закисью ртути) включено напряженіе, равное $0,9V$ (величина эта нѣсколько зависитъ отъ концентраціи сѣрной кислоты). Отсюда заключаемъ, что между ртутью и сѣрною кислотой само собою устана-

вливается разница напряжений такой же величины, но обратная по знаку. А так как введенное напряжение было катодное, то очевидно, что для установления равновесия жидкость приходится дѣлать болѣе положительной, такъ что въ естественномъ состояніи ртуть положительнѣе жидкости на $0,9V$.

Этимъ путемъ прежде всего можно опредѣлить электрическое напряжение между ртутью и любымъ электролитомъ. Чтобы это была величина вполне опредѣленная, необходимо точно знать содержаніе ртутныхъ іоновъ въ растворѣ; это условіе будетъ выполнено, если взять насыщенные растворы солей закиси ртути, большинство которыхъ трудно растворимо.

Если соединить подобный электродъ съ другимъ металлическимъ электродомъ въ своемъ электролитѣ и обѣ жидкости привести въ соприкосновеніе, то получится элементъ, напряжение котораго можно измѣрять. Вычтя отсюда уже извѣстное напряжение ртути, получимъ напряжение, отвѣчающее соприкосновенію второго металла съ его электролитомъ. Въ этомъ и заключается способъ измѣренія величинъ отдѣльныхъ напряженій.

При этомъ необходимо сдѣлать два допущенія; нужно принять, что напряжение между обоими металлами, равно какъ и между обоими электролитами, равно нулю или близко къ нулю. Величину напряжения между электролитами



Фиг. 56.

можно вычислить на основаніи соображеній, принципы которыхъ были уже указаны (Nernst (1889) и Planck (1890); опыты можно всегда провести такъ, что будетъ возможно примѣнить къ нему вычисленіе. Оказывается, что въ большинствѣ случаевъ напряжение это едва достигаетъ $0,01V$ и легко можетъ быть припедено къ еще меньшимъ величинамъ.

Что касается напряженія между обоими металлами, то есть вѣскія доказательства въ пользу того, что оно если и не равно нулю, то очень близко къ нему.

Такимъ образомъ можно здѣсь пренебречь величиной обѣихъ этихъ напряженій и напряжение элемента считать суммой напряженій его электродовъ.

Чтобы получить вполне опредѣленную величину отдѣльныхъ напряженій, пользуются „нормальнымъ электродомъ“, который легко приготовить. Онъ состоитъ изъ ртути съ хлористой солью ея въ нормальномъ растворѣ хлористаго калия. Не говоря уже о томъ, что въ этомъ электродѣ на основаніи сказаннаго выше извѣстно напряженіе между ртутью и электролитомъ, примѣненіе такого нормальнаго электрода даетъ возможность измѣрять напряжение его по отношенію къ любому другому электроду и приводитъ къ болѣе опредѣленному и болѣе точному результату, чѣмъ употреблявшіеся раньше методы измѣренія общаго напряженія элементовъ.

Устройство такого элемента ясно видно изъ фиг. 56; лаучковая трубка съ зажимомъ наполнена растворомъ хлористаго калия и служитъ для болѣе удобнаго соединенія нормальнаго электрода съ жидкостью элемента, подлежащаго измѣренію.

Напряженіе между ртутью и хлористымъ калиемъ = 0,62 V; ртуть положительна по отношенію къ жидкости, стало-быть, жидкость отрицательна въ отношеніи металла.

Напряженіе металла по отношенію къ электролиту зависитъ, какъ показываетъ формула стр. 338, отъ концентраціи іоновъ въ электролитѣ, и потому, указывая величину напряженія, необходимо указывать и величину концентраціи. Въ приведенной ниже таблицѣ предполагается, что растворы взяты нормальные, но такъ какъ диссоціація металлическихъ солей неполная, то концентрація іоновъ меньше и составляетъ отъ 0,6 до 0,8 нормальной. Знакъ указываетъ зарядъ электролита, когда металлъ приведенъ къ нулю:

магній	+ 1,24	водородъ	— 0,25
алюминій	1,03	сурьма *	— 0,38
марганецъ	0,82	висмутъ *	— 0,50
цинкъ	0,51	мышьякъ *	— 0,55
кадмій	0,16	мѣдь	— 0,59
галлій	0,11	ртуть	— 1,03
железо	0,09	серебро	— 1,06
кобальтъ	— 0,02	палладій	— 1,07
никкель	— 0,02	платина *	— 1,14
олово *	— 0,09	золото *	— 1,36
свинець	— 0,10		

Въ металлахъ, помѣченныхъ звѣздочкой, приведены лишь приблизительныя числа, такъ какъ для нихъ полученіе электролита съ извѣстной концентраціей іоновъ не удавалось.

Таблица эта напоминаетъ цѣпь напряженія Вольты, Риттера и Верцелюса, но въ болѣе совершенномъ видѣ. Приведенныя напряженія дѣйствительно могутъ служить мѣрой химическаго сродства металловъ и ихъ склонности къ образованію іоновъ или къ переходу въ солеобразныя соединенія. Всякій металлъ съ большимъ положительнымъ зарядомъ вытѣсняетъ изъ солей всѣ металлы съ меньшимъ напряженіемъ и самъ переходитъ въ іонное состояніе.

Вмѣстѣ съ тѣмъ мы видимъ, что рядъ этотъ имѣетъ значеніе только при условіи соответствія концентраціи іоновъ. Въ электролитахъ, въ которыхъ металлы даютъ сложные комплексы, отношенія измѣняются сообразно напряженію, принимаемому металломъ въ этихъ условіяхъ (стр. 342). Если концентрація іоновъ извѣстна изъ другихъ опытовъ, напримѣръ, изъ растворимости (стр. 307), то можно предсказать химическія отношенія металловъ въ отношеніи ихъ взаимнаго замѣщенія.

Наконецъ, извѣстный интересъ получаетъ сравненіе этихъ напряженій съ теплотами образованія іоновъ (стр. 211). Мы видимъ, что оба ряда чиселъ измѣняются въ одинаковомъ направленіи, но они не пропорціональны другъ другу. Отсюда слѣдуетъ, что при образованіи іоновъ химическая энергія далеко не сплоя переходитъ въ электрическую; повидимому, бываютъ отклоненія и въ ту, и въ другую сторону. Если бы этихъ отклоненій не было, то въ элементахъ съ металлическими электродами напряженіе не зависѣло бы отъ температуры (стр. 329), чего нѣтъ на самомъ дѣлѣ¹⁾.

Къ ряду напряженій металловъ присоединимъ полученный аналогичнымъ путемъ рядъ напряженій наиболѣе употребляемыхъ окислительныхъ и восстановительныхъ агентовъ. Онъ относится къ реактивамъ, приготовленнымъ обычнымъ путемъ. Такъ какъ не было опредѣлено количество продуктовъ превращенія, то состояніе системы не вполне опредѣлено; тѣмъ не менѣе приведен-

¹⁾ Опредѣленіе теплоты образованія іоновъ основывается на измѣреніи тепловыхъ явленій при ихъ возникновеніи или превращеніи на электродахъ; эти явленія зависятъ также отъ разности электрическихъ напряженій, и знаніе послѣднихъ даетъ возможность вычислить теплоту образованія іоновъ.

ная таблица можетъ служить для общей ориентировки. Знакъ поставленъ такъ же, какъ и выше: онъ означаетъ напряженіе жидкости, когда электродъ приведенъ къ нулю.

хлористое олово щелочное	+0,30
сѣрнистый натрій	+0,09
гидроксиламинъ щелочной	+0,06
уксуснокислый хромъ щелочной	+0,03
пирогаллолъ щелочной	—0,08
гидрохинонъ щелочной	—0,23
водородъ	—0,25
сѣрноватистокислый цинкъ	—0,28
щавелевокислая соль калия и закиси желѣза	—0,29
желѣзистосинеродистый калий щелочной	—0,48
растворъ іода щелочной	—0,49
хлористое олово кислое	—0,50
мышьяковистокислый калий	—0,51
хлористая мѣдь	—0,56
сѣрноватистокислый натрій	—0,58
кислый сѣрнистокислый натрій	—0,58
желѣзистосинеродистый калий	—0,59
сѣрнокислая закись желѣза средняя	—0,63
гидроксиламинъ кислый	—0,64
кислый сѣрнистокислый натрій	—0,66
сѣрнистая кислота	—0,72
сѣрнокислая закись желѣза, кислая	—0,78
щавелевокислая соль калия и окиси желѣза	—0,85
іодъ въ іодистомъ калии	—0,89
желѣзосинеродистый калий	—0,93
двухромовокислый калий	—1,06
азотистокислый калий	—1,14
растворъ хлора щелочной	—1,19
хлорное желѣзо	—1,24
азотная кислота	—1,26
растворъ брома щелочной	—1,32
хромовая кислота	—1,40
хлорноватая кислота	—1,42
бромъ въ бромистомъ калии	—1,43
іодноватокислый калий	—1,49
перекись марганца	—1,63
растворъ хлора кислый	—1,67
марганцовокислый калий	—1,76

ГЛАВА ОДИННАДЦАТАЯ.

Электролизъ и поляризація.

Когда электрической токъ входитъ или выходитъ изъ электролита, то въ этомъ мѣстѣ необходимо совершается химическій процессъ, который состоитъ въ образованіи іоновъ изъ нейтральныхъ веществъ или въ превращеніи ихъ въ нейтральное состояніе, или, наконецъ, въ повышеніи и пониженіи зарядовъ различныхъ іоновъ. Къ этимъ первичнымъ процессамъ могутъ примыкать другіе, вторичные, весьма разнообразныя процессы, которые зависятъ отъ свойствъ ваятыхъ веществъ, а также и отъ общихъ условій.

Необходимость такого процесса вытекает из того, что в электролитѣ электричество можетъ двигаться только съ іонами, между тѣмъ какъ внѣ электролита оно перестаетъ зависеть отъ нихъ. Поэтому на поверхности раздѣла необходимо должны совершаться процессы, состоящіе въ томъ, что вещества получаютъ или отдаютъ электрическіе заряды.

Процессы эти не находятся въ прямой зависимости отъ природы проводника, граничащаго съ электролитомъ. Нѣтъ никакой нужды, чтобы электродами служили металлы; еще Дэви показалъ, что на поверхности происходитъ химическій процессъ даже тогда, когда токъ выходитъ изъ электролита въ воздухъ.

Такой процессъ называется электролизомъ. Въ немъ надо принимать въ расчетъ измѣненіе какъ вещества, такъ и запаса энергіи.

Простѣйшія химическія измѣненія происходятъ въ томъ случаѣ, когда іоны, обусловливающіе переносъ электричества къ электродамъ, не измѣняя своего состава, переходятъ въ нейтральное состояніе. Это мы имѣемъ въ соляхъ тяжелыхъ металловъ, въ которыхъ металлъ выдѣляется въ нейтральномъ состояніи на катодѣ. При этомъ обыкновенно осадокъ металла принимаетъ форму катода, такъ что являемъ этимъ пользуются въ технику для покрытія предметовъ слоемъ металла и для полученія металлической накладки.

На этомъ основывается гальванопластика и гальваностегія. Для обоихъ этихъ искусствъ важно, чтобы металлическій налетъ былъ, по возможности, гладкій и связный. Это достигается тѣмъ, что поверхность, на которую ложится осадокъ, дѣлается, по возможности, гладкой, а также тѣмъ, что во время самаго осажденія механическии путемъ затрудняютъ образованіе наростовъ и неровностей. Разъ появилась нарость, между нѣмъ и анодомъ появляется лучшая проводимость, и онъ растетъ въ сайу болѣе быстрого осажденія металла.

Употребляются также и химическіе агенты, такъ какъ часто небольшія измѣненія состава ванны значительно вліяютъ на свойство осадка. Причины этого явленія выяснены лишь отчасти. Въ большинствѣ случаевъ дѣло зависитъ отъ одновременнаго выдѣленія неметаллическаго продукта электролиза (газовъ, окисей), отчего образуются дурные осадки; прибавленіе въ ванну веществъ, протвѣдствующихъ этимъ выдѣленіямъ, улучшаетъ свойство осадка. Кроме того замѣченъ пока необъясненный фактъ, что металлическіе осадки изъ комплексныхъ солей, въ которыхъ концентраціи металлическаго іона очень мала, въ большинствѣ случаевъ бывають гораздо лучше, чѣмъ изъ обыкновенныхъ нейтральныхъ солей. Прѣбромы могутъ служить серебро и золото.

Если въ растворѣ одновременно находятся нѣсколько металловъ, то они будутъ осѣдать въ порядкѣ таблицы стр. 354, т.-е. въ томъ порядкѣ, въ какомъ располагаются ихъ напряжения по отношенію къ электролитамъ. Тѣ металлы, въ которыхъ анодный характеръ или тенденція къ образованію іоновъ невелика, выдѣляются раньше, а затѣмъ слѣдуютъ другіе металлы по мѣрѣ возрастанія анодности. Напряжение металла по отношенію къ раствору зависитъ отъ концентраціи іоновъ въ послѣднемъ; пониженіе этой концентраціи до $\frac{1}{1000}$ т.-е. до предѣловъ, доступныхъ большинству аналитическихъ методовъ, въ двухатомномъ металлѣ соотвѣтствуетъ разницѣ напряженій въ 0,08V, а потому легко видѣть, что электролитическимъ путемъ можно раздѣлить такіе металлы, въ которыхъ разниця напряженій по отношенію къ растворамъ одинаковой концентраціи не превосходитъ 0,1V.

Этотъ порядокъ металловъ измѣняется при образованіи въ растворахъ сложныхъ комплексовъ, такъ какъ въ этомъ случаѣ металлъ дѣлается тѣмъ болѣе аноднымъ, чѣмъ меньше концентрація металлическаго іона въ комплексѣ. Такъ какъ аналогичныя комплексныя соединенія различныхъ металловъ въ этомъ отношеніи не одинаковы между собою, то при этомъ наблюдаются довольно значительныя измѣненія взаимнаго положенія металловъ. Такъ, цинкъ образуетъ съ цианистымъ калиемъ малопостоянное соединеніе, наоборотъ, мѣдь даетъ очень прочный комплексъ. Поэтому оба металла передвинутся въ анодную сто-

рону не въ одинаковой степени: мѣдь больше, цинкъ меньше, такъ что сдѣлаются почти одинаковыми и при электролизѣ будутъ осѣдать одновременно (въ видѣ латуни).

Если сравнить различные металлы ряда (стр. 354) между собою, то мы увидимъ, что водородъ помѣщается между свинцомъ и сурьмой; отсюда можно было бы думать, что изъ водныхъ растворовъ возможно выдѣлить сурьму, но нельзя получить свинца. Между тѣмъ извѣстно, что не только свинецъ, но и кадмій и цинкъ можно получить электролитическимъ путемъ, хотя напряжение этого металла анода въ водорода на 0,76 V.

По поводу этого мы можемъ замѣтить, что напряжение водорода указано по отношенію къ нормальному кислотному раствору и что въ нейтральной жидкости оно передвигается въ анодную сторону на 0,4 V. Но и въ этомъ случаѣ напряжение его подходит къ кадмію, цинкъ же стоитъ дальше на 0,3 V. Причина этого противорѣчія заключается въ томъ, что показанное для водорода число соответствуетъ равновѣсію. Между тѣмъ при электролитическомъ выдѣленіи водорода сперва появляется значительное пересыщеніе, и требуется извѣстное повышеніе напряженія, чтобы пузырьки газа могли выдѣлиться въ свободномъ состояніи. Этимъ и объясняется возможность электролитическаго осажденія цинка. Легко видѣть, что во избѣжаніе опаснаго сосѣдства съ напряженіемъ водорода слѣдуетъ брать нейтральный растворъ цинка и притомъ, по возможности, концентрированный. Точно такъ же осажденіе удастся тѣмъ лучше, чѣмъ глаже поверхность осадка, такъ какъ въ этомъ случаѣ задерживается появленіе первыхъ пузырьковъ газа.

Металлы, стоящіе еще дальше въ анодную сторону, уже нельзя получить при электролизѣ обыкновеннымъ путемъ. Но если взять электродъ изъ ртути или другого жидкаго металла, то удастся получить даже щелочные металлы. Это зависитъ, во-первыхъ, отъ того, что напряжение металла, раствореннаго въ ртути, менѣе анодно, чѣмъ чистаго металла, такъ какъ въ этомъ случаѣ онъ находится въ состояніи раствора, изъ котораго онъ можетъ быть выдѣленъ только при затратѣ извѣстной работы. Затѣмъ поверхность жидкаго металла представляетъ, такъ сказать, верхъ совершенства въ смыслѣ гладкости и ровности, что особенно благоприятствуетъ значительному пересыщенію водорода; такимъ путемъ удается достигнуть напряженія, потребнаго для выдѣленія названныхъ металловъ, раньше, чѣмъ появятся первые пузырьки свободного водорода.

Въ технике этимъ процессомъ пользуются для полученія щелочныхъ металловъ, а также гидратовъ ихъ окисей (дѣйствіемъ воды на амальгамы).

Подобно металлическимъ іонамъ относятся іоны галлоидовъ, которые, теряя электрической зарядъ, переходятъ въ свободное элементарное состояніе. Здѣсь также извѣстное участіе выпадаетъ на долю іоновъ воды, и если іодъ и бромъ свободно выдѣляются безъ всякихъ побочныхъ явленій, то за-то изъ воднаго раствора хлора, смотря по концентраціи его, выдѣляются то хлоръ, то кислородъ, а при фторѣ, даже независимо отъ концентраціи, всегда выдѣляется только кислородъ. Это происходитъ оттого, что разряженіе гидроксила, несмотря на его слабую концентрацію въ растворѣ фтористоводородной кислоты, совершается раньше, чѣмъ фтористыхъ іоновъ, и потому выдѣляется только кислородъ. При хлористоводородной кислотѣ разряженіе хлора совершается тѣмъ легче, чѣмъ болѣе концентрированъ растворъ въ отношеніи хлористыхъ іоновъ и чѣмъ меньше въ немъ концентрація гидроксильныхъ іоновъ. Оба эти условія выполняются въ концентрированномъ растворѣ соляной кислоты, такъ какъ въ немъ водородные іоны понижаютъ концентрацію гидроксила. Чѣмъ болѣе разведенъ растворъ, тѣмъ болѣе кислорода выдѣляется при электролизѣ.

Здѣсь необходимо обратить вниманіе на одно очень важное обстоятельство: это на значительное участіе, выпадающее при электролизѣ на долю такихъ іоновъ, которые присутствуютъ въ растворѣ въ очень небольшомъ количествѣ. Въ общемъ различные іоны участвуютъ въ переносѣ электричества сообразно

ихъ концентраціи и скорости передвиженія, тогда какъ ихъ разряженіе на электродѣ зависитъ отъ напряженія ихъ въ отношеніи нейтральной формы. Если какой-нибудь іонъ имѣетъ небольшую концентрацію, то при небольшомъ напряженіи къ разряженію сперва разряжаются наличные іоны. Отъ этого концентрація падаетъ, напряжение растетъ и при небольшой наличности вещества очень скоро начинаетъ разряжаться другой іонъ. Въ этомъ нѣтъ ничего особеннаго. Иначе обстоитъ дѣло, когда концентрація іоновъ хотя и невелика, но убыль ея тотчасъ пополняется тѣмъ или другимъ способомъ.

Это пополненіе можетъ быть двоякаго рода. Іонъ можетъ быть составной частью трудно растворимой соли, которая по мѣрѣ исчезновенія изъ раствора іоновъ переходитъ въ растворъ. Возможенъ и другой случай, и онъ встрѣчается особенно часто,—кромѣ іона въ растворѣ можетъ находиться какое-нибудь другое соединеніе, съ которымъ іонъ образуетъ химическое равновѣсіе; по мѣрѣ того, какъ іонъ исчезаетъ, за счетъ этого соединенія образуется новое его количество. Обыкновенно это соединеніе представлено сложнымъ комплексомъ, съ которымъ іонъ образуетъ равновѣсіе такого рода, что значительная концентрація этого соединенія соответствуетъ малой концентраціи іона.

Примеромъ можетъ служить циантосеребряный аніонъ комплекснаго соединенія $K/Ag(CN)_2$, который частью распадается по уравненію $Ag(CN)_2 = Ag + 2CN$. Несмотря на чрезвычайно малую концентрацію серебряныхъ іоновъ въ этомъ растворѣ (стр. 343) на катодѣ получается прекрасный серебряный налетъ даже при довольно сильномъ тогѣ, такъ какъ по мѣрѣ разряженія небольшого числа наличныхъ іоновъ въ силу приведенной реакціи образуются новые, и практически жидкость отщипывается такъ, какъ если бы все серебро находилось въ формѣ іоновъ. Сказанное относится въ равной степени къ водороду и гидроксиду или кислороду водныхъ растворовъ.

Описанное явленіе, очевидно, возможно всякій разъ, какъ можетъ происходить соответственная реакція. Но будетъ ли оно имѣть мѣсто на самомъ дѣлѣ въ данномъ случаѣ, это зависитъ до нѣкоторой степени отъ скорости реакціи.

Реакціи между іонами вообще протекаютъ очень быстро, но все-таки не мгновенно, и нѣкоторыя изъ явленій этого порядка указываютъ на то, что скорости этихъ реакціи различаются между собою въ измѣрной степени, и эти разности скоростей могутъ быть обнаружены на опытѣ.

Наряду съ полными разряженіемъ іоновъ, иногда въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ это возможно, имѣетъ мѣсто частичная отдача или полученіе заряда, или вообще измѣненіе атомности іоновъ. Такъ, закисные іоны желѣза переходятъ на анодѣ въ окисные, а эти послѣдніе на катодѣ обратно превращаются въ закисные. Подобное перезаряженіе іоновъ, очевидно, можетъ имѣть мѣсто и въ другихъ металлахъ, способныхъ давать іоны разной атомности. То же явленіе измѣненія заряда наблюдается и въ сложныхъ аніонахъ, если они могутъ проявлять различную атомность; таковы трех- и четырехатомные іоны $Fe(CN)_6$ и другіе.

Своеобразный характеръ принимаетъ это перезаряженіе іоновъ въ томъ случаѣ, если одновременно совершается измѣненіе молекулярнаго вѣса. Іоны сѣрной кислоты SO_4 , теряя на анодѣ одну единицу заряда и подвергаясь вмѣстѣ съ тѣмъ конденсаціи, переходятъ въ іоны S_2O_8 надсѣрной кислоты. То же можно сказать объ угольной кислотѣ. Точно такъ же іонъ тиосѣрной кислоты S_2O_3 долженъ переходить въ іонъ тетраіоновой кислоты S_4O_6 .

Въ извѣстномъ смыслѣ предѣльнымъ случаемъ можно назвать такіе процессы, въ которыхъ разряжающіеся іоны не могутъ давать нейтральнаго вещества одного съ ними состава по той причинѣ, что такого вещества не существуетъ. Тогда въ большинствѣ случаевъ происходитъ распаденіе, обыкновенно при участіи воды. Такъ, катионъ амміачныхъ солей NH_4 при своемъ разряженіи на катодѣ даетъ амміакъ и водородъ: $2NH_4 = H_2 + 2NH_3$; аніонъ уксусной кислоты, $CH_3 \cdot CO_2$, распадается на этианъ и углекислоту: $2CH_3CO_2 = C_2H_6 + 2CO_2$. Аніоны богатыхъ кислородомъ неорганическихъ кислотъ, теряя свой зарядъ, реагируютъ съ водой и образуютъ снова кислоту и свободный кислородъ. Если

они способны давать соединеніе, еще болѣе богатое кислородомъ, то они непосредственно переходятъ въ него; такъ, іонъ хлорноватой кислоты даетъ хлорную.

Наконецъ, въ реакціи могутъ принимать участіе вещества, находящіяся въ растворѣ. Въ этомъ случаѣ электролизъ протекаетъ аналогично процессу окислительно-восстановительныхъ элементовъ. Вещества у анода въ общемъ случаѣ окисляются, у катода восстанавливаются, что сразу видно, если мы применимъ къ нашему случаю опредѣленія, даннымъ на стр. 331.

Сюда относится главнымъ образомъ электролитическая переработка органическихъ соединеній, для чего выработано много методовъ. Методы эти имѣютъ то преимущество, что въ нихъ окисленіе и восстановленіе совершаются безъ введенія въ реакцію постороннихъ веществъ. Кроме того можно варьировать до безконечности условия реакціи, измѣняя напряженіе, пользуясь кислотой или щелочной реакціей и т. п. При этомъ выяснилось, что свойства электродовъ часто оказываютъ значительное каталитическое дѣйствіе и влияют на результатъ электролиза.

Часто возникалъ вопросъ о томъ, какую изъ реакцій, совершающихся на электродахъ, слѣдуетъ принимать за первичную, а какую за вторичную. Разъ этотъ вопросъ не можетъ быть рѣшенъ на основаніи состава іоновъ и ихъ продуктовъ, отвѣтъ на него не можетъ быть данъ безошибочно въ виду возможности нѣсколькихъ одновременныхъ реакцій. Напримеръ, подвергая электролизу водный растворъ сѣрновислого натра, мы получаемъ на анодѣ кислородъ, на катодѣ водородъ, тогда какъ жидкость становится кислой или щелочной; прежде принимали, что въ этомъ случаѣ соль распадается на кислоту и щелочь и одновременно съ тѣмъ вода также разлагается на свои элементы. Допущеніе это противрѣчитъ закону Фарадея, и Гитторъ показавъ, что проведеніе тока совершается здѣсь при посредствѣ іоновъ Na^+ и SO_4^{--} , сообразно скорости ихъ движенія. Но разряжающійся аніонъ не можетъ существовать какъ нейтральное вещество и переходить въ сѣрную кислоту и кислородъ; въ этомъ смыслѣ кислородъ является вторичнымъ продуктомъ. Точно такъ же выдѣляющійся на катодѣ водородъ представляеть такой же вторичный продуктъ: сперва выдѣляется металлическій натрій, который, вступая въ реакцію съ водой, даетъ водородъ и вѣдную щелочь. Если принять во вниманіе, что въ вѣдномъ натрѣ опять-таки содержится только іоны натрія и гидроксиза, то придется допустить, что іоны натрія разрядились только для того, чтобы снова перейти въ іонное состояніе. Поэтому въ данномъ случаѣ лучше принимать, что іоны натрія вовсе не теряютъ своихъ зарядовъ, а вмѣсто нихъ разряжаются водородные іоны. Хотя концентрація послѣднихъ незначительна, но убыль ихъ постоянно пополняется изъ воды и всегда имѣется для разряженія достаточное количество ихъ. Остающійся гидроксизъ обуславливаетъ щелочную реакцію раствора.

При приближеніи ртутнаго электрода выдѣляется действительно металлическій натрій, который растворяется въ ртути. Это зависитъ отъ того, что катодное напряженіе ртутнаго электрода можно повысить гораздо больше, чѣмъ какаго бы то ни было другого электрода (стр. 357), а съ другой стороны отъ того, что анодное напряженіе натрія въ ртутномъ растворѣ гораздо меньше, чѣмъ въ свободномъ металлическомъ состояніи. При очень большомъ разведеніи его можно сдѣлать произвольно малымъ (стр. 346), и въ такомъ случаѣ известное количество натрія будетъ поглощено ртутью раньше, чѣмъ напряженіе достигнетъ величины водороднаго напряженія. Такимъ образомъ въ этомъ случаѣ выдѣленіе натрія будетъ первичнымъ процессомъ, а когда его концентрація въ ртутномъ растворѣ достигнетъ известной величины, вмѣсто натрія въ качествѣ первичнаго продукта будетъ выдѣляться водородъ.

Аналогичнымъ путемъ можно разсматривать и другія подобныя задачи. Здѣсь слѣдуетъ разсмотрѣть еще одинъ вопросъ. Напряженіе на электродѣ зависитъ не отъ средней концентраціи вещества во всей жидкости, а только отъ концентраціи непосредственно прилежащихъ къ электроду частей ея. Если концентрація эта измѣняется отъ электролиза, то величина ея въ каждый данный моментъ у электродовъ зависитъ отъ механическихъ условий: диффузіи, мѣстныхъ токовъ, взбалтыванія и т. д. Такое же вліяніе оказываютъ различныя скорости реакцій, происходящихъ при электролизѣ. Хотя въ общемъ можно сказать, что въ каждый данный моментъ выдѣляется на электродѣ тотъ изъ іоновъ, въ которомъ напряженіе разряженія наименьшее, тѣмъ не менѣе, благодаря указаннымъ только что обстоятельствамъ, не всегда легко бываетъ рѣшить, какой изъ наличныхъ іоновъ въ данный моментъ обладаетъ этимъ свойствомъ.

Другой вопрос, касающийся явлений электролиза, относится къ работѣ, потребной для осажденія изъ раствора данного вещества. Прежде всего нужно замѣтить, что работа эта является всегда суммой двухъ членовъ, относящихся къ обоимъ электродамъ; члены эти могутъ быть сдѣланы въ значительной степени независимыми другъ отъ друга. Развитіе нашихъ познаній въ этой области науки задерживалось сильно тѣмъ, что въ большинствѣ изслѣдованій принималась въ расчетъ только сумма обоихъ процессовъ и оставались безъ вниманія отдѣльные члены ея.

Величина работы, затрачиваемой или получаемой при электролитическихъ превращеніяхъ подобно работѣ гальваническаго элемента, проявляется исключительно въ величинѣ напряженія, такъ какъ количество электричества совершенно не зависитъ отъ этихъ величинъ и опредѣляется закономъ Фарадея. Если π — напряженіе въ вольтахъ, а n — атомность разряжающихся іоновъ, то $96540 \cdot n$ будетъ работа въ джоуляхъ, потребная для осажденія одной граммъ-молекулы іона

Напряженіе при осажденіи вещества изъ его іоновъ равно тому напряженію, которое даетъ это вещество (какъ электродъ или на электродѣ) въ гальваническомъ элементѣ (Le Blanc, 1893). При этомъ предполагается, что концентрации взятыхъ веществъ одинаковы и что реакціи обратимы. Последнее условіе почти всегда имѣетъ мѣсто въ быстро протекающихъ процессахъ; въ медленно текущихъ вторичныхъ реакціяхъ на электродѣ скорость обратнаго образованія іоновъ изъ дальнѣйшихъ продуктовъ электролиза можетъ быть такъ мала, что о практической обратимости элемента не можетъ быть рѣчи. Эти случаи должны быть исключены изъ общаго правила.

Въ томъ случаѣ, когда продуктъ электролиза—твердое вещество, напримѣръ, металлъ, законъ этотъ легко провѣрить на опытѣ. Вольшую трудность представляють случаи съ газообразными продуктами, особенно съ кислородомъ и водородомъ.

Въ самомъ дѣлѣ, въ твердыхъ веществахъ напряженіе зависитъ только отъ концентрации электролита, тогда какъ при газообразныхъ продуктахъ оно въ значительной степени измѣняется явленіемъ пересыщенія. Сложность явленія, наблюдаемая въ этомъ случаѣ, въ значительной степени затрудняла открытіе закономерностей этихъ явленій, такъ какъ вначалѣ изучались главнымъ образомъ эти сложные отношенія и рассматривались какъ типичныя. Тѣмъ не менѣе доказано, что помощью того же самаго или чуть чуть большаго напряженія, сравнительно съ тѣмъ, которое получается въ кислородно-водородномъ элементѣ (стр. 348), именно напряженіемъ 1,087, можно пропустить непрерывный токъ чрезъ соответственный электролитъ, кислоту или щелочь, такъ что въ этихъ условіяхъ образование и разложеніе воды являются обратимымъ процессомъ (Le Blanc, 1893).

Подъ именемъ неполяризующихся электродовъ разумѣютъ извѣстныя комбинаціи металловъ, погруженныхъ въ растворы солей этихъ металловъ; комбинаціи эти обладаютъ тѣмъ свойствомъ, что въ нихъ при прохожденіи тока не возникаетъ никакого напряженія, дѣйствующаго въ обратномъ направленіи. Неполяризующихся въ строгомъ смыслѣ слова электродовъ вовсе не существуетъ. Токъ всегда измѣняетъ концентрацію іоновъ на электродахъ (кромѣ единичныхъ случаевъ, когда скорость обоихъ іоновъ одинакова), и измѣненіе напряженія является необходимымъ слѣдствіемъ этого.

Но можно различить различныя степени поляризаціи. Для указанной выше комбинаціи, состоящей изъ металла и раствора его соли, можно принять за правило, что она поляризуется тѣмъ легче, чѣмъ болѣе развѣденъ растворъ. Въ самомъ дѣлѣ, количество выделяющагося металла пропорціонально силѣ тока, и измѣненіе напряженія непропорціонально, ибо напряженіе измѣняется въ арифметическомъ отношеніи, тогда какъ концентрація—въ геометрическомъ. Поэтому, если при данномъ токѣ выделилось двѣ трети наличнаго металла и получилась извѣстная поляризація, то затѣмъ одной трети этого тока доста-

точно будетъ, чтобы вызвать такое же измѣненіе; наконецъ, дальше потребуется только одна девятая первоначальнаго тока для произведенія такого же эффекта.

Для устраненія поляризаціи существенно важно содержаніе металла въ растворѣ въ какой бы то ни было формѣ его, но вовсе нѣтъ нужды, чтобы онъ былъ въ формѣ іоновъ. Даже въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ концентрація іоновъ очень мала, напримеръ, въ серебряно-циановыхъ соединеніяхъ, серебряный электродъ поляризуется очень мало, такъ какъ потребляемые на электродѣ серебряные іоны тотчасъ пополняются за счетъ сложнаго комплекса. Отъ этого зависитъ напряженіе электродовъ.

Если между двумя одинаковыми неполяризующимися электродами вставить электролитъ, то такая система будетъ относиться къ пропускаемому черезъ нея току какъ металлическій проводникъ, ибо напряженіе одного электрода будетъ уничтожаться равнымъ и противоположнымъ напряженіемъ другого. До примѣненія переменныхъ токовъ это былъ единственный методъ опредѣленія сопротивленія электролита.

На границѣ двухъ электролитовъ никогда не бываетъ значительной поляризаціи благодаря тому, что напряженія жидкихъ гальваническихъ элементовъ всегда очень малы. Поэтому можно включить въ цѣпь произвольно много жидкостей, не возбуждая тѣмъ поляризаціи, стоитъ только помѣстить ихъ между электролитами двухъ одинаковыхъ неполяризующихся электродовъ.

Энергія, потребляемая поляризующимися электродами для химическаго процесса, можетъ быть снова получена, если соединить ихъ между собою проводникомъ; въ этомъ случаѣ химическій процессъ идетъ въ обратную сторону. Такимъ образомъ подобная система можетъ служить электрическимъ аккумуляторомъ. Мы уже имѣли случай замѣтить, что въ принципѣ всякій электролитическій процессъ обратимъ, но крайней мѣрѣ въ томъ случаѣ, когда это „обращеніе“ совершается очень скоро послѣ электролиза и когда на электродахъ выделяющіеся продукты не удаляются отъ проводящихъ поверхностей, такъ какъ въ противномъ случаѣ они не могли бы принять участія въ обратномъ процессѣ.

Для практическихъ цѣлей однимъ перечисленныхъ свойствъ еще недостаточно, такъ какъ въ этомъ случаѣ важно, чтобы аккумуляторъ возможно долго сохранялъ въ неизмѣнномъ видѣ свою энергію и чтобы въ немъ можно было собрать возможно большее количество ея. Такимъ образомъ хотя аккумуляторомъ можетъ служить всякій гальванический элементъ, въ которомъ при обратномъ токѣ химическій процессъ можетъ сдѣлаться обратнымъ (например, элементъ Даниэля), тѣмъ не менѣе практической выборъ удобнаго аккумулятора оказывается въ значительной степени ограниченнымъ названными условіями, и до сихъ поръ удобнымъ оказался единственный типъ аккумуляторовъ—свинцовый аккумуляторъ.

Свинцовый аккумуляторъ состоитъ изъ двухъ электродовъ, изъ возможно пористаго, но достаточно стойкаго свинца, помѣщеннаго въ разведенную серную кислоту. Одна изъ этихъ пластинокъ помѣщается предварительно въ серную кислоту и чрезъ нее пропускаютъ токъ, причемъ пластинка служитъ анодомъ; при этомъ свинецъ переходитъ въ перекись (см. ниже). При замыканіи аккумулятора SO_4^{--} —іоны серной кислоты идутъ въ пластинкѣ металлическаго свинца, а H^+ —іоны къ пластинкѣ, покрытой перекисью. На первой, согласно уравненію $Pb + SO_4 = PbSO_4$, образуется сернокислый свинецъ, такъ какъ здѣсь разряжающіеся іоны SO_4 соединяются съ металлическимъ свинцомъ. На другомъ электродѣ перекись восстанавливается дѣйствіемъ водорода въ окись, которая даетъ съ серною кислотой сернокислый свинецъ. Въ результатѣ при прохожденіи тока на обоихъ полюсахъ образуется сернокислый свинецъ. При этомъ освобождается значительная энергія, такъ какъ напряженіе достигаетъ 2V.

Если теперь послѣ разряженія аккумулятора, когда на обоихъ полюсахъ его образовался сернокислый свинецъ, пропустить токъ противоположнаго направленія, то на катодѣ водородъ станетъ вытѣснять свинецъ изъ сернокислой соли и получатся серная кислота и металлическій свинецъ. Іоны SO_4^{--} переходятъ къ аноду, разряжаются тамъ и реагируютъ съ сернокислымъ свинцомъ и водой, согласно уравненію: $PbSO_4 + SO_4 + 2H_2O =$

$= PbO_2 + 2H_2SO_4$. Здесь образуется снова перекись, и аккумулятор возвращается въ прежнее состояніе.

Благодаря тому счастливому обстоятельству, что на обѣихъ электродахъ дѣйствуетъ одинъ и тотъ же металлъ, а также тому, что въ этой комбинаціи всѣ соединенія, за исключеніемъ сѣрной кислоты, трудно растворимы, свинцовый аккумуляторъ имѣетъ много важныхъ преимуществъ. Во-первыхъ, въ немъ реагирующія вещества не могутъ удалиться въ силу диффузіи отъ электродовъ, на которые они должны реагировать (какъ сѣрнико-кислая мѣдь въ элементѣ Даниэля), а затѣмъ въ немъ исключена возможность „мѣсныхъ токовъ“, которые происходятъ оттого, что нѣкоторое количество катоднаго металла выдѣляется на анодѣ и образуетъ замкнутый элементъ съ бесполезной тратой аноднаго металла. Это два важныхъ обстоятельства, способствующихъ устраненію бесполезной траты энергіи. Большой недостатокъ этого аккумулятора заключается въ большой величинѣ электрохимическаго эквивалента свинца, такъ какъ благодаря этому на вѣсовую единицу электрода можетъ быть накоплено сравнительно мало энергіи.

Примѣненіе этого аккумулятора показало, что изъ него въ лучшемъ случаѣ можно получить 0.9 затраченной энергіи. Потери объясняются главнымъ образомъ тѣмъ, что при прохожденіи тока концентрація сѣрной кислоты въ значительной степени измѣняется. Приведенное выше уравненіе химическаго процесса показываетъ, что при работѣ аккумулятора на обѣихъ электродахъ потребляется сѣрная кислота, переходя изъ раствора на электроды. Наоборотъ, при зарядкѣ снова выдѣляется свободная сѣрная кислота. Поэтому при работѣ аккумулятора концентрація сѣрной кислоты на электродахъ понижается, а потому, какъ это слѣдуетъ изъ изученія вліянія концентрацій, падаетъ и напряженіе. Во время работы напряженіе поддерживается лишь постольку, поскольку количество сѣрной кислоты возмѣщается благодаря диффузіи и токамъ.

Наоборотъ, при зарядкѣ концентрація сѣрной кислоты на обѣихъ электродахъ увеличивается, а потому напряженіе становится выше нормальнаго, такъ что для зарядки требуется сравнительно больше энергіи.

Изъ сказаннаго слѣдуетъ, что потеря напряженія при работѣ и повышеніе его при зарядкѣ больше, чѣмъ сильнѣе токъ, такъ какъ при этомъ выравниваніе концентрацій менѣе совершенно. Этимъ объясняется извѣстное изъ практики явленіе, что (въ извѣстныхъ предѣлахъ) аккумуляторъ оказывается тѣмъ выгоднѣе въ отношеніи энергіи, чѣмъ менѣе сила тока, приходящаяся на единицу поверхности электродовъ.

Кромѣ этихъ потерь слѣдуетъ принимать во вниманіе сопротивленіе элемента и соответственное превращеніе электрической энергіи въ теплоту. Потерю эту можно сдѣлать очень малой, употребляя электроды въ формѣ пластинокъ съ возможно большой поверхностью и располагая ихъ такъ, чтобы слой кислоты между ними былъ возможно тонокъ. Благодаря этому внутреннее сопротивленіе въ хорошемъ аккумуляторѣ очень мало, и въ большинствѣ случаевъ его можно не принимать во вниманіе.

КНИГА ДЕСЯТАЯ.

Фотохимія.

ГЛАВА ПЕРВАЯ.

Лучистая энергія.

Въ наиболѣе общемъ и наиболѣе точно установленномъ изъ всѣхъ законовъ природы, въ первомъ законѣ энергетика, или законѣ сохранения энергіи имѣется пробѣлъ, который не поражаетъ насъ своимъ исключительнымъ положеніемъ лишь потому, что всегда у насъ передъ глазами. Пробѣлъ этотъ заключается въ томъ, что въ очень и очень многихъ случаяхъ наличная энергія вдругъ исчезаетъ и затѣмъ снова появляется, но уже въ другомъ мѣстѣ и при томъ такъ, что существованіе ея въ промежуточномъ пространствѣ не прояв-

ляется ни въ какихъ измѣненіяхъ его свойствъ. Всякую другую форму энергіи можно обнаружить въ томъ мѣстѣ, гдѣ она находится, какъ таковую, не измѣняя присущей ей формы, по ея свойствамъ. Въ описываемомъ нами случаѣ это невозможно. Мы можемъ только изъ того пространства, въ которомъ исчезла энергія, получить равное исчезнувшей количество энергіи въ другой формѣ ея, легче всего, какъ это всегда бываетъ, въ видѣ теплоты; помимо этого въ такомъ пространствѣ съ исчезнувшей энергіей не происходитъ никакихъ измѣримыхъ измѣненій.

Всѣмъ извѣстно, что съ появленіемъ своихъ надъ горизонтомъ солнца плаваетъ на землю мощный потокъ энергіи. Большая часть ея проявляется на земной поверхности свое дѣйствіе въ видѣ тепла, часть — какъ механическая, химическая и электрическая энергія. Ночью этотъ потокъ энергіи прекращается или даже направленіе его мѣняется въ обратное отъ земной поверхности. Пространство, черезъ которое льется этотъ потокъ, нисколько не мѣняется при этомъ своихъ свойствъ, какъ если бы этого потока вовсе не существовало.

Въ цѣляхъ примѣненія перваго закона мы предположимъ, что несмотря на исчезновеніе энергіи она продолжаетъ существовать въ этомъ промежуточномъ пространствѣ, но принимаетъ форму, недоступную непосредственному наблюденію. Допущеніе это обосновывается тѣмъ, что исчезновеніе это лишь временное; даже на такомъ громадномъ разстояніи, какое существуетъ между солнцемъ и землею, излучаемая солнцемъ энергія исчезаетъ всего лишь на девять минутъ и по истеченіи этого времени снова появляется на землѣ, превращаясь въ одну изъ формъ, доступныхъ непосредственному наблюденію и измѣренію. Далѣе это исчезновеніе и обратное появленіе энергіи регулируются строго опредѣленными законами, помощью которыхъ можно объяснить столько разнообразныхъ явленій, что самымъ простымъ изъ всѣхъ возможныхъ предположеній, оказывается допущеніе особой формы энергіи, которая, будучи сама по себѣ недоступна наблюденію, обнаруживается только при превращеніи въ другія формы ея. Эту форму энергіи называютъ лучистой энергіей.

Лучистую энергію мы узнаемъ главнымъ образомъ по двумъ ея превращеніямъ. Одно изъ этихъ превращеній—это переходъ лучистой энергіи въ теплоту: переходъ этотъ ежечасно наблюдается въ обоихъ направленіяхъ. Другое превращеніе совершается въ нашемъ глазу и имѣетъ, по всему вѣроятію, химическій характеръ. Ощущаемую этимъ путемъ лучистую энергію мы называемъ свѣтомъ. Съ помощью приборовъ, построенныхъ на основаніи этихъ превращеній, удалось обнаружить слѣдующія характерныя свойства лучистой энергіи.

Движеніе лучистой энергіи въ пространствѣ совершается не мгновенно, но имѣетъ опредѣленную, хотя и очень большую скорость. Въ пустотѣ скорость этого движенія равна 3×10^{10} ст. въ секунду. Въ другихъ средахъ распространеніе лучистой энергіи всегда сопровождается частичнымъ превращеніемъ ея въ другія формы, главнымъ образомъ въ теплоту. Во многихъ случаяхъ это побочное превращеніе такъ незначительно, что распространеніе лучистой энергіи можно прослѣдить на очень далекое разстояніе. Оказывается, что въ такихъ средахъ скорость лучистой энергіи всегда меньше, чѣмъ въ пустотѣ.

Въ силу этихъ различій лучистая энергія распространяется прямолинейно только въ тѣхъ средахъ, гдѣ скорость ея одинакова; въ другихъ средахъ происходитъ измѣненіе направленія. Геометрическіе законы этихъ явленій разсматриваются въ оптикѣ, и здѣсь мы не будемъ ихъ касаться.

Второе весьма важное свойство лучистой энергіи — это ея періодическій характеръ. Процессы, совершающіеся въ какой-нибудь точкѣ пространства, которая воспринимаетъ лучистую энергію, проходящую по нему, превращая ея въ другія формы, чередуются въ правильные промежутки времени весьма малой продолжительности; точно такъ же въ двухъ смежныхъ точкахъ подобнаго про-

странства въ данной моментъ времени совершается не одинъ и тотъ же процессъ; процессы въ смежныхъ точкахъ различны, но повторяются въ правильной послѣдовательности черезъ короткіе промежутки. На основаніи этого лучистой энергіи приписываютъ свойства полнообразнаго колебательнаго движенія. Воздерживаясь отъ гипотетическихъ приближеній и ограничиваясь лишь необходимымъ, мы можемъ сказать, что свойства лучистой энергіи, т. е. ея способность превращаться въ другія формы энергіи, періодически измѣняются во времени и пространствѣ. Періодъ въ пространствѣ называется длиной волны, періодъ во времени—продолжительностью колебанія. Первая обозначаетъ пространство, вторая—время, черезъ которыя повторяются тѣ же свойства луча.

Опытъ показываетъ, что эти періоды времени и пространства въ различныхъ случаяхъ различны. Вместе съ тѣмъ измѣняется въ различныхъ средахъ и скорость движенія и притомъ въ различныхъ отношеніяхъ; въ пустотѣ она не зависитъ отъ длины волны. Между тремя величинами,—длиной волны λ , продолжительностью колебанія s и скоростью v ,—существуетъ слѣдующее соотношеніе: $vs = \lambda$. Величина обратная продолжительности или періоду колебанія s называется числомъ колебаній $n = 1/s$. Оно показываетъ число періодовъ въ одну секунду.

Длины волнъ лучей видимаго свѣта были уже приведены выше (стр. 97); онѣ колеблются между 40 и 70×10^{-6} ст. Но этимъ не ограничивается возможная длина волнъ; удается получить еще болѣе короткія волны длиною въ 10×10^{-6} ст. Что касается болѣе длинныхъ волнъ, то въ настоящее время границы ихъ указать невозможно.

Для срадняго (зеленаго) свѣта съ длиною волны 5×10^{-5} ст. продолжительность колебанія $s = 5 \times 10^{-5} / 3 \times 10^{10} = 1,67 \times 10^{-13}$ секунды, а число колебаній въ секунду $0,6 \times 10^{13}$.

Значеніе лучистой энергіи для общей химіи заключается во взаимной превратимости лучистой и химической энергіи. Изученіе энергіи, поглощаемой живыми организмами, а также применяемой для техническихъ цѣлей, показываетъ, что химическая энергія играетъ наиболѣе важную роль изъ всѣхъ формъ энергіи. Ближайшее изслѣдованіе происхожденія этой энергіи показываетъ, что она порождается солнцемъ и попадаетъ на землю въ формѣ лучистой энергіи. Здѣсь она превращается большей своей частью въ теплоту и черезъ нее въ механическую энергію метеорологическихъ процессовъ, которые проявляются въ движеніи воздуха и воды. Другая часть полученной энергіи переходитъ въ форму химической энергіи при содѣйствіи растительныхъ организмовъ.

Подъ дѣйствіемъ солнечныхъ лучей въ растеніи совершается рядъ химическихъ процессовъ, ближайшія подробности которыхъ по большей части еще не выяснены, но въ результатъ которыхъ получается разложеніе атмосферной углекислоты на кислородъ и углеродистыя соединенія; кислородъ выдѣляется въ свободномъ состояніи, а углеродистыя соединенія остаются въ растеніи въ видѣ крахмала. Сгораніе крахмала въ углекислоту и воду даетъ 17,24 J на каждый граммъ; слѣдовательно, на образованіе крахмала изъ доступныхъ растенію веществъ, углекислоты и воды, требуется какъ-разъ такое же количество энергіи. Эта энергія цѣликомъ получается отъ солнца въ видѣ лучистой энергіи, такъ какъ возстановленіе углекислоты въ растеніяхъ совершается только подъ вліяніемъ солнечнаго свѣта.

Легко убѣдиться, что этотъ процессъ доставляетъ намъ энергію въ формѣ, болѣе удобной для технического приложенія, чѣмъ метеорологическіе процессы. И дѣйствительно, энергія, доставляемая намъ вѣтряными и водяными двигателями, очень мала сравнительно съ энергіей, накопленной жизнедѣятельностью растеній. Весь применяемый въ техникахъ горючій матеріалъ—растительнаго происхожденія. Человѣческій и животный организмы точно такъ же покрываютъ свою трату энергіи не плача, какъ за счетъ энергіи, накопленной растеніемъ.

Второе весьма важное свойство лучистой энергіи заключается въ ея способности весьма тонко разсѣиваться въ пространствѣ. Въ противоположность

теплотѣ, связанной непосредственно съ матеріей и подверженной постоянному уравненію или диффузіи, пространственныя различія лучистой энергіи неизмѣнно сохраняются даже послѣ того, какъ лучъ пройдетъ милліоны миль въ пространствѣ.

Отъ этого свойства зависитъ способность нашего зрѣнія, — способность, которая, по выраженію Гершеля, болѣе всякой другой даетъ намъ свѣтла вездѣсущія. Безчисленныя тончайшія различія, которыя запечатлѣваются въ себѣ лучетѣя энергіи, покидая объектъ, вызываютъ на скѣтатѣ нашего глаза соответственныя химическія измѣненія, которыя даютъ намъ болѣе вѣрную и полную картину вѣшняго міра, чѣмъ все прочія чувства. Это свойство лучистой энергіи приобрѣло также и техническое значеніе. Въ фотографіи на чувствительной пластинкѣ вызываются аналогичныя процессы, которые позволяютъ намъ запечатлѣть на продолжительное время мгновенныя состоянія и явленія.

Научная фотохимія, какъ и термохимія, развиваются въ области физіологіи и техники, и нельзя сказать, чтобы начало обѣихъ этихъ вѣтвей знанія было особенно отдалено отъ насъ. Въ 1772 году Пристлей замѣтилъ, что зеленныя растенія на солнечномъ свѣтѣ улучшаютъ воздухъ, испорченный дыханіемъ. Затѣмъ Сенебье и Ингенгусъ открыли, что процессъ этотъ заключается въ разложеніи углекислоты и выдѣленіи кислорода. Важная роль, выпадающая на долю этого процесса въ экономіи природы, была выяснена только Либихомъ (1840) и Р. Мейеромъ (1842).

Первыя наблюденія объ образованіи свѣтовыхъ отпечатковъ помощью хлористаго серебра принадлежатъ Шульцу (1727); но они оставались полузабытыми. Способность различныхъ свѣтовыхъ лучей оказывать различное дѣйствіе на это свѣточувствительное вещество было открыто Шееле (1777), который впервые фотографировалъ спектръ; Риттеръ открылъ (1791), что химическое дѣйствіе простирается за предѣлы видимаго спектра. Затѣмъ Воластонъ пользовался почерченіемъ хлористаго серебра для копировки силуэтовъ. Собственно фотографія ведетъ свое начало отъ Дагерра (1838), который открылъ процессъ проявленія свѣтового отпечатка и тѣмъ далъ возможность сохранять на продолжительное время изображенія, получаемыя въ камерѣ-обскурѣ, и производить фотографическіе отпечатки въ очень короткое время. Процессъ этотъ заключается въ томъ, что чрезвычайно слабое химическое дѣйствіе свѣта, не вызывающее никакого видимаго измѣненія свѣточувствительной поверхности, становится видимымъ благодаря особой химической обработкѣ пластинки и такимъ образомъ превращается въ фотографическое изображеніе. И хотя съ теченіемъ времени средства измѣнились въ значительной степени, но принципъ остался все тотъ же.

ГЛАВА ВТОРАЯ.

Излученіе и поглощеніе.

Хотя взаимное превращеніе химической и лучистой энергіи должно составить главную часть послѣдующаго изложенія, тѣмъ не менѣе мы считаемъ нужнымъ указать, по крайней мѣрѣ въ общихъ чертахъ, и другія превращенія лучистой энергіи, такъ какъ они также имѣютъ нѣкоторое значеніе съ химической точки зрѣнія.

Легче всего получается лучистая энергія изъ теплоты. Всѣмъ хорошо извѣстно, что теплое тѣло постоянно теряетъ лучистую энергію, и это излученіе зависитъ отъ свойствъ его поверхности, отъ температуры и свойствъ окружающей среды. Явленіе это носитъ настолько общій характеръ, что лучистую энергію называли прежде лучистой теплотой. Но такъ какъ эта форма энергіи лишена характерныхъ свойствъ теплоты и такъ какъ происхожденіе ея связано

не съ одной только теплотой, то названіе это слѣдуетъ оставить какъ одно-стороннее и способное благодаря этому ввести въ заблужденіе.

Если въ данное пространство помѣстить два тѣла различной температуры, то температура ихъ сдѣлается въ концѣ-концовъ одинаковой; для этого нѣтъ нужды, чтобы тѣла находились въ непосредственномъ соприкосновеніи между собою; равновѣсіе можетъ установиться при посредствѣ лучистой энергіи. Отсюда вытекаетъ весьма важное соотношеніе, установленное впервые Кирхгофомъ (1859). Если ради простоты представимъ себѣ двѣ равновеликія поверхности, имѣющія различную температуру, и предположимъ, что поверхности эти расположены такъ, что могутъ посылать свои лучи только другъ къ другу, то между ними произойдетъ обменъ энергіи, и въ концѣ-концовъ температура ихъ сдѣлается одинаковой. Это необходимо слѣдуетъ изъ второго закона, ибо система, которая образуетъ температурное равновѣсіе однимъ какимъ-нибудь путемъ, въ данномъ случаѣ путемъ лучеиспусканія, должна давать температурное равновѣсіе и при другихъ комбинаціяхъ, напримѣръ, при непосредственномъ соприкосновеніи.

Въ этомъ состояніи равновѣсія взаимное излученіе таково, что каждая поверхность теряетъ черезъ лучеиспусканіе какъ-разъ столько энергіи, сколько сама получаетъ черезъ поглощеніе. Если коэффициентъ лучеиспусканія (излученія, эмиссіи), т. е. количество энергіи, излучаемой первой поверхностью въ одну секунду, назвать черезъ A , то вторая поверхность поглотитъ не всю эту энергію, а лишь часть ея; обозначаемъ эту часть черезъ bA , гдѣ b — коэффициентъ поглощенія (абсорпціи) второй поверхности; остатокъ $(1 - b)A$ снова возвращается къ первой поверхности и поглощается ею. Такимъ образомъ первая поверхность теряетъ всего bA единицъ энергіи. Далѣе, вторая поверхность излучаетъ B единицъ энергіи, изъ коихъ aB единицъ поглощаются первой поверхностью, а остатокъ возвращается обратно. Въ результатѣ первая поверхность теряетъ въ общемъ $bA - aB$ единицъ, а вторая $aB - Ab$. Но при равновѣсіи, когда температура одинакова, обѣ потери должны быть равны нулю, и потому $Ab = aB$ или $A/a = B/b$, т. е. отношеніе между коэффициентами поглощенія и лучеиспусканія, для всѣхъ веществъ одинаково, если только температура ихъ одинакова.

Равенство температуръ, устанавливающееся при лучеиспусканіи, получится и въ томъ случаѣ, если вмѣсто приведенныхъ простѣйшихъ отношеній взять другія, болѣе сложныя; отсюда слѣдуетъ, что приведенный законъ справедливъ для всякихъ поверхностей и для всякаго рода лучей. При этомъ не только общее поглощеніе и лучеиспусканіе пропорціональны между собою; отношеніе это должно имѣть мѣсто въ отдѣльности для всякаго рода лучей (которые характеризуются своимъ періодомъ и плоскостью колебаній).

Такимъ образомъ, если данное тѣло обладаетъ способностью особенно обильно излучать какіе-нибудь одни лучи, то оно въ то же время должно въ той же степени сильнѣе поглощать эти самые лучи. Наоборотъ, если бы была поверхность, способная отражать всѣ падающіе на нее лучи, то она не была бы способна испускать лучи.

Какъ конечный, предѣльный случай мы можемъ представить себѣ тѣло, поглощающее всѣ падающіе на него лучи, безъ отраженія какой-либо ихъ части. Для такого тѣла коэффициентъ поглощенія будетъ равенъ единицѣ. Пусть это будетъ первое тѣло; тогда a будетъ $= 1$ и $S = B/b$, гдѣ S обозначаетъ коэффициентъ лучеиспусканія для этого особеннаго случая. Такое тѣло мы называемъ чернымъ. Уравненіе показываетъ, что лучеиспусканіе данного тѣла B всегда должно быть меньше, чѣмъ лучеиспусканіе черного тѣла, и притомъ какъ-разъ въ отношеніи коэффициента поглощенія b . Другими словами, чтобы найти лучеиспусканіе какого-нибудь тѣла, нужно помножить лучеиспусканіе черного тѣла на коэффициентъ поглощенія данного тѣла.

Такимъ образомъ излученіе черного тѣла оказывается чрезвычайно важной основной величиной. Оно зависитъ отъ температуры, именно возрастаетъ

пропорционально четвертой степени абсолютной температуры (Stefan (1879) Boltzmann (1884) количество энергии, излучаемое одним квадратным сантиметромъ въ одну секунду, выражается въ абсолютныхъ единицахъ такъ: $S=5,32 \times 10^{-8} T^4$ эрговъ. Такъ какъ черное тѣло въ указанномъ выше смыслѣ не болѣе какъ абстракція, то прежде всего является вопросъ, какъ его воспроизвести на опытѣ. Отвѣтъ будетъ такой: маленькое отверстіе въ пространствѣ, ограниченномъ стѣнками изъ любого матеріала при данной температурѣ, будетъ играть роль черной поверхности, по величинѣ равной данному отверстию. Доказать это можно на основаніи слѣдующаго соображенія: всякій лучъ, попадающій въ подобное пространство въ силу многократнаго отраженія отъ частей поглощающихъ стѣнокъ, будетъ поглощенъ цѣликомъ прежде, чѣмъ часть его найдетъ себѣ выходъ черезъ отверстіе. Такое пространство имѣетъ коэффициентъ абсорпціи, равный единицѣ, и, слѣдовательно, его лучеиспусканіе равно лучеиспусканію черной поверхности (Kirchhoff, 1859).

Наряду съ общей излучательной способностью излученіе лучей отдѣльныхъ періодовъ тоже выражается общей функціей температуры. Исслѣдованія этого вопроса въ послѣднее время также привели къ выводамъ общаго характера, входить въ подробный разборъ которыхъ здѣсь не мѣсто.

Важное отношеніе между лучистой энергіей и свойствами матеріальныхъ веществъ заключается въ томъ, что возникновеніе и превращеніе этой энергіи въ веществахъ подчиняется извѣстной закономерности въ отношеніи ея періодичности. Во многихъ случаяхъ развивается или превращается излученіе только опредѣленнаго періода, и этотъ фактъ даетъ возможность заключать о періодичномъ характерѣ извѣстныхъ свойствъ данныхъ тѣлъ. Наоборотъ, отсутствіе такого специфическаго излученія или поглощенія приводитъ къ заключенію объ отсутствіи этихъ періодическихъ свойствъ въ тѣлѣ, а это въ данномъ случаѣ равнозначно тому, что изслѣдуемая свойства имѣютъ всѣ возможные въ данныхъ границахъ періоды.

Непосредственное отношеніе между лучеиспусканіемъ и поглощеніемъ даетъ два способа для опредѣленія этихъ періодовъ: можно либо изслѣдовать періоды излученія, испускаемаго даннымъ тѣломъ, либо, пропустивъ черезъ данное тѣло лучи, содержащіе всѣ возможные періоды, опредѣлить, какіе періоды тѣло поглощаетъ. Оба способа одинаково употребительны. Въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ примѣнялись оба способа къ одному и тому же веществу при равныхъ условіяхъ, получались согласные результаты.

Въ простѣйшемъ видѣ эти отношенія выражаются у газовъ. Газы, доведенные до свѣченія высокой температурой или другимъ путемъ (напр., электрическимъ разрядомъ), испускаютъ лучи вполне опредѣленнаго періода, который зависитъ отъ химической природы газовъ, но въ широкихъ предѣлахъ не зависитъ отъ температуры (Bunsen und Kirchhoff, 1859). Число такихъ періодовъ не ограничивается однимъ для каждаго вещества; напротивъ того, число періодовъ для каждаго вещества очень значительно, если только изслѣдованіе производится въ достаточно широкихъ предѣлахъ температуры; только всѣ они разбросаны по - одиночкѣ въ широкой области возможныхъ періодовъ, а промежуточные періоды отсутствуютъ.

Чтобы сдѣлать эти періоды видными при одновременномъ ихъ существованіи, пользуются дисперсіей стеклянной или иной прозрачной призмы, а также отраженіемъ отъ дифракціонной рѣшетки. Изслѣдуемый источникъ свѣта помещаютъ передъ узкой щелью, расположенной въ фокусѣ собирающей линзы, и, получивъ параллельный пучекъ лучей, пропускаютъ его черезъ призму. Въ этой призмѣ свѣтъ испытываетъ различную степень отклоненія сообразно своимъ періодамъ: рассматривая пучекъ свѣта черезъ подзорную трубу, установленную на безконечно удаленный предметъ, наблюдаютъ вмѣстѣ одного изображенія щели столько различныхъ параллельныхъ, рядомъ лежащихъ изображеній, сколько различныхъ родовъ лучей заключается въ его источникѣ. Свѣтъ раскаленныхъ твердыхъ и жидкихъ тѣлъ обыкновенно однопериоденъ, т.-е. въ немъ есть всѣ періоды. Изображеніе въ этомъ случаѣ принасматъ видъ непрерывной свѣтовой ленты, въ которой

есть всё дѣйствіе, отъ краснаго до фіолетоваго, съ непрерывными между ними переходами. Если же, наоборотъ, имѣется всего нѣсколько періодовъ, то вмѣсто непрерывной ленты появляется рядъ рѣзкоограниченныхъ линий, имѣющихъ ширину, разную оптической ширины щели. Такія свѣтовые изображенія, въ которыхъ лучи свѣта расположены по періодамъ, называются спектрами, а аппараты для полученія этихъ изображеній—спектральными аппаратами.

Въ спектрѣ, полученномъ преломленіемъ лучей въ призмѣ, не существуетъ простой связи между періодами и отклоненіемъ луча, но эта связь имѣется въ спектрахъ, полученныхъ посредствомъ дифракціонной рѣшетки. Отсылая читателя за подробностями къ курсамъ физики, мы укажемъ здѣсь только, что при полученіи спектра съ помощью рѣшетки уголъ отклоненія пропорціоналенъ длинѣ волны отклоняемаго луча. Поэтому посредствомъ отраженія получаютъ теоретически болѣе простые спектры. Въ то же время этимъ путемъ получается болѣе значительная дисперсія различныхъ лучей, такъ, что дифракціонныя рѣшетки позволяютъ наблюдать свѣтъ значительно подробнѣе, чѣмъ приборы съ призмами. Соединяя въ одномъ приборѣ полученіе изображенія и дисперсію посредствомъ рѣшетки, устроенной на вогнутомъ зеркалѣ большого радіуса, получаютъ самый совершенный спектральный аппаратъ, какимъ теперь располагаетъ наука.

Для полученія спектровъ свѣтящихся газовъ и паровъ ихъ нагреваютъ подходящимъ образомъ и изслѣдуютъ полученный свѣтъ спектральнымъ аппаратомъ. Удобнѣе всего нагревать на почти бездѣйтельномъ пламени бузеповской горѣлки; введенныя въ него вещества, испаряясь или превращаясь, даютъ желаемыя газы. Но температура этого пламени не настолько высока, чтобы довести до свѣченія всѣ газы. Для полученія высшихъ температуръ пользуются электрическимъ разрядомъ. Образуютъ свѣтовую дугу между двумя угольными полюсами и помѣщаютъ испаряемое вещество на болѣе горячемъ положительномъ углѣ. Проще всего это устроить, взявъ уголь въ формѣ трубки, и наполнивъ ее веществомъ. Если опять продолжается недолго, то вещество помѣщаютъ въ кратерообразное углубленіе, образующееся на положительномъ углѣ.

Еще выше получается температура при проскакиваніи электрическихъ искръ между электродами, въ матеріалѣ которыхъ содержится изслѣдуемое вещество. Если вещество при обыкновенной температурѣ газообразно, то электроды окружаютъ газомъ.

Во всѣхъ этихъ случаяхъ вмѣстѣ со спектромъ изслѣдуемыхъ тѣлъ получаютъ спектры другихъ валичныхъ веществъ. Послѣднія нужно предварительно изслѣдовать, чтобы знать, куда отнести получаемыя линии. Здѣсь встрѣчаются большія затрудненія, такъ какъ часто незначительныя примѣси, присутствіе которыхъ инымъ путемъ определить не удается, даютъ очень сильныя спектральныя явленія.

Общіе законы, установленные въ настоящее время для спектровъ различныхъ веществъ, можно формулировать слѣдующимъ образомъ.

Опредѣленный спектръ принадлежитъ всегда опредѣленному веществу; у разныхъ веществъ никогда не бываетъ одинаковыхъ спектровъ.

Повидимому, обратнаго положенія высказать нельзя, потому что извѣстно много случаевъ, когда одно и то же вещество даетъ разные спектры. Прежде пытались объяснять это различіе предположеніемъ, что различные спектры относятся къ различнымъ молекулярнымъ состояніямъ вещества. Но такое объясненіе оказывается неподходящимъ, потому что многія вещества, извѣстныя только въ одномъ состояніи, даютъ разные спектры. Наиболѣе рѣзкимъ примѣромъ служитъ аргонъ; какъ теперь извѣстно, его надо считать одноатомнымъ газомъ, соединеній онъ не образуетъ, а между тѣмъ даетъ минимумъ три спектра, существенно отличающихся другъ отъ друга.

Причина образованія различныхъ спектровъ заключается, повидимому, всецѣло въ различіи температуры, но при этомъ только очень большія колебанія ея могутъ повліять на измѣненіе спектра.

Соединенія имѣютъ спектры, отличные отъ спектровъ составляющихъ элементовъ.

Спектры различныхъ веществъ, образующіеся вмѣстѣ и одновременно, независимы другъ отъ друга, т. е. вполне аддитивны (отсюда громадное аналитическое значеніе спектральныхъ явленій, ибо нѣтъ нужды раздѣлять вещества особыми реакціями). Тѣмъ не менѣе отношенія между спектрами элемен-

товъ и спектрами ихъ соединеній съ точностью неизвѣстны. Отчасти это происходитъ отъ того, что вообще трудно отнести спектры соединеній къ опредѣленнымъ веществамъ, такъ какъ природа соединеній, образующихся изъ элементовъ при высокой температурѣ, очень мало выяснена.

Въ спектрахъ поглощенія сложныхъ веществъ существуетъ связь между природой соединенія и спектромъ, что будетъ указано ниже.

Различныя линіи одного и того же спектра находятся въ законномъѣрной связи другъ съ другомъ.

Общая форма этой связи еще не установлена точно. Въ отдѣльныхъ случаяхъ наблюдается отношеніе $n = A - B/m^2$, гдѣ n —число колебаній, линіи, A и B —константы, а m —рядъ цѣлыхъ чиселъ. Для водорода это отношеніе выполняется съ особенной точностью. Для другихъ элементовъ по большей части нужно прибавлять еще членъ C/m^4 . Бываетъ также, что линіи одного и того же спектра распадаются на нѣсколько такихъ рядовъ, въ которыхъ константы имѣютъ различныя значенія.

Близкіе другъ къ другу элементы даютъ близкіе по строенію спектры.

Уже первые наблюдатели замѣтили сходство въ спектрахъ щелочныхъ металловъ, такъ какъ уже немногія линіи въ пламени бунзеновской горѣлки указываютъ на аналогію въ строеніи. Эта аналогія заключается въ томъ, что у калия, рубидія и цезія колебанія въ соответственныхъ линіяхъ съ повышеніемъ пайнаго вѣса становятся медленнѣе. Даже въ болѣе обильныхъ линіяхъ спектрахъ этихъ элементовъ, полученныхъ въ электрической дугѣ, существуютъ аналогичныя отношенія для константъ вышеупомянутыхъ рядовъ. Такая же аналогія найдена для двухатомныхъ элементовъ ряда магнія.

Отношеніе между лучеиспусканіемъ и поглощеніемъ точнѣе всего можно провѣрить на газахъ. Оно приводитъ къ явленію обращенія линій. Если при извѣстныхъ условіяхъ непрерывный спектръ образуется въ присутствіи даннаго газа, то на мѣстѣ свѣтлыхъ линій свѣтящагося газа появляются темныя. Это бываетъ въ тѣхъ случаяхъ, когда непрерывный спектръ обладаетъ значительно болшею свѣтовою силой, чѣмъ спектръ газа. Тогда свѣтъ, проходя чрезъ слой газа, теряетъ соответственные лучи благодаря поглощенію, а свѣченіе газа, обладающаго небольшою силой, незамѣтно на свѣтломъ фонѣ непрерывнаго спектра. Вообще легче всего обращаются самыя свѣтлыя линія, такъ какъ онѣ представляютъ мѣста наибольшаго поглощенія.

Соединенія по большей части не могутъ быть нагрѣты до свѣченія въ неизмѣнномъ видѣ. Поэтому для нихъ изучаются главнымъ образомъ явленія поглощенія. Насколько мало изучены въ этомъ отношеніи газы, настолько обстоятельно изслѣдована обширная область жидкихъ и растворенныхъ тѣлъ.

Спектры поглощенія жидкихъ или растворенныхъ тѣлъ значительно разнятся отъ газовыхъ спектровъ тѣмъ, что никогда не даютъ рѣзко ограниченныхъ линій, соответствующихъ поглощенію лишь небольшой области. Поглощеніе всегда распространяется здѣсь на болѣе или менѣе широкую область, такъ что не можетъ быть и рѣчи о линіяхъ; получаются полосы поглощенія.

Влагодаря особому интересу къ поглощеніямъ въ видимой области спектра, которыя обуславливаютъ явленіе окрашенныхъ тѣлъ, этотъ родъ поглощенія особенно подробно изслѣдованъ. Но все-таки наши свѣдѣнія по этому предмету остаются нѣсколько односторонними, почему и ощущается недостатокъ въ общихъ законахъ. Можно только сказать, что здѣсь мы имѣемъ дѣло преимущественно съ конститутивнымъ свойствомъ. Изъ числа многихъ органическихъ соединеній простѣйшіе дериваты насыщенныхъ углеводородовъ прозрачны для большей части лучей, и тѣ или другія абсорпціонныя явленія наступаютъ только при наличности появленія особыхъ конститутивныхъ отношеній. Такъ, напри- мѣръ, содержаніе азота и присутствіе двойной связи благопріятствуетъ появленію поглощенія; еще болше удобныхъ случаевъ для образованія поглощающихъ веществъ представляютъ разныя группы такъ называемыхъ циклическихъ

соединеній. Въ простѣйшихъ случаяхъ у нихъ является поглощеніе въ ультрафіолетовой части, и для смѣщенія его въ видимую область нужны особыя условія.

Среди близкихъ другъ-другу группъ можно отмѣтить также нѣкоторыя особенныя отношенія; такъ, нѣкоторыя вещества, входя въ составъ окрашеннаго соединенія, смѣщаютъ область поглощенія въ опредѣленномъ направленіи, напр., метиль или вообще углеводородный радикаль, а также галоиды всегда смѣщаютъ полосу поглощенія въ сторону волнъ съ большей длиной, тогда какъ амидъ, а часто и нитрогруппа, смѣщаютъ ее въ сторону волнъ меньшей длины. Величины этихъ отношеній мѣняются также и со строеніемъ. Отсюда вытекаютъ нѣкоторыя техническія правила, которыя даютъ возможность изъ данной краски получить другую—желаемаго тона.

Примѣръ такихъ отношеній представляютъ производныя флуоресценна. У него есть абсорбціонныя полосы въ голубой части, поэтому онъ кажется желтымъ (въ проходящемъ свѣтѣ). Если въ молекулу вступаютъ хлоръ, бромъ или іодъ, полосы смѣщаются въ сторону зеленой части, въ указанной послѣдовательности. Вещество становится краснымъ, и тѣмъ дальше отодвигаются полосы въ сторону волнъ съ большей длиной, тѣмъ интенсивнѣе пурпуровый тонъ. При этомъ вліяніе галоида различно, смотри по тому, вступаетъ ли онъ въ остатокъ этиленовой кислоты, или въ резорциновый остатокъ. Въ первомъ случаѣ оно слабѣе.

Точно такъ же полосы поглощенія розанилина, лежащія въ зеленой части, смѣщаются о вступленіемъ метила или фенила въ сторону оранжевой и желтой части, и соответственныя производныя розанилина оказываются окрашенными въ фіолетовый и голубой цвѣта.

Только въ одномъ случаѣ нельзя замѣтить никакого измѣненія въ окраскѣ несмотря на значительныя измѣненія одной составной части,—это въ случаѣ разведенныхъ растворовъ солей. Предпринятое въ этомъ направленіи изслѣдованіе показало (Ostwald, 1892), что, напр., пять рѣзкихъ абсорбціонныхъ полосъ въ растворѣ марганцовокислыхъ солей сохраняютъ свои мѣста, какую бы соль марганцовой кислоты мы ни изслѣдовали. Объясняется это опять-таки независимымъ существованіемъ іоновъ, которое выражается въ независимости ихъ свойствъ отъ свойствъ другихъ іоновъ. При большой чувствительности явленій поглощенія свѣта къ конститутивнымъ вліяніямъ этотъ доводъ является хорошимъ доказательствомъ въ пользу ученія о независимомъ существованіи іоновъ.

Часто неионизированныя соли иначе окрашены, чѣмъ ихъ іоны. Такъ, хлористая мѣдь въ безводномъ состояніи желтовато-бураго цвѣта, бромистая мѣдь черно-фіолетоваго; между тѣмъ обѣ въ разведенномъ растворѣ имѣютъ зеленовато-голубую окраску мѣдныхъ іоновъ. При этомъ надо замѣтить, что хотя вообще возможно ожидать различія въ обонихъ случаяхъ, однако она не необходима. Комплексыя соли трехатомнаго хрома представляютъ соединенія, дающія вообще одинаковую абсорбцію, несмотря на конститутивныя различія. Пока еще не удалось выяснитъ, при какихъ именно конститутивныхъ условіяхъ замѣчается такое слабое вліяніе на измѣненіе поглощенія свѣта.

Область абсорбціонныхъ явленій въ послѣднее время очень расширилась, такъ какъ ихъ пришлось распространить и на электромагнитныя излученія.

Если въ проводникѣ происходятъ электрическія колебанія, то изъ проводника въ окружающее пространство исходитъ энергія, имѣющая тѣ же самыя свойства и главнымъ образомъ ту же самую скорость распространенія, что и обыкновенная лучистая энергія. Если это излученіе встрѣтитъ электрической проводникъ, оно воспринимается имъ; опять проявляются электрическіе токи, превращающіе свою энергію въ теплоту по закону Джауля въ зависимости отъ проводимости воспринявшаго токъ тѣла. Изслѣдованіе этихъ явленій показало, что въ нихъ можно найти всѣ главныя свойства лучистой энергіи. Отсюда развилось представленіе, что и лучистая энергія въ своей сущности представляетъ электромагнитныя колебанія. Построенная на этомъ электромагнитная теорія свѣта оказалась способной представить факты съ достаточной точностью.

При этомъ нужно замѣтить, что энергія, получающаяся изъ электромагнитныхъ колебаній, не имѣетъ ни электрическихъ, ни магнитныхъ свойствъ, пока она находится въ лучистомъ состояніи. Ее можно перевести опять въ электромагнитную энергію только тогда, если она попадетъ на подходящій проводникъ, способный дать электромагнитныя колебанія того же періода. Для свѣта этотъ родъ превращеній благодаря незначительной длинѣ волнъ остается пока неизвѣстнымъ.

Съ развитіемъ ученія объ электромагнитныхъ лучахъ сильно расширилась область лучистой энергіи, такъ какъ этимъ путемъ удается получить волны любой длины. Поглощеніе лучистой энергіи электромагнитнаго происхожденія разными соединеніями обусловливается конститутивными отношеніями, аналогичными тѣмъ, которыя наблюдаются въ области видимаго свѣта (Drude, 1897). Пока не изслѣдованъ обширный матеріалъ по этому вопросу, мы не будемъ говорить о частностяхъ; достаточно упомянуть, что соединенія, содержащія гидроксиль, обладаютъ исключительно сильной способностью поглощать лучи съ длиной волны отъ 10 до 20 ст.

Что касается общаго значенія явленій излученія и поглощенія, то оно заключается въ томъ, что явленія эти даютъ возможность открывать присутствіе періодическихъ процессовъ въ излучающихъ и поглощающихъ веществахъ. Эти періоды должны быть либо одинаковыми съ періодами даннаго излученія, либо должны составлять кратное отношеніе. Какого рода эти явленія, пока неизвѣстно. Раньше, когда свѣтъ разсматривали какъ колебаніе гипотетической упругой среды, такъ-называемаго эѳира, ихъ принимали за колебанія атомовъ. Тогда трудно было объяснить, что эти періоды въ широкихъ предѣлахъ не зависятъ отъ температуры, т.-е. отъ амплитуды колебаній; кромѣ того различные лучи одного и того же спектра должны были бы относиться другъ къ другу какъ обертоны одного колеблющагося тѣла, а это не согласуется съ опытомъ. Теперь разсматриваютъ свѣтъ какъ электромагнитное колебаніе и допускаютъ существованіе соответственныхъ электрическихъ процессовъ въ поглощающихъ веществахъ. Попытки развить эту теорію не привели еще къ общимъ результатамъ, и взглядъ, брошенный на „внутреннее строеніе молекулъ“, не далъ еще возможности нарисовать точную картину.

Поглощеніе переводитъ лучистую энергію въ другія формы энергіи. Изъ нихъ главной является тепло, но бываютъ случаи возникновенія другихъ формъ, особенно химической энергіи. Ими мы преимущественно и займемся.

Обратно, химическая энергія нерѣдко переходитъ въ лучистую. Мы говоримъ здѣсь не о лампахъ (исключая электрическія), въ которыхъ химическіе процессы служатъ источникомъ свѣтовой энергіи, — это явленіе преимущественно вторичное, такъ какъ здѣсь химическая энергія сперва превращается въ тепло, небольшая частица котораго переходитъ въ свѣтъ, излучаясь при высокой температурѣ, — мы говоримъ о такихъ явленіяхъ, какъ свѣченіе фосфора, нѣкоторыхъ грибовъ (на гниломъ деревѣ и иногда на мясѣ), свѣтляковъ и т. п. Въ этомъ случаѣ мы имѣемъ дѣло не съ обыкновеннымъ свѣченіемъ отъ высокой температуры, потому что свѣтящіяся тѣла здѣсь имѣютъ температуру ниже 50°, но съ непосредственнымъ превращеніемъ химической энергіи въ лучистую¹⁾.

Сообразно съ этимъ фотохимію или науку о взаимныхъ превращеніяхъ лучистой и химической энергіи слѣдовало бы раздѣлить на двѣ части: одна должна изучать образованіе химической энергіи изъ лучистой, другая — обратный процессъ. Теперь пока развита только первая часть. Изъ области второй части есть единичныя наблюденія, въ родѣ только-что указанныхъ, но къ научной разработкѣ ея едва сдѣланы первые шаги. Въ виду этого намъ приходится исключительно заняться первой частью.

¹⁾ Обычное „объясненіе“, что отдѣльныя молекулы свободно могутъ имѣть температуру калѣйнаго жара, при низкой средней температурѣ общей массы, не имѣетъ никакого опытнаго основанія и потому лишено всякаго научнаго значенія.

ГЛАВА ТРЕТЬЯ.

Химическое дѣйствіе свѣта.

Фотохимическія явленія состоятъ въ измѣненіи химическихъ отношеній въ данной области подѣ влияніемъ лучистой энергіи. Для того, чтобы обнаружить свое дѣйствіе, лучистая энергія должна превратиться въ другую форму, такъ что поглощеніе является необходимымъ условіемъ всякаго фотохимического дѣйствія.

Характеръ этихъ измѣненій можетъ быть весьма различенъ; обыкновенно говорятъ, что подѣ влияніемъ лучей различныя вещества приобретаютъ новыя химическія свойства, отличныя отъ тѣхъ, которыми они обладали раньше; такъ что равновѣсіе нарушается и возникаютъ процессы, которые безъ дѣйствія свѣта явственно не наблюдались. Точно такъ же наличные процессы могутъ ускориться или замедлиться. Трудно сказать, обуславливается ли это явленіе только измѣненіемъ химическихъ свойствъ въ смыслѣ измѣненія химическаго потенциала, или же лучи дѣйствуютъ кромѣ того каталитически, т. е. ускоряютъ реакцію независимо отъ измѣненія потенциала; предположеніе это очень правдоподобно.

Такимъ образомъ свѣточувствительность слѣдуетъ ожидать у всѣхъ поглощающихъ тѣлъ, и можно только говорить о различной интенсивности этого свойства у разныхъ веществъ. И дѣйствительно, списокъ веществъ, измѣняющихся подѣ влияніемъ свѣта, очень великъ и увеличивается постоянно.

Чтобы составить себѣ представленіе, какъ можетъ измѣниться химическое состояніе системы подѣ влияніемъ лучей, вообразимъ разныя поглощающія вещества въ пространствѣ съ постоянной температурой. Они примутъ всѣ одинаковую температуру. Теперь положимъ, что въ это пространство поступаютъ лучи, поглощаемыя веществами въ различной степени, причѣмъ поглощенные лучи могутъ переходить въ теплоту; тогда вещества примутъ различную температуру, которая опредѣлится отношеніемъ абсорпціи поглощенныхъ лучей къ излученію при получившейся температурѣ¹⁾. Въ зависимости отъ этого взятія вещества болѣе не могутъ относиться другъ къ другу такъ же, какъ въ темнотѣ, а придутъ въ новыя взаимныя отношенія.

Изъ числа фотохимическихъ процессовъ только немногіе изслѣдованы количественно. Въ этомъ смыслѣ лучше всего изучена открытая Бертоле реакція соединенія на свѣту хлорнаго гремучаго газа, т. е. смѣси равныхъ объемовъ хлора и водорода. Подѣ влияніемъ лучей оба газа, соединяясь, даютъ хлористый водородъ. Если подвергнуть дѣйствію сильнаго свѣта достаточное количество газа, то соединеніе происходитъ со взрывомъ въ нѣсколько мгновеній; умѣряя дѣйствіе свѣта, достигаютъ того, что хлористый водородъ образуется равномерно и медленно. При этихъ условіяхъ явленіе доступно измѣренію.

Хлоръ соединяется съ водородомъ и въ темнотѣ, если достаточно повысить температуру. При этомъ достаточно повысить температуру въ небольшой части газа, напримеръ съ помощью электрической искры, чтобы взорвать произвольно большіе количества газа. Это происходитъ оттого, что сама реакція развиваетъ большіе количества тепла. Отъ этого вокругъ того мѣста, гдѣ возникло первое соединеніе, температура повышается настолько, что происходитъ дальнѣйшее соединеніе. Такимъ путемъ реакція распространяется по всей массѣ. Аналогично объясняется соединеніе подѣ влияніемъ свѣта. Если

¹⁾ Въ данномъ случаѣ нельзя принимать закона Кирхгофа (стр. 366). Здѣсь мы имѣемъ дѣло не съ равновѣсіемъ взаимнаго излученія, для котораго и существуетъ этотъ законъ, а съ воздѣйствіемъ независимаго вѣнчаго источника излученія.

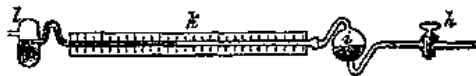
образующаяся теплота удаляется настолько медленно, что получается температура быстрой реакции, соединение происходит со взрывомъ. Если же дѣйствовать свѣтомъ при такихъ условіяхъ, чтобы этого повышенія температуры не было (лучше всего такъ, чтобы вовсе не было заметнаго повышенія), то соединеніе происходитъ непрерывно и можетъ быть измерено.

Въ основу измѣренія химическаго дѣйствія свѣта на гремучій хлорный газъ положенъ тотъ фактъ, что образующійся хлористый водородъ моментально поглощается водой, тогда какъ его составныя части поглощаются очень мало. Для этого дѣйствуютъ свѣтомъ на гремучій хлорный газъ въ присутствіи воды (насыщенной хлоромъ и водородомъ при условіяхъ опыта) въ особомъ аппаратѣ, позволяющемъ измѣрять уменьшеніе объема. Это уменьшеніе и служитъ мѣрой количества соединившихся газовъ.

Такой аппаратъ былъ устроенъ впервые Дрэперомъ (1842), а потомъ усовершенствованъ Бунзеномъ и Роско (1862). Въ главныхъ чертахъ онъ изображенъ ниже (фиг. 57).

Газовая смѣсь для гремучаго хлорнаго газа, полученная въ точныхъ пропорціяхъ электролитическимъ путемъ, пропускается черезъ *k* въ „инсоляціонный сосудъ“, который выдутъ изъ тонкаго стекла и имѣетъ форму плоской коробки; въ нижней зачерненной половинѣ его налита вода. Этотъ сосудъ соединяется притертой пробкой съ градуированной трубкой *K*, сообщающейся въ свою очередь съ сосудомъ для воды *l*.

Подъ влияніемъ свѣта, падающаго на верхнюю часть *i*, образуется хлористый водородъ, моментально поглощаемый водой. Объемъ отъ этого умень-



Фиг. 57.

шается, и водяной столбикъ *lk* двигается въ градуированной трубкѣ по направленію къ *i*; выраженное въ дѣленіяхъ пространство, пройденное столбикомъ, и служитъ мѣрой химическаго дѣйствія свѣта.

Такое приспособленіе позволяетъ удалять продуктъ дѣйствія свѣта, хлористо-водородный газъ, по мѣрѣ его образованія. Поэтому приборъ не мѣняетъ своихъ свойствъ во все продолженіе опыта.

Помощью этого прибора сперва Дрэперъ, а потомъ Бунзенъ и Роско установили основной законъ фотохимическаго дѣйствія, по которому дѣйствіе свѣта пропорціонально его силѣ.

Помощью большой линзы Дрэперъ (1842) отбрасывалъ на свой приборъ изображеніе равномерной освѣщенной бѣлой плоскости и измѣрялъ количество хлористаго водорода, образующагося изъ гремучаго хлорнаго газа подъ влияніемъ свѣта. Прикрывая часть линзы секторами съ извѣстными углами, онъ нашелъ, что скорость реакціи пропорціональна свободной поверхности линзы. Впослѣдствіи это положеніе было проверено и установлено Ганкелемъ (1862), а также Бунзеномъ и Роско.

Это положеніе, выраженное въ только-что указанной формѣ, касается дѣйствія равномернаго излученія въ единицу времени. Если излученіе будетъ переменнымъ, то производимое имъ дѣйствіе въ каждый промежутокъ времени пропорціонально господствующему въ этотъ моментъ излученію. Умножая напряженіе излученія на то время, въ которое оно проявлялось, и складывая эти произведенія, получимъ величину, которая, согласно основному закону, будетъ пропорціональна общему химическому дѣйствію. Величина эта есть не что иное, какъ общая энергія излученія, дѣйствовавшая весь данный промежутокъ времени. Отсюда можно представить основной законъ въ такомъ видѣ: въ данной системѣ энергія излученія, израсходованная на химическій процессъ, представляетъ постоянную часть общей энергіи излученія.

Строгая точность этого основного закона возможна только теоретически, потому что вполне строго нельзя выполнить условия, чтобы во время излучения не мѣнялись свойства системы. Такъ, напр., въ Бунзенскомъ аппаратѣ хлористый водородъ поглощается не мгновенно, но лишь очень скоро; такимъ образомъ при работѣ въ аппаратѣ всегда будетъ немного хлористаго водорода, и притомъ, какъ видно изъ только-что высказанныхъ соображеній, количество его не постоянно, но пропорціонально скорости реакціи. То же самое относится и къ другимъ подобнымъ случаямъ.

Дальше тѣ же опыты Бунзена и Роско показали, что соединенію гремучаго хлорнаго газа предшествуютъ процессы, увеличивающіе скорость реакціи, такъ что постоянная скорость реакціи получается только послѣ продолжительнаго воздѣйствія постояннаго источника свѣта. Подобныя явленія „фотохимической индукціи“ наблюдаются и въ другихъ случаяхъ; все они вытекаютъ изъ того, что сама свѣточувствительная система прежде чѣмъ придти въ стационарное состояніе должна измѣниться. Для достиженія этого промежуточнаго состоянія требуется извѣстная работа, не та, что въ стационарномъ состояніи, отъ этого и получаютъ отклоненія отъ простаго основного закона.

Теперь является вопросъ, какая же часть общаго количества лучистой энергіи идетъ на химическое дѣйствіе въ гремучемъ хлорномъ газѣ. Бунзень и Роско получили отвѣтъ на этотъ вопросъ такимъ образомъ.

Лучи постояннаго пламени свѣтильнаго газа были пропущены чрезъ цилиндръ съ хлоромъ, и при этомъ измѣрилась потеря излученія (благодаря нагрѣванію хлора). Затѣмъ на пути тѣхъ же лучей помѣщался цилиндръ вдвое длиннѣе предыдущаго съ гремучимъ хлорнымъ газомъ. Такъ какъ водородъ не поглощаетъ лучей въ замѣтномъ количествѣ, то свѣтъ долженъ бы при прохожденіи чрезъ гремучій хлорный газъ испытывать такое же ослабленіе, какъ при одномъ хлорѣ,—если только этому свѣту не приходится совершать работы. На самомъ дѣлѣ ослабленіе замѣтно больше. Отсюда изслѣдователи пришли къ такому выводу:

„Двѣ трети лучей пламени свѣтильнаго газа, поглощаемыхъ гремучимъ хлорнымъ газомъ, идутъ на нагрѣваніе его, а одна треть—на произведеніе работы, которая приводитъ оба газа въ состояніе, въ которомъ они могутъ химически соединиться“.

Изслѣдованія показали, что дѣятельная часть свѣта, падающаго на свѣточувствительныя вещества, большею частью очень мала. По Пфефферу, на одномъ квадратномъ сантиметрѣ олеандроваго листа образуется при благоприятныхъ условіяхъ 0,0000000537 гр. крахмала въ секунду. Теплота сгоранія для этого количества равна только 9200 эргамъ; такое количество энергіи, потребленной изъ свѣта на образованіе крахмала. Общее же количество лучистой энергіи, получаемое въ свѣтлый солнечный день однимъ квадратнымъ сантиметромъ, равняется 1.250,000 эргамъ въ секунду. Такимъ образомъ въ растеніяхъ на химическое дѣйствіе не расходуется и сотой доли этого количества.

Этотъ примѣръ показываетъ, что идущая на химическое дѣйствіе часть лучистой энергіи можетъ очень мѣняться въ зависимости отъ условій. Понятно, она не можетъ быть больше всей поглощаемой части; но между общей и химической абсорпціей, очевидно, нѣтъ постояннаго отклоненія; поэтому изъ абсорпціи свѣта нельзя непосредственно выводить заключенія о химической свѣточувствительности.

Изъ основного фотохимическаго закона и общихъ законовъ, которымъ подчиняется лучистая энергія, вытекаютъ отдѣльные законы химическаго дѣйствія свѣта. Такъ, химическое дѣйствіе убываетъ обратно пропорціонально квадрату расстоянія отъ источника свѣта, излучающаго во все стороны; при абсорпціи какою-либо средою поглощаемое количество возрастаетъ въ геометрической прогрессіи, если толщина слоя возрастаетъ въ арифметической.

Наконецъ, все геометрическіе законы лучистой энергіи имѣютъ силу и для фотохимическаго дѣйствія. Это слѣдуетъ изъ того, что каждое объективное оптическое явленіе можно фотографировать.

Эти законы были провѣрены разными способами, главнымъ образомъ путемъ свѣточувствительныхъ бумагъ и пластинокъ; всегда получался одинъ и тотъ же результатъ, независимо отъ свойствъ испытываемаго вещества.

Эта независимость общих законовъ отъ частныхъ фотохимическихъ процессовъ приводитъ къ важному заключенію. При взглядѣ на разнообразныя процессы этого рода является мысль, что ихъ можно бы раздѣлить на два класса, отличающіеся другъ отъ друга тѣмъ, что въ одномъ новыя вещества образуются съ потерей энергіи, въ другомъ съ накопленіемъ ея. Для перваго класса примѣромъ служитъ соединеніе гремучаго хлорнаго газа въ хлористый водородъ, для втораго—образованіе крахмала въ зеленыхъ растеніяхъ. Поэтому говорятъ, что въ первомъ случаѣ свѣтъ играетъ только разръшающую роль, тогда какъ во второмъ онъ дѣйствительно совершаетъ работу.

Противъ такого дѣленія говорить прежде всего то обстоятельство, что въ отношеніи законовъ, касающихся хода фотохимическаго процесса, оба случая не различаются другъ отъ друга. Поэтому приходится принять, что въ обоихъ случаяхъ мы дѣйствительно имѣемъ дѣло съ работой, производимой свѣтомъ, т.-е. съ переходомъ лучистой энергіи въ химическую. Различіе обоихъ случаевъ состоитъ только въ томъ, что процессы, обусловленные работой свѣта, могутъ сопровождаться еще другими, при которыхъ теряется энергіи больше, чѣмъ ея получается отъ излученія. Это и есть случай гремучаго хлорнаго газа. Если такихъ побочныхъ процессовъ не происходитъ, то для данной системы въ общемъ итогъ окажется приращеніе энергіи, что и соответствуетъ случаю фотохимическаго дѣйствія въ зеленыхъ растеніяхъ.

На вопросъ, какіе же лучи производятъ химическое дѣйствіе, слѣдуетъ отвѣтить, что дѣйствіе это опредѣляется продолжительностью колебанія или длиной волны лучей; каждая свѣточувствительная система имѣетъ одинъ или нѣсколько максимумовъ съ опредѣленнымъ періодомъ. Наибольше рѣзко наблюдались химическія дѣйствія свѣта на тѣхъ веществахъ, у которыхъ область химическаго поглощенія лежитъ въ голубой, фіолетовой и ультрафіолетовой частяхъ спектра. Отсюда въ прежнее время развилось предствленіе, что лучи съ короткими волнами и есть собственно „химическіе“. Позднѣйшія изслѣдованія показали, что всѣ лучи видимаго и невидимаго спектра могутъ производить химическое дѣйствіе и что исключительно природой вещества обуславливается, какіе лучи дѣйствуютъ на него химически. Поэтому измѣренія „химической интенсивности свѣта“ или „фотохимическаго климата“, производившіяся раньше, теперь потеряли свое значеніе. Они только указываютъ на временное разнообразіе силы тѣхъ лучей, которые особенно сильно дѣйствуютъ на извѣстный актинометръ.

Общихъ заключеній о связи между фотохимической чувствительностью и химической природой вещества еще не выведено. Такъ какъ область химической абсорпціи обязательно должна находиться въ предѣлахъ оптическихъ, то вещества, чувствительныя къ видимымъ лучамъ, слѣдуетъ искать главнымъ образомъ среди цвѣтныхъ веществъ. При этомъ ничтожной степени окраски достаточно, чтобы вызвать довольно сильную свѣточувствительность, что видно изъ примѣра почти бѣлыхъ галлоидныхъ соединений серебра.

Повидимому, особенно сильное вліяніе лучистая энергія оказываетъ на равновѣсіе окислительныхъ и восстановительныхъ процессовъ. Поэтому почти всѣ соли металловъ, образующихъ іоны различной атомности, свѣточувствительны. Это легко обнаружить при одновременномъ присутствіи окисляющихъ или восстанавливающихъ веществъ.

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ.

Фотографія.

Методъ, при помощи котораго Дагерръ впервые получилъ настоящее фотографическое изображеніе, заключался въ томъ, что онъ подвергалъ дѣйствію паровъ іода серебряную (или мѣдную посеребренную) пластинку, а затѣмъ принималъ на эту пластинку изображеніе камеръ-обскуры. Послѣ этого воздѣйствія (требующаго всего нѣсколькихъ секундъ) пластинка, на которой еще не видно

изображенія, подвергалась дѣйствию паровъ слабо нагрѣтой ртути. Пары ртути сгущались на пластинкѣ и всего обильнѣе въ тѣхъ мѣстахъ, на которыя дѣйствовали свѣтъ. Если разсматривать пластинку такъ, чтобы свѣтлыя мѣста не отражали въ глазъ много свѣта, то тѣ мѣста, гдѣ осѣли капельки ртути, окажутся свѣтлѣе основного фона, и тѣмъ свѣтлѣе, чѣмъ обильнѣе осадокъ.

Теорія этого процесса основывается на томъ, что пары всегда легче осѣдаютъ на шероховатыхъ мѣстахъ, чѣмъ на гладкихъ. Иодистое серебро отчасти разложилось въ тѣхъ мѣстахъ, гдѣ на него дѣйствовали свѣтъ, и образовало удобную почву для отложенія капелекъ ртути. Можетъ-быть, къ этому присоединяется то обстоятельство, что выдѣлившееся серебро имѣетъ больше сродства къ ртути и потому сгущаетъ ее обильнѣе, чѣмъ неразложившееся иодистое серебро. Вообще изслѣдованіями, относящимися къ выношенію сути дагерровскаго метода, уже доказано, что малѣйшія измѣненія въ свойствахъ поверхности полированного слоя чрезвычайно вліяютъ на характеръ сгущенія паровъ. Это является послѣдствіемъ вліянія посторонняго вещества на границы полуустойчивой области (стр. 84).

Теперь методъ Дагерра оставленъ. Его смѣняли сперва коллодійный способъ Скотта Арчера (Scott Archer). Къ спиритно-эзерному раствору гремучей ваты (нитроцеллюлозы), оставляющему по испареніи растворителей стекловидный слой, прибавляютъ иодистыя соединенія, растворимыя въ этой жидкости (иодистый кадмій, иодистый аммоній и т. д.). Этимъ растворомъ покрывается стеклянная пластинка, которая по испареніи большей части эзера погружается въ растворъ азотнокислаго серебра. При этомъ въ слои коллодіума образуется свѣточувствительный осадокъ иодистаго серебра.

Если такую пластинку помѣстить въ камеру-обскуру и подвергнуть дѣйствию свѣта въ теченіе нѣкотораго промежутка времени (при дневномъ свѣтѣ нѣсколько секундъ), то на ея желтовато-бѣлой поверхности не будетъ замѣтно ни слѣда изображенія. Оно обнаруживается только въ томъ случаѣ, если пластинку облить смѣсью азотнокислаго серебра и какой-нибудь восстанавливающей жидкости: пирогалловаго раствора, желѣзнаго купороса и т. п. Серебро, выдѣляющееся изъ смѣси, отлагается преимущественно въ мѣстахъ, подвергавшихся дѣйствию свѣта, и даетъ изображеніе, въ которомъ серебряный осадокъ распределенъ пропорціонально силѣ свѣта. Обработывая это „проявленное“ изображеніе веществомъ, растворяющимъ иодистое серебро, напр., цианистымъ калиемъ, удаляютъ избытокъ иодистаго серебра и получаютъ негативъ, т. е. изображеніе, въ которомъ свѣтлыя мѣста непрозрачны, а затѣненные прозрачны.

Теорія этого процесса основана на отношеніи пересыщенныхъ растворовъ къ твердымъ „затравкамъ“ раствореннаго вещества. Въ смоченномъ проявителемъ слои изображеніе состоитъ изъ металлическаго серебра ¹⁾, а образующая проявитель смѣсь азотнокислаго серебра и восстанавливающаго вещества представляетъ по отношенію къ серебру пересыщенный растворъ. Изъ этого раствора серебро осѣдаетъ въ тѣ мѣста, гдѣ раньше были мельчайшія его частицы, образуя такимъ образомъ видимое изображеніе. Продолжительнымъ дѣйствию проявителя можно отложить осадокъ такой густоты, какая необходима для данной цѣли. И это удается какъ со свѣжимъ изображеніемъ въ слои иодистаго серебра, такъ и съ „фиксированнымъ“, т. е. освобожденнымъ отъ иодистаго серебра обработкой растворомъ цианистаго калия.

¹⁾ Новыми опытами Эдера установлено, что въ непроявленномъ коллодійномъ слои иодистаго серебра изображеніе состоитъ не изъ металлическаго серебра, но изъ особаго иодистосеребрянаго соединенія, продукта восстановления иодистаго серебра, такъ какъ изображеніе не исчезаетъ при обработкѣ азотной кислотой, но исчезаетъ при дѣйствиіи раствора іода. Этотъ самъ по себѣ очень важный фактъ для теоріи проявленія значенія не имѣетъ, потому что подъ вліяніемъ проявителя изъ полуколлоидныхъ соединеній серебра сейчасъ же образуется металлическое серебро, которое и беретъ на себя вышеуказанную роль.

Теперь коллоидный процесс применяется только для некоторых исключительных целей, а чаще всего употребляются бромосеребряныя желатинныя пластинки. Кромѣ большей свѣточувствительности онѣ имѣютъ еще то важное преимущество, что, будучи изготовлены задолго до употребленія, не портятся, тогда какъ коллоидную пластинку нужно употреблять сейчасъ же послѣ погруженія въ серебряный растворъ.

Пластинки готовятся такъ: къ теплomu раствору чистой желатины и бромистаго калия прибавляютъ амміакальный растворъ серебра, причѣмъ бромидъ долженъ быть въ небольшомъ избыткѣ. Бромистое серебро выдѣляется въ коллоидальномъ состояніи и бываетъ сперва нечувствительнымъ. Постоявъ болѣе или менѣ продолжительное время при высокой температурѣ, оно становится чувствительнымъ, а черезъ извѣстное время „созрѣваетъ“ совсѣмъ. Тогда даютъ массѣ остыть, отмываютъ отъ образовавшагося азотнокислаго калия и, расплавивъ, разливаютъ эмульсію по стекляннымъ пластинкамъ и сушатъ.

Проявляютъ эти пластинки сильными восстанавливающими веществами, какъ-то: двойной солью щавелевокислой закиси желѣза и калия, щелочнымъ растворомъ гидрохинона и другими ароматическими соединеніями съ нѣсколькими гидроксилами.

Бромистое серебро восстанавливается преимущественно въ мѣстахъ, подвергавшихся дѣйствию свѣта. Невосстановленное серебро удаляется обработкой сѣрноватистокислымъ натромъ, чѣмъ достигается фиксированіе изображенія.

Теорія этого проявленія не имѣетъ существенныхъ отличій отъ теоріи проявленія коллоидной пластинки; отъ дѣйствія восстанавливающаго вещества на бромистое серебро здѣсь тоже образуется пересыщенный растворъ, изъ котораго металлъ осаждается въ тѣхъ мѣстахъ, гдѣ есть уже мельчайшія его частицы.

Этотъ способъ даетъ тоже негативныя изображенія, т.-е. такія, въ которыхъ свѣтлыя мѣста непрозрачны, а темныя прозрачны. Для полученія съ нихъ позитивныхъ изображеній есть разные способы. Самые употребительные основаны на томъ, что серебряныя соли, смѣшанныя съ органическими веществами; чернѣютъ на свѣту. При этомъ серебряныя соли восстанавливаются въ серебро, количество образовавшагося серебра находится въ обратномъ отношеніи къ толщинѣ наложеннаго негатива, и такимъ образомъ получается правильное изображение. Избытокъ серебряной соли удаляется сѣрноватистокислымъ натромъ, а изображение, образовавшееся серебромъ, остается. Такъ какъ серебро здѣсь имѣетъ некрасивый бурый цвѣтъ, то изображение обрабатываютъ слабымъ растворомъ золота; оно становится на мѣсто серебра, и его голубовато-фіолетовый цвѣтъ съ бурымъ цвѣтомъ серебра даетъ извѣстный „фотографическій тонъ“.

Платинотипія основана на восстановленіи солей окиси желѣза на свѣту. Обыкновенно берутъ двойную щавелевокислую соль окиси желѣза и калия и прибавляютъ къ ней двойную соль хлористаго калия и хлористой платины. Послѣ дѣйствія свѣта изображеніе обрабатывается растворомъ щавелевокислаго калия, отчего подъ вліяніемъ образовавшейся соли закиси желѣза на восстановленныхъ мѣстахъ изъ платиновой соли выдѣляется металлическая платина.

Изъ другихъ способовъ во многихъ случаяхъ пользуются взаимодействіемъ между солями хромовой кислоты и клейкими органическими веществами, каковы клей или гумми. Въ этихъ смѣсяхъ свѣтъ восстанавливаетъ хромовую кислоту, а выдѣлившаяся окись хрома даетъ съ клеемъ трудно растворимое соединеніе. Прибавленная къ смѣси краска останется на тѣхъ мѣстахъ, гдѣ сильнѣе подѣйствовало свѣтъ, неизмѣненная же часть пленки смывается; этимъ путемъ съ негатива получаютъ позитивное изображеніе.

На подобныхъ реакціяхъ основаны многіе способы фотографическаго печатанія. Нередко для печатанія применяется асфальтъ, имѣющій свойство подъ вліяніемъ свѣта терять свою растворимость въ скипидарѣ. Впрочемъ здѣсь не мѣсто излагать подробности разнообразныхъ методовъ.

Фогель (H. W. Vogel, 1874) сдѣлалъ одно важное наблюдение. Серебряныя соли, особенно бромистое серебро обычныхъ негативныхъ пластинокъ, чувствительны преимущественно къ лучамъ, заключающимся между голубыми и ультрафиолетовыми. Между тѣмъ на глазъ сильнѣе всего дѣйствуютъ зеленовато-желтые лучи, къ которымъ пластинки мало чувствительны. Вслѣдствіе этого въ фотографическихъ изображеніяхъ свѣтовые оттошенія оказываются измѣненными. Кажущіяся глазу темными голубыя и фиолетовыя краски выходятъ свѣтлыми, а свѣтлыя красныя и желтыя тона передаются какъ темныя.

Это неудобство можно устранить, прибавляя къ бромистому серебру пластинокъ небольшія количества изъ которыхъ красокъ, напр., эозина или циннина. Тогда максимумъ фотографическаго дѣйствія смѣщается въ сторону болѣе длинныхъ волнъ, такимъ образомъ въ этой области являются новые максимумы и получается изображеніе съ правильнымъ распределеніемъ тоновъ. Теорія этого способа еще недостаточно разработана. Остается непонятнымъ, какимъ образомъ поглощеніе свѣта краской, примѣшанной къ бромистому серебру, заставляетъ этотъ свѣтъ дѣйствовать на бромистое серебро. Повидимому, краска тоже даетъ съ серебромъ свѣточувствительное соединеніе. Но доказать, что свѣточувствительность этого соединенія того же порядка, какъ для бромистаго серебра, не удается. Кромѣ того оптическій максимумъ абсорпціи окрашенной пластинки не совпадаетъ съ максимумомъ фотографическаго дѣйствія.

Хотя это открытіе для фотографической техники оказало немало услугъ и нашло себѣ примѣненіе въ практикѣ, тѣмъ не менѣе удовлетворительной теоріи этого замѣчательнаго явленія слѣдуетъ ожидать только въ будущемъ.

Что касается попытокъ получать фотографическія изображенія въ натуральныхъ краскахъ, то всѣ онѣ (если только не носятъ механическаго характера) основаны на физическихъ процессахъ, имѣющихъ мало отношенія къ химическимъ, и потому мы ихъ здѣсь не касаемся.

КНИГА ОДИННАДЦАТАЯ.

Химическое сродство.

ГЛАВА ПЕРВАЯ.

Методы.

Если дано извѣстное число веществъ въ опредѣленныхъ количествахъ при опредѣленныхъ условіяхъ, то является вопросъ, что между ними будетъ происходить. Въ общемъ случаѣ они не будутъ находиться въ химическомъ равновѣсіи, а между ними будутъ происходить реакціи, — замѣненія, соединенія и разложенія, — которыя въ концѣ-концовъ приведутъ къ равновѣсію.

Формальная сторона этого вопроса, поскольку это возможно при современномъ развитіи химическаго знанія, разработана во второй части этой книги; самую общую форму отвѣта на этотъ вопросъ представляютъ два основныхъ закона: законъ химическаго дѣйствія массъ и законъ противодѣйствія насильственнымъ измѣненіямъ. Кромѣ того эти процессы въ своемъ теченіи и въ окончательномъ равновѣсіи опредѣляются въ предѣлахъ названныхъ законовъ еще коэффициентами, зависящими отъ химической природы участвующихъ веществъ и внѣшнихъ условий реакціи. Мы рассматривали эти коэффициенты какъ данныя, и относительно ихъ былъ только поставленъ вопросъ, поскольку они могутъ быть приняты какъ константы. Теперь нужно разобратъ другой вопросъ, — какъ

эти коэффициенты связаны съ химическою природою участвующихъ веществъ и съ другими условіями. Отсюда отвлеченныя соображенія химической энергетики вновь получаютъ живое содержаніе, а стехіометрическія проблемы, составляющія предметъ первой части этой книги, превращаются въ конечныя цѣли дальнѣйшаго развитія общей химіи.

Ибо эти коэффициенты, опредѣляя положенія равновѣсія веществъ, позволяютъ рѣшить вопросъ, насколько данная система далека отъ равновѣсія и какую работу она еще можетъ совершить, чтобы достигнуть этого состоянія; а это и есть основной вопросъ, возникающій при всѣхъ примѣненіяхъ химическихъ процессовъ, напр., въ области техники или физиологіи, и отвѣтъ на него является основаніемъ для оцѣнки результатовъ процесса.

Кромѣ вопроса объ общемъ количествѣ работы, связанной съ извѣстной переменной состоянія, возникаетъ еще вопросъ о скорости, съ какой достигается предѣльное состояніе. И этотъ вопросъ весьма важенъ для всѣхъ примѣненій химическихъ процессовъ: технику не безразлично, получить ли онъ свой продуктъ въ день, или въ недѣлю; а тѣмъ болѣе всѣ проявленія дѣятельности живого организма находятся въ большой зависимости отъ скораго или медленнаго теченія соответственныхъ химическихъ реакцій.

Получаются такимъ образомъ двѣ группы константъ, знаніе которыхъ необходимо для отвѣта на подобные вопросы: константы равновѣсія и константы скорости. Обѣ константы находятся въ связи другъ съ другомъ, потому что константу равновѣсія всегда можно представить въ видѣ отношенія двухъ константъ скорости, принадлежащихъ противоположнымъ реакціямъ. Благодаря этому отношенію можно впрочемъ опредѣлить величины только первыхъ, когда даны вторыя. Наоборотъ, могутъ быть очень различныя величины скоростей, дающія одинаковое равновѣсіе, если обѣ противоположныя скорости увеличиваются или уменьшаются въ одинаковомъ отношеніи. Въ самомъ дѣлѣ, подъ влияніемъ третьяго вещества, такъ называемаго катализатора, у одинаковыхъ реакцій можно значительно измѣнить скорость, не мѣняя равновѣсія.

Въ обоихъ случаяхъ опредѣленіе такихъ константъ вытекаетъ изъ того, что въ извѣстный моментъ опредѣляютъ количества различныхъ веществъ, участвующихъ въ изслѣдуемомъ явленіи. Въ простѣйшихъ случаяхъ это—обыкновенный вопросъ аналитической практики, именно тогда, когда приходится опредѣлять одно вещество въ одной фазѣ. Примѣромъ могутъ служить опредѣленія диссоціоннаго давления углекислота кальция или растворимости соли.

Задача затрудняется, если въ той же фазѣ находятся нѣсколько веществъ. Для рѣшенія ея обычныхъ аналитическихъ средствъ часто бываетъ недостаточно. При обычномъ химическомъ анализѣ вещество, количество котораго требуется измѣрить, переводится въ другую форму, позволяющую отдѣлнить это вещество и измѣрить его отдѣльно. Этотъ способъ только тогда достигаетъ цѣли, если при всѣхъ операціяхъ количество вещества, подлежащаго измѣренію, не мѣняется. Но это измѣненіе является всегда, если вещество оказывается составной частью равновѣсія, обусловленнаго его концентраціей, скорость реакцій котораго имѣетъ величину того же порядка, что аналитическія реакціи. Только въ томъ случаѣ, когда скорость, съ которой устанавливается равновѣсіе, достаточно мала, можно удержать происходящую отъ этого ошибку въ допустимыхъ границахъ.

Нужно, напримѣръ, опредѣлить количество серебряныхъ іоновъ въ опредѣленномъ растврѣ уксуснокислота серебра. Въ этомъ случаѣ нельзя пользоваться аналитическимъ опредѣленіемъ, основаннымъ на осадненіи серебряныхъ іоновъ іонами хлора. При прибавленіи іоновъ хлора въ видѣ соляной кислоты сперва осаждаются только іоны серебра, но затѣмъ изъ недиссоціированной части уксуснокислота серебра точно же образуются новые іоны серебра, которые тоже осаждаются, и въ результатѣ въ осадкѣ оказываются не только первоначально бывшіе іоны серебра, но всѣ тѣ, которые могли образоваться при данныхъ условіяхъ отъ прибавленія осаждающаго реактива.

Напротивъ, этимъ путемъ можно точно опредѣлить количество іоновъ хлора, обра-

зовавшихся въ известныхъ условіяхъ отъ гидролиза монохлороуксусной кислоты. Опытъ показываетъ, что серебряный растворъ при комнатной температурѣ не осаждастъ изъ монохлороуксусной кислоты хлористаго серебра въ тотъ промежутокъ времени, который необходимъ для анализа. Съ теченіемъ времени эта реакція, конечно, происходитъ, но ея скорость настолько мала, что количество образующагося отъ этой реакціи хлористаго серебра ничтожно въ сравненіи съ тѣмъ количествомъ, которое образуется отъ ионовъ хлора.

Если измѣненіе количествъ определяемыхъ веществъ въ теченіе времени, требуемаго для анализа, настолько велико, что имъ нельзя пренебречь, то часто дѣлаютъ опредѣленіе возможнымъ, ставя систему въ такія условія, чтобы скорость реакціи сдѣлалась ничтожною, а количество измѣряемыхъ веществъ при этомъ не измѣнилось. Самый общій способъ уменьшенія скорости реакціи заключается въ пониженіи температуры, и во многихъ случаяхъ онъ примѣняется съ успѣхомъ. Во всякомъ случаѣ пониженіе температуры должно совершаться съ такою быстротою, чтобы измѣненіе состоянія во время охлажденія, когда явленіе пребываетъ еще въ состояніи конечной скорости реакціи, было ничтожно мало; для этого въ разныхъ случаяхъ употребляютъ разные способы (проводить чрезъ охлажденные трубы и проч.), благодаря которымъ выполняется означенное требованіе.

Этотъ способъ примѣняется, напримѣръ, при изученіи реакціи между іодомъ и водородомъ (стр. 256). Исследуемое состояніе достигается болѣе или менѣе продолжительнымъ нагреваніемъ до температуры опыта, а затѣмъ сосудъ съ газомъ охлаждается какъ можно скорѣе, чтобы фиксировать достигнутое состояніе. Чтобы узнать, достигнута ли цѣль, ставятъ опыты, увеличивая, въ известномъ отношеніи, потребное для охлажденія время при прочихъ равныхъ условіяхъ, и наблюдаютъ соответствующее измѣненіе состоянія. Отношенія между скоростями реакціи при разныхъ температурахъ (стр. 227) также даютъ возможность опредѣлить вычисленіемъ величину возможной здѣсь ошибки.

Кромѣ способа фиксированія пониженіемъ температуры есть еще разные другіе, химическіе, отдѣльные для каждаго даннаго случая. Такъ, реакціи, которыя ускоряются въ присутствіи известныхъ веществъ, можно остановить, удаляя эти вещества или переводя ихъ въ другія.

Такого же результата можно достигнуть прибавленіемъ „отрицательныхъ катализаторовъ“, т.-е. такихъ веществъ, которыя уменьшаютъ скорость реакціи. Первый способъ часто примѣняется, но для втораго пока еще нѣтъ ни одного примѣра практическаго примѣненія.

Способъ химической фиксаціи часто примѣняется при инверсіи кислотами тростниковаго сахара, потому что дѣйствіе свободной кислоты можно во всякій моментъ остановить, прибавивъ основанія. Такъ какъ потребное количество основанія трудно измѣрить, а избытокъ его вліяетъ на обращеніе, то упрощаютъ дѣло, прибавляя уксуснокислаго натрія. Отъ этого сильно уменьшается количество ионовъ водорода на основаніи равновѣсія ионовъ (стр. 311), а небольшой ихъ остатокъ дѣлаетъ скорость реакціи ничтожною.

При примѣненіи этого способа нужно путемъ пробнорочнаго опыта убѣдиться, не оказываетъ ли онъ вліянія на измѣряемую величину.

Если и этотъ способъ примѣнить нельзя, остается рѣшить общую задачу: опредѣлить въ смѣси количество данной составной части, не подвергая самую смѣсь никакимъ измѣненіямъ.

Простейшій способъ рѣшенія этой задачи состоитъ въ слѣдующемъ: опытъ производить въ опредѣленныхъ, соответственныхъ образомъ подобранныхъ условіяхъ; это даетъ знаніе всѣхъ веществъ системы, кромѣ одного, а, опредѣляя общую сумму всѣхъ веществъ, узнаютъ по разности и искомую величину:

Этотъ способъ примѣнялся, напр., Девишемъ для опредѣленія равновѣсія между водными парами и желѣзомъ. Помѣстивъ сосудъ съ водою въ баню съ постоянной температурой, онъ этимъ самымъ сдѣлалъ давленіе паровъ величиною известной p , вычиталъ изъ замѣреннаго общаго давленія давленіе, приходящееся на долю водныхъ паровъ, могъ опредѣлить давленіе образовавшагося водорода.

Очень часто и это рѣшеніе вопроса невозможно, особенно въ томъ случаѣ, если нѣсколько веществъ одновременно и независимо измѣняютъ свое количество. Тутъ приходится прибѣгать къ такъ-называемымъ физическимъ методамъ.

Строго говоря, все аналитическіе методы, применяемые въ химіи, являются физическими, потому что они основаны на измѣреніи вѣса, объема и другихъ физическихъ свойствъ. Суть „химическихъ“ методовъ въ томъ, что если обычно применяемыхъ физическихъ методовъ опредѣленія вѣса и объема недостаточно для измѣренія, то вводятся химическіе процессы, которые и даютъ возможность физически раздѣлить измѣряемыя вещества (или продукты ихъ реакцій) и применить къ отдѣленнымъ уже веществамъ эти методы. Физическими методами въ вышеуказанномъ смыслѣ будутъ такіе, которые путемъ надлежащаго выбора свойства, утилизируемаго для измѣренія, делаютъ излишнимъ предварительное химическое дѣйствіе.

Физическіе методы основаны на томъ, что въ данной смѣси измѣряютъ какое-нибудь свойство, измѣняющееся одновременно съ количествомъ опредѣляемаго вещества. Зная связь между величиной этого свойства и количествомъ вещества, можно заключать объ одномъ на основаніи другого.

Разсматриваемыя свойства могутъ быть двухъ родовъ. Они бываютъ особенныя, т.е. присущія среди данныхъ веществъ одному только измѣряемому веществу; въ этомъ случаѣ измѣреніе свойства непосредственно даетъ возможность судить о количествѣ изслѣдуемаго вещества. Иногда приходится пользоваться свойствомъ общимъ, т.е. присущимъ нѣсколькимъ или всемъ даннымъ веществамъ. Последний случай встрѣчается чаще, и поэтому мы сначала рассмотримъ его.

Выборъ необходимыхъ для этой цѣли свойствъ ограничивается только тѣмъ условіемъ, чтобы это свойство для изслѣдуемаго процесса было конститутивнымъ, т.е. чтобы обусловленное процессомъ измѣненіе свойства имѣло конечную величину. Аддитивныя свойства отличаются тѣмъ, что сумма ихъ измѣненій равна нулю даже въ томъ случаѣ, когда они подверглись измѣненію въ отдѣльныхъ веществахъ. Такія свойства не годятся для нашей цѣли.

Строго говоря, точно аддитивныхъ свойствъ кромѣ массы и вѣса нѣтъ; слѣдовательно, можно пользоваться всякимъ другимъ свойствомъ. За-то часто отклоненіе отъ аддитивнаго свойства такъ мало, что вліяніе ошибки опыта достигаетъ слишкомъ крупной величины, чтобы этимъ свойствомъ можно было пользоваться.

Впрочемъ выборъ свойства зависитъ отъ того, насколько удобно и точно можно его опредѣлить; другимъ очень важнымъ обстоятельствомъ является величина измѣненія данного свойства изслѣдуемаго процесса.

Затѣмъ для примѣненія очень важно, чтобы измѣненіе свойства было пропорціонально величинѣ химическаго измѣненія; для небольшихъ количествъ подобное отношеніе всегда вѣрно, но во всякомъ случаѣ нужно для каждаго изслѣдуемаго случая устанавливать границу, за которой отклоненія могутъ стать недопустимыми.

Въ нижеслѣдующихъ разсужденіяхъ принято, что такая пропорціональность существуетъ.

Положимъ, что реакція изображается химическимъ уравненіемъ вида



Пусть величина свойства, которымъ мы желаемъ воспользоваться для одной граммъ-молекулы (или для столькоихъ граммъ-молекулъ, сколько указано въ формулѣ) веществъ A_1, A_2, A_3, \dots выразится $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots$, а для веществъ B_1, B_2, B_3, \dots — $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \dots$. Тогда $\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \dots = \Sigma\alpha$ будетъ часть общей величины, приходящаяся на долю веществъ, стоящихъ лѣвѣю, а $\Sigma\beta$ часть (приходящаяся на долю) веществъ B . Откуда измѣненіе свойства при полномъ переходѣ веществъ A въ B выразится формулой $\Sigma\alpha - \Sigma\beta = R_0$; если же только часть x подвергается полному измѣненію, то сумма измѣненія будетъ $x(\Sigma\alpha - \Sigma\beta)$ или xR_0 .

Пусть будут даны произвольныя количества a_1, a_2, a_3 веществ A и b_1, b_2, b_3 веществ B , гдѣ количества a и b измѣряются единицами A и B ; смѣсь этихъ веществъ дастъ общую сумму свойствъ $a_1 \alpha_1 + a_2 \alpha_2 + a_3 \alpha_3 + \dots + b_1 \beta_1 + b_2 \beta_2 + b_3 \beta_3$ и равную $\Sigma a\alpha + \Sigma b\beta$. Послѣ того какъ неизвѣстное количество x подверглось превращенію, измѣримъ величину свойства R и спросимъ, какъ отсюда вычислить неизвѣстное x .

R выразится формулой:

$R = (a_1 + x) \alpha_1 + (a_2 + x) \alpha_2 + (a_3 + x) \alpha_3 \dots + (b_1 - x) \beta_1 + (b_2 - x) \beta_2 + (b_3 - x) \beta_3 \dots$. потому что къ величинамъ a_1, a_2, a_3 прибавилось по равному количеству x , а величины b уменьшились на столько же ¹⁾.

Преобразовавъ выраженіе въ $R = \Sigma a\alpha + x\Sigma\alpha + \Sigma b\beta - x\Sigma\beta$ или $R = \Sigma a\alpha + \Sigma b\beta + xR_0$, имѣемъ отсюда $x = \frac{R - (\Sigma a\alpha + \Sigma b\beta)}{R_0}$.

Замѣтивъ, что $\Sigma a\alpha + \Sigma b\beta$ представляютъ величину свойства въ первоначальной смѣси, а R ту же величину послѣ превращенія неизвѣстной части x , мы увидимъ, что числитель дроби представляетъ измѣненіе свойства въ зависимости отъ химическаго процесса. Обозначимъ это измѣненіе ΔR . Знаменатель R_0 представляетъ измѣненіе для того случая, когда вѣсь вещества, выражаемый формулой, подвергся полному измѣненію. Такимъ образомъ отношеніе наблюдаемаго измѣненія свойства къ измѣненію, происходящему при полномъ превращеніи, служитъ мѣрой происшедшаго превращенія, и послѣднее вычисляется изъ уравненія

$$x = \frac{\Delta R}{R_0}$$

Первымъ авторомъ, систематически примѣнившимъ физическіе методы къ задачамъ средства, былъ Гладстонъ. Уже изъ его изслѣдованій видно, насколько могутъ быть разнообразны физическіе методы, смотря по обстоятельствамъ. Кромѣ измѣненія цвѣта, которымъ онъ предпочтительно пользовался, онъ примѣнялъ для той же цѣли и флюоресценцію, и круговую поляризацию, и явленія диффузии. Впрочемъ количественная сторона измѣрительныхъ способовъ разобрана только отчасти.

Тщательно разработанный примѣръ примѣненія физическаго метода находимъ впервые у I. Томсена (1869), который показалъ, что посредствомъ калориметрическихъ наблюденій можно добыть всѣ необходимыя данныя о состояніи однородныхъ жидкостей.

Коэффициенты α и β въ этомъ случаѣ обозначаютъ просто количества энергій. Возьмемъ, напр., случай взаимодействія между фтористымъ натромъ и хлористымъ водородомъ, причѣмъ образуется хлористый натрій и фтористый водородъ; пусть

α_1	представляетъ	энергію	одной	граммъ	-	молекулы	фтористаго	натрія,
α_2	"	"	"	"	"	"	хлорист.	водорода,
β_1	"	"	"	"	"	"	хлорист.	натрія,
β_2	"	"	"	"	"	"	фторист.	водорода.

Въ уравненіи $x = \frac{\Delta R}{R_0}$ ΔR обозначаетъ измѣненіе энергій начальнаго состоянія при переходѣ въ то состояніе, при которомъ наступаетъ равновѣсіе; такимъ образомъ ΔR есть выдѣленіе тепла при реакціи между хлористымъ водородомъ и фтористымъ натріемъ. Знаменатель представляетъ разность энергій фтористаго натрія плюсъ хлористаго водорода и хлористаго натрія плюсъ фтористаго водорода, т.-е. разницу теплотъ нейтрализаціи обѣихъ кислотъ.

Теплота нейтрализаціи фтористаго водорода равна 68,05 J , а хлористаго водорода 57,45 J . Разница будетъ 10,60 J , а R_0 положимъ = -10,57. Съ другой

¹⁾ Величина x можетъ быть и отрицательной.

стороны при реакціи между 1 экв. хлористаго водорода и 1 экв. фтористаго натрія наблюдается поглощеніе тепла, равное — 987. Подставляя эти величины въ формулу, получимъ $x = \frac{-9,87}{-10,57} = 0,933$. Такимъ образомъ въ данномъ процессѣ соляная кислота вытѣсняетъ 0,933 эквивалента или 93,3% наличнаго количества фтористаго водорода.

При этомъ выводѣ предполагается, что нѣтъ никакихъ другихъ измѣненій энергіи кромѣ тѣхъ, которыя происходятъ отъ взаимодействія солей, что бываетъ далеко не всегда. Часто данная вещества реагируютъ въ другомъ направленіи, и поэтому приходится вносить соответственныя поправки. Для этого опредѣляютъ отдѣльнымъ опытомъ термическую величину этой побочной реакціи и вычитаютъ ее изъ разности ΔR . Формула тогда приметъ видъ:

$$x = \frac{\Delta R - q}{R_0}$$

Этотъ способъ впрочемъ во многихъ случаяхъ усложняется тѣмъ, что сама величина q является функцией искомой величины x . Въ такихъ случаяхъ проще всего вычислить величины R и q для нѣсколькихъ произвольно взятыхъ значений R ; если послѣднія выбраны такъ, что истинное значеніе x находится между этими произвольно взятыми, то посредствомъ интерполляціи его легко вычислить съ достаточной точностью.

Во многихъ случаяхъ отдѣльныя значенія $\Sigma\alpha$ и $\Sigma\beta$, изъ которыхъ складается величина R_0 , не легко поддаются непосредственному опредѣленію. Такъ, въ рассматриваемомъ случаѣ солеобразованія легко опредѣлять на опытѣ теплоты нейтрализаціи для растворимыхъ оснований, но не легко для нерастворимыхъ. Въ этомъ случаѣ важно знать общій способъ, допускающій опредѣленіе этихъ величинъ другимъ путемъ.

Этотъ путь заключается въ томъ, что отъ двухъ состояній, представляемыхъ двумя частями химическаго уравненія, переходятъ къ одному общему промежуточному состоянію; разность обихъ измѣненій равна искомой разности при полномъ переходѣ системы изъ одного конечнаго состоянія въ другое. Если отъ одного состоянія путемъ протекающей реакціи перейти въ состояніе равновѣсія, величину свойства котораго обозначимъ S , то наблюдаемое измѣненіе будетъ $\Sigma\alpha - S$. Переходя тѣмъ же путемъ отъ втораго состоянія, причемъ вошедшее въ реакцію соответственное количество продуктовъ приходитъ къ тому же равновѣсію, что и въ первомъ случаѣ, мы получимъ разницу $\Sigma\beta - S$. Разность обихъ измѣненій $\Sigma\alpha - S - (\Sigma\beta - S) = \Sigma\alpha - \Sigma\beta$ и есть искомая величина.

При этомъ предполагается, что вещества берутся въ такихъ отношеніяхъ, какія даны въ уравненіи реакціи, причемъ всякій разъ въ реакцію вступаютъ вещества, данныя въ одной части уравненія. Кроме этого предполагается, что обѣ части дѣйствительно приходятъ въ одинаковое состояніе равновѣсія; при медленно протекающихъ реакціяхъ въ этомъ нужно убедиться особымъ опытомъ.

Въ данномъ случаѣ нейтрализаціи теплотъ способъ этотъ применяется такъ: сначала вводятъ въ реакцію соль первой кислоты и свободную вторую кислоту; потомъ производятъ таковой же опытъ съ солью второй кислоты и первой кислотой въ свободномъ состояніи. Въ этихъ опытахъ заключается одновременно матеріалъ для вычисленія, „распредѣленія“, ибо $\Sigma\alpha - S = \Delta R$.

Есть способъ, который имѣетъ такую же область примѣненія, какъ и термохимическій, но выполняется значительно легче и удобнѣе. Это объемнохимическій методъ, основанный на опредѣленіи удѣльнаго объема.

Пользованіе удѣльнымъ вѣсомъ при опредѣленіи количества растворенныхъ тѣлъ относится еще къ древнимъ временамъ и занимаетъ до сихъ поръ важное мѣсто въ технику и науки. Поэтому кажется страннымъ, отчего такъ долго не пользовались этимъ свойствомъ для опредѣленія состоянія веществъ въ однородныхъ растворахъ. Первые опыты въ этомъ направленіи произвелъ Тиссе (1859). Позднѣе В. Оствальдъ (1878) произвелъ по этому методу много исследованийъ, предметомъ которыхъ было распредѣленіе различныхъ оснований между двумя одновременно дѣйствующими кислотами.

Если удельный весь жидкости обозначим d , то $1/d$ будет ея удельный объем, т.е. есть объем, занимаемый единицею вѣса. Умножая его на вѣсъ раствора, содержащаго въ себѣ одну граммъ-молекулу разсматриваемаго вещества, получимъ молекулярный объемъ раствора. Если смѣшать различные растворы, химически дѣйствующіе другъ на друга, и дать пройти реакціи, то окажется, что молекулярный объемъ смѣшанныхъ растворовъ разнится отъ суммы объемовъ составныхъ частей.

Измѣненія молекулярныхъ объемовъ при реакціи нейтрализаціи гораздо больше и разнообразнѣе соответственныхъ измѣненій теплоты нейтрализаціи. Принципъ этого метода не разнится отъ термохимическаго, и остается въ силѣ та же формула $x = \frac{\Delta R}{R_0}$, въ которой нужно только соответственно измѣнить значенія величинъ. ΔR —это измѣненіе объема, происходящее при дѣйствіи одной кислоты на среднюю соль другой; R_0 есть разница измѣненій объема при нейтрализаціи каждой изъ кислотъ. Если есть побочныя реакціи, примѣняется исправленная формула $x = \frac{\Delta R - q}{R_0}$, гдѣ q обозначаетъ измѣненіе объема при побочной реакціи.

Технически этотъ опытъ производить легко и съ большой степенью точности, пользуясь пикнометромъ. Ходъ работы такой же, какъ при обыкновенномъ опредѣленіи плотности. Если взять пикнометръ вмѣстимостью 20—30 граммъ и аккуратно поддерживать постоянную температуру, то очень легко можно добиться точности до нѣсколькихъ единицъ пятого десятичнаго знака.

Такъ, напримѣръ, найдено, что удельный объемъ раствора йодаго кали, содержащаго $KOH=56,1$ гр. въ килограммъ, равенъ 0,950668, а соответственный удельный объемъ раствора азотной кислоты равенъ 0,966623. Ихъ молекулярные объемы будутъ 950,668 и 966,623 куб. сант. При смѣшеніи одинаковыхъ вѣсовыхъ количествъ обоихъ растворовъ удельный объемъ образовавшагося раствора селитры оказался равнымъ 0,968669. Молекулярный объемъ (соответствующій вѣсу въ 2000 гр.) будетъ 1937,338 куб. сант., тогда какъ сумма молекулярныхъ объемовъ кислоты и основанія составитъ только 1917,291 куб. сант. Такимъ образомъ при нейтрализаціи получилось расширеніе на 20,047 куб. сант.

При другихъ кислотахъ измѣненія бывають меньше; у жирныхъ кислотъ она достигаютъ лишь 6 куб. сант.

Объемнохимическій способъ легко распространить на высокія и низкія температуры, что при термохимическомъ способѣ сопряжено съ значительными трудностями. Надо только опредѣлить dilatометромъ расширеніе отъ тепла тѣхъ жидкостей, объемы которыхъ надо сравнить, и получатся для любой температуры данныя, позволяющія вычислить состояніе раствора.

Изъ другихъ общихъ свойствъ, имѣющихъ подобное примѣненіе, слѣдуетъ назвать преломленіе свѣта. Примѣненіе этого способа не представляетъ ничего новаго, такъ что подробности мы можемъ опустить.

Этимъ не заканчивается описокъ примѣнимыхъ общихъ свойствъ, но только другія свойства не находятъ себѣ широкаго примѣненія.

Что касается особенныхъ свойствъ, то наиболѣе благоприятнымъ является тотъ случай, когда удается подыскать свойство, присущее одному только измѣряемому веществу, причѣмъ величина этого свойства пропорціональна количеству вещества или концентраціи. Въ этомъ случаѣ, измѣряя это свойство, непосредственно получаютъ искомое количество.

Ошибка возможна здѣсь въ томъ случаѣ, если предполагаемая пропорціональность не выполняется точно или если факторъ пропорціональности мѣняется благодаря присутствію постороннихъ веществъ, не имѣющихъ даннаго свойства. Часто бываетъ даже трудно поставить необходимые контрольные опыты, ибо нельзя рѣшить, происходитъ ли наблюдаемое измѣненіе величины свойства при прибавленіи посторонняго вещества отъ измѣненія количества изслѣдуемаго вещества, или отъ измѣненія фактора. Единственное средство въ подобныхъ

случаяхъ—это произвести измереніе, взявъ за основаніе другое, независимое свойство. Изъ сравненія цифровыхъ данныхъ, полученныхъ двумя путями, можно вывести, какое изъ двухъ предположеній вѣроятнѣе.

Примѣромъ этого метода можетъ служить опредѣленіе въ растворѣ количества сахара на основаніи вращенія плоскости поляризаціи. Измѣренія, произведенныя съ чистыми сахарными растворами опредѣленнаго содержанія, показали, что вращеніе никогда не находится въ совершенно точномъ пропорціональномъ отношеніи къ содержанію сахара; при очень точныхъ опытахъ это надо приписать въ разсчетъ. Затѣмъ оказывается, что присутствіе нѣкоторыхъ веществъ, въ родѣ солей, спирта и т. п. вѣсколько измѣняетъ вращеніе; впрочемъ это вліяніе тоже невелико.

То же получается и съ опредѣленіемъ содержанія вещества по окраскѣ, если измѣряемое вещество имѣетъ замѣтное поглощеніе свѣта. Обыкновенно применяютъ законъ Бера, по которому коэффициентъ затуханія (Extinktionskoefficient) пропорціоналенъ содержанію окрашеннаго вещества. Но и здѣсь въ нѣкоторыхъ случаяхъ найдены отклоненія, и въ каждомъ новомъ случаѣ примененіи слѣдуетъ предварительно опредѣлять, въ какихъ предѣлахъ этотъ законъ вѣренъ.

Измѣренія этого рода производятся калориметромъ. Онъ состоитъ изъ двухъ трубокъ, закрытыхъ снизу плоскими стеклянными пластинками. Въ одну наливается до известной высоты послѣдующая жидкость, а въ другую—жидкость съ опредѣленнымъ содержаніемъ вещества, служащая для сравненія; высоту послѣдней увеличиваютъ или уменьшаютъ до тѣхъ поръ, пока, смотря вертикально сверху, не замѣтятъ, что окраска въ обѣихъ трубкахъ одинакова. Есть разные способы сдѣлать это сравненіе удобнымъ и точнымъ. Одинъ изъ наилучшихъ и простѣйшихъ способовъ состоитъ въ употребленіи двухъ параллельныхъ зеркалъ, наклоненныхъ къ оси трубокъ подъ угломъ 45°. Съ одного зеркала часть наводки (отражающей поверхности) снята. Если посмотреть черезъ отверстіе на второе зеркало, то свѣтъ, идущій черезъ вторую трубку, окажется посреди свѣта, идущаго изъ первой трубки и отраженнаго первымъ зеркаломъ. Такимъ образомъ можно сравнить окраску обѣихъ столбовъ жидкости съ большою точностью. Происходящая отъ небольшой асимметріи въ устройствѣ односторонность прибора легко опредѣляется предварительнымъ опытомъ и устраняется вычисленіемъ.

Между свойствами общими,—присущими всѣмъ веществамъ,—и особенными,—имѣющими индивидуальный характеръ,—есть еще переходныя ступени, встрѣчающіяся у большихъ или меньшихъ группъ веществъ. Изъ такихъ свойствъ прежде всего слѣдуетъ назвать коллигативныя свойства, встрѣчающіяся у газовъ и въ разведенныхъ растворахъ; измѣренія этихъ свойствъ часто приводятъ къ важнымъ выводамъ.

Примѣръ такого примѣненія представляетъ опредѣленіе диссоціаціоннаго состоянія нѣкоторыхъ соединеній на основаніи плотности ихъ пара. Такъ, найденная для пятихлористаго фосфора величина, круглымъ числомъ равная 140 (стр. 54), служитъ доказательствомъ, что въ парообразномъ состояніи соединенія PCl_5 не существуетъ; но какія вещества действительно существуютъ въ парахъ, по этому числу догадаться нельзя. Если же известно, какія вещества находятся въ парахъ, то данная плотность пара можетъ служить для опредѣленія количественныхъ отношеній, что и было указано въ случаѣ азотноваго ангидрита (стр. 231).

Съ распространеніемъ газовыхъ законовъ на разведенные растворы открылась обширная область примѣненія этихъ способовъ заключенія. Уже было описано, какъ они привели къ одному изъ важнѣйшихъ пріобрѣтеній новѣйшей химіи,—къ теоріи свободныхъ ионовъ (стр. 158).

Само понятіе о свободныхъ іонахъ вызываетъ цѣлый рядъ вопросовъ, касающихся свойствъ и количества ионовъ. На первый рядъ вопросовъ о составѣ ионовъ отвѣчаютъ въ нѣкоторыхъ случаяхъ, особенно, если образуются сложныя (комплексныя) соединенія, руководствуясь обмѣннымъ разложеніемъ. За іоны принимаютъ тѣ группы веществъ, которыя въ солеобразныхъ соединеніяхъ занимаютъ мѣста завѣдомыхъ ионовъ. Дальнѣйшее подтвержденіе результатовъ получается изъ явленій переноса ионовъ: тѣ составныя части, концен-

трація которыхъ при электролизѣ увеличивается на анодѣ, принадлежатъ къ анионамъ и наоборотъ.

Существованіе электролитической проводимости служитъ вѣрнымъ доказательствомъ существованія самихъ іоновъ. Если неизвѣстно точно, какая существуетъ проводимость, металлическая или электрическая, то это можно узнать по явленію поляризаціи при прохожденіи тока въ одномъ направленіи. Еще болѣе надежное доказательство представляетъ электрическое напряженіе, возникающее въ томъ случаѣ, если испытуемое вещество включено въ цѣпь между двумя электродами, сдѣланными изъ различныхъ металловъ. Если вещество представляетъ металлическій проводникъ, то введенный въ цѣпь электрометръ не показываетъ напряженія, если же проводникъ второго рода, то напряженіе бываетъ. Какъ электроды лучше всего брать такіе металлы, которые далеко отстоятъ другъ отъ друга въ ряду напряженія, напр., цинкъ и платину. Для распознаванія случайной компенсаціи повторяютъ опытъ съ другими металлами.

На основаніи наблюдаемой электролитической проводимости можно приблизительно судить о концентраціи присутствующихъ іоновъ, такъ какъ скорость передвиженія различныхъ іоновъ, за исключеніемъ водорода и гидроксидна, присутствіе которыхъ легко узнать по кислой или щелочной реакціи, не такъ различна, чтобы нельзя было сдѣлать приблизительную оцѣнку, пользуясь цифрами и правилами, приведенными на стр. 290 и 296.

Впрочемъ проводимость является главнымъ образомъ лишь групповымъ реактивомъ на іоны, опредѣляющимъ только ихъ присутствіе, но не природу. Если же известна послѣдняя, то проводимость является превосходнымъ средствомъ для опредѣленія концентраціи іоновъ; примѣненіе этого средства было описано выше (стр. 307) для одного частнаго случая.

Иногда число различныхъ іоновъ бываетъ такъ велико, что по проводимости нельзя судить о количествѣ отдѣльныхъ родовъ. Тогда пользуются специфическими реакціями на отдѣльные іоны. Они заключаются въ химическихъ равновѣсіяхъ съ твердыми фазами (стр. 312). Благодаря уменьшенію растворимости трудно растворимаго вещества въ изслѣдуемой жидкости обнаруживаются присутствіе и концентрація одного изъ ея іоновъ.

Другое средство, примѣняющееся главнымъ образомъ въ случаѣ очень малыхъ концентрацій іоновъ, заключается въ измѣреніи электрическаго напряженія даннаго раствора по отношенію къ электроду, находящемуся въ равновѣсіи съ даннымъ іономъ. Примѣръ для этого случая приведенъ выше (стр. 453).

ГЛАВА ВТОРАЯ.

Скорости реакцій и катализъ.

Химическое равновѣсіе обуславливается тѣмъ, что возможныя измѣненія состоянія требуютъ или производятъ безконечно малое количество работы. Поэтому опредѣленіе равновѣсія составляетъ задачу энергетики, и равновѣсіе является вполне опредѣленнымъ, если известна зависимость работы отъ относительнаго количества возможныхъ веществъ.

Если общія условія равновѣсія не выполнены, наступаетъ химическая реакція съ присущей ей скоростью; затѣмъ, при прочихъ равныхъ условіяхъ, скорость, съ которой протекаетъ реакція при отсутствіи равновѣсія, пропорциональна тому, насколько реакція далека отъ равновѣсія; все это также основано на энергетикѣ. Способъ измѣренія этой отдаленности отъ равновѣсія вытекаетъ изъ формулировки законовъ скорости реакціи (см. стр. 221 и далѣе).

Такимъ образомъ установлено, во-первыхъ, что реакція протекаетъ съ конечной скоростью, во-вторыхъ, что послѣдовательныя части реакціи проте-

каютъ въ промежутки времени, находящiеся въ законѣмѣрной зависимости другъ отъ друга. Но при этомъ абсолютный промежутокъ времени, въ который должна протекать извѣстная часть реакціи, является неустановленнымъ. Названные законы будутъ вѣрны, прореагируетъ ли одинъ процентъ общаго количества въ одну секунду или въ одинъ годъ.

Такъ же точно связь скоростей двухъ противоположныхъ реакцій, приводящихъ къ равновѣсію, съ условіями этого равновѣсія, не даетъ никакихъ данныхъ для опредѣленія абсолютной скорости реакцій. Если даны одна скорость и равновѣсіе, то можно опредѣлить и вторую скорость; зная одно равновѣсіе, можно опредѣлить только отношеніе обѣихъ скоростей, абсолютное же значеніе ихъ можетъ имѣть любую величину.

Опытъ такъ недѣля лучше подтверждаетъ эти общія соображенія. Иногда условія, очень мало или совершенно не вліяющія на равновѣсіе, сильно намѣняютъ скорость. Извѣстный примѣръ тому представляетъ образованіе эировъ изъ кислотъ и алкоголей; при возвышеніи температуры на 100° скорость реакціи увеличивается разъ въ тысячу, равновѣсіе же благодаря незначительной теплотѣ реакціи (стр. 216) измѣняется такъ мало, что это измѣненіе съ трудомъ можно опредѣлить опытнымъ путемъ. Кромѣ того отъ повышенія температуры скорость всегда увеличивается, равновѣсіе же можетъ отклоняться въ ту и другую сторону ¹⁾.

Кромѣ температуры на скорость реакціи большое вліяніе оказываютъ и другія условія, особенно присутствіе постороннихъ веществъ. Раньше было указано (стр. 228), что такое вліяніе существуетъ всегда; во многихъ случаяхъ оно очень невелико и поэтому не обращаетъ на себя вниманія. Въ лѣкоторыхъ же случаяхъ ничтожныхъ количествъ посторонняго вещества достаточно для того, чтобы вызвать громадныя измѣненія скорости. Эти измѣненія могутъ носить положительный или отрицательный характеръ, т. е. увеличивать или уменьшать скорость реакціи.

Вещества, производящія такія измѣненія скорости, называютъ катализаторами положительными или отрицательными, смотря по тому, способствуютъ ли они или мѣшаютъ реакціи.

Понятіе о катализаторахъ получило такое опредѣленіе только въ послѣднее время (Ostwald, 1894). Раньше думали, что извѣстныя вещества своимъ присутствіемъ вызываютъ между другими веществами тѣя реакціи, которыя безъ нихъ не имѣли бы мѣста, и „объявляли“ эти явленія ничего не говорящими предположеніями о колебаніяхъ атомовъ и тому подобнымъ явленіяхъ, не поддающимся провѣркѣ. Теперь благодаря опыту пришли къ общему заключенію, что всевозможныя производныя извѣстныхъ веществъ дѣйствительно получаютъ, до въ очень различныя относительныя количества и съ очень различной скоростью. Потому нетрудно принять все подобныя „дѣйствія прикосновенія“ за каталитическія ускоренія существующихъ, но не поддающихся количественному измѣренію реакцій. Понятіе объ ускорителѣ или катализаторѣ получается отсюда опредѣленное содержаніе, которое можно численно выразить величиной ускоренія, производимаго опредѣленнымъ количествомъ катализатора.

Существованіе этихъ каталитическихъ дѣйствій или дѣйствій прикосновенія было впервые замѣчено на двухъ важныхъ для техники реакціяхъ: на образованіи сѣрной кислоты и на превращеніи крахмала и другихъ углеводовъ въ сахаръ. Оба открытія имѣютъ случайный характеръ.

Въ XVIII столѣтіи сѣрную кислоту добывали, оставляя стоять въ большихъ склянкахъ полученную сжиганіемъ сѣры двуокись вмѣстѣ съ воздухомъ и водой. При окисленіи сѣрнистой кислоты медленно получалась сѣрная кислота. Способъ былъ очень невыгоденъ и едва могъ конкурировать съ другимъ способомъ полученія сѣрной кислоты — путемъ перегонки желѣзнаго купороса. Чтобы облегчить его

¹⁾ Это бываетъ особенно тогда, когда теплота реакцій проходитъ чрезъ нуль (стр. 258).

раніе и окисленіе сѣры, къ ней попробовали прибавлять селитру. Реакція значительно ускорилась, и это ускореніе имѣло даже въ томъ случаѣ, когда количество прибавленной селитры было гораздо меньше, чѣмъ это требовалось для окисленія сѣры. Тогда Клеманъ и Дезормъ (Clément и Désormes, 1806) въ своихъ изслѣдованіяхъ, оказавшихъ впоследствии большое вліяніе, показали, что дѣйствіе зависитъ отъ образующихся красныхъ паровъ, т.-е. двуокиси азота, такъ какъ можно получить такое же ускореніе, не употребляя совсѣмъ селитры при сжиганіи сѣры, но прибавляя газообразную двуокись азота къ смѣси двуокиси сѣры, воздуха и водяныхъ паровъ. На этомъ наблюденіи и основалъ главнымъ образомъ современный способъ производства сѣрной кислоты.

Для „объясненія“ открытыхъ или замѣчательныхъ отношеній Клеманъ и Дезормъ принимали, что въ двуокиси азота кислородъ находится въ болѣе „удобной“ или доступной для сѣрнистой кислоты формѣ, чѣмъ въ воздухѣ. Отсюда они вывели теорію, принятую еще и теперь, что воздухъ сперва отдаетъ свой кислородъ окиси азота, образуя двуокись, у которой въ свою очередь отнимается кислородъ сѣрнистая кислота, переходя въ сѣрную; образовавшаяся окись азота вновь даетъ ту же реакцію.

Разбирая основательность этой теоріи, мы видимъ, что суть дѣла осталась нетронутой и необъясненной. Вопросъ не въ томъ, почему сѣрнистая кислота въ присутствіи двуокиси азота переходитъ въ сѣрную, потому что переходъ совершается и безъ этого вещества. Вопросъ скорѣе заключается въ томъ, почему въ присутствіи двуокиси азота этотъ переходъ происходитъ гораздо скорѣе, чѣмъ безъ нея. Вотъ на этотъ вопросъ теорія попеременныхъ восстановленій и окисленій соединеній азота не даетъ никакого отвѣта.

Выше было указано, что между абсолютной скоростью реакціи и отдаленностью отъ химическаго равновѣсія не существуетъ никакой зависимости. Поэтому очень можетъ быть, что каждая изъ двухъ реакцій, принятыхъ за промежуточные, протекаетъ скорѣе, чѣмъ непосредственное окисленіе сѣрнистой кислоты, хотя обѣ промежуточные реакціи $O_2 + 2NO = 2NO_2$ и $H_2SO_3 + NO_2 = H_2SO_4 + NO$ каждая порознь ближе отъ окончательнаго равновѣсія, чѣмъ непосредственная $2H_2SO_3 + O_2 = 2H_2SO_4$. Возможно поэтому, что ускореніе и зависитъ отъ возникновенія этихъ реакцій. И при современныхъ средствахъ можно ближе подойти къ этому вопросу опытнымъ путемъ. Тогда теорія ускореній состояла бы въ томъ, что возникающія въ этомъ случаѣ промежуточные реакціи протекаютъ скорѣе, чѣмъ реакція непосредственная.

Вѣдѣтвіе особенно неудачной постановки вопроса развилось представленіе, что наблюдаемое ускореніе можно было бы объяснить, если бы удалось констатировать какую-нибудь промежуточную реакцію. Другими словами, молча принимается то положеніе, что всѣ промежуточные реакціи должны протекать скорѣе непосредственныхъ. Такое предположеніе хотя и правдоподобно, но ничѣмъ не доказано; поэтому, даже при наличности формулъ для возможныхъ промежуточныхъ реакцій вопросъ остается открытымъ.

Затѣмъ въ тѣхъ случаяхъ, когда возможна опытная повѣрка, доказательство существованія промежуточной реакціи основывается на присутствіи замѣтнаго количества одного изъ предполагаемыхъ промежуточныхъ веществъ въ реагирующей смѣси. Если же удалось констатировать это присутствіе, то еще не доказано, что это промежуточный продуктъ. Это можетъ быть также и побочный продуктъ, не имѣющій никакого отношенія къ основной реакціи.

Наконецъ, если принять эти промежуточные продукты, то нельзя будетъ объяснить существованія отрицательныхъ катализаторовъ. Въ самомъ дѣлѣ, если реакція съ промежуточными продуктами протекаетъ медленнѣе, чѣмъ непосредственная, то нѣтъ никакого основанія для того, чтобы не протекала только непосредственная реакція со своей нормальной скоростью.

Такимъ образомъ принимавшееся до сихъ поръ представленіе о каталитическихъ явленіяхъ нужно считать неудовлетворительнымъ. Новое представленіе о катализѣ, какъ объ измѣненіи скорости реакціи, не исключаетъ въотораго участія промежуточныхъ веществъ; только вопросъ вместо качественныхъ гипотезъ сталъ на почву количественныхъ измѣреній, отчего стала доступна научная его разработка.

Второй случай каталитической реакціи, важной для техники, представляеть образованіе гумми (декстрина) и сахара изъ крахмала при кипяченіи съ

разведенными кислотами (Кирхгофъ, 1811). Тутъ и выяснилась типическая особенность подобныхъ реакцій: прибавленіе катализатора необходимо для того, чтобы вызвать явленіе въ такой промежутокъ времени, чтобы реакція могла имѣть практическое значеніе, но ни въ какой стадіи реакціи нельзя обнаружить соединенія между этимъ необходимымъ веществомъ и тѣмъ веществомъ, которое претерпѣваетъ измѣненія, а также продуктами этого измѣненія. Тогда же были установленъ тотъ основной фактъ (только не знали его значенія), что и безъ кислотъ крахмалъ при кипяченіи съ водою переходитъ въ гумми (т. е. декстрины) и отчасти въ сахаръ. Благодаря этому факту, мы теперь знаемъ, что тутъ дѣло идетъ опять объ ускореніи нѣкоторой реакціи, происходящей и безъ катализатора, но только съ незначительной скоростью.

Этотъ фактъ, а также нѣсколько другихъ, особенно образованіе этиловаго эфира изъ алкоголя и сѣрной кислоты, причемъ послѣдняя тоже не претерпѣваетъ никакого измѣненія, были объединены Митчерлихомъ и Берцелиусомъ подъ именемъ каталитическихъ явленій или дѣйствій отъ прикосновенія. Это было большой научной заслугой, потому что вниманіе было направлено на рядъ близкихъ другъ къ другу фактовъ, требовавшихъ изслѣдованія. Какъ и всегда въ подобныхъ случаяхъ, названіе, данное явленію, было полезно тѣмъ, что вопросъ ставился опредѣленнѣе, и тѣмъ облегчалось его разрѣшеніе.

Предложенная Либихомъ гипотеза совершенно уничтожила это выгодное положеніе. Либихъ предположилъ, что вещество, разлагающееся или находящееся въ состояніи „химическаго движенія“, можетъ сообщить свое „химическое движеніе“ другому веществу, которое находится вмѣстѣ съ первымъ, но само по себѣ не разлагается, и такимъ образомъ заставить его разлагаться. Взглядъ этотъ основанъ на простой аналогіи, но современникамъ онъ показался научнѣе, чѣмъ задуманная Митчерлихомъ и Берцелиусомъ группировка фактовъ. Возгорѣвшаяся по этому вопросу полемика привела къ тому, что выраженіе „катализъ“ остается до сихъ поръ вѣскольکو подозрительнымъ съ научной точки зрѣнія.

Главное возраженіе Либиха состояло въ томъ, что введеніе понятія о катализѣ ничего не „объясняетъ“. Напрасно Берцелиусъ доказывалъ, что тутъ дѣло не въ объясненіи, а въ группировкѣ фактовъ. Ключащееся объясненіе путемъ гипотезы толчковъ сдѣлало только то, что рѣшеніе вопроса запоздало на полстолѣтія.

Что касается совокупности всѣхъ извѣстныхъ теперь фактовъ и отношеній, то прежде всего надо указать, что существуетъ большое число веществъ, которыя, не оказывая замѣтнаго вліянія на результаты реакцій, очень сильно вліяютъ на скорость ихъ. Реакціи, подверженныя такому вліянію, должны всегда протекать сами собой и безъ посторонняго вліянія. Если бы этого не было, то были бы возможны нарушенія втораго закона. Въ этомъ отношеніи и теперь часто попадаются ошибки, когда, напримѣръ, катализаторамъ организма приписываютъ способность производить химическія реакціи, соединенныя съ увеличеніемъ свободной энергіи или работоспособности.

Затѣмъ какъ слѣдствіе втораго закона можно вывести такое заключеніе: „если реакція, ведущая къ равновѣсію, подвергается каталитическому вліянію, то и противоположная реакція должна испытывать равное вліяніе“. Строго говоря, это положеніе пригодно только для конечнаго случая, когда введеніе катализатора передъ реакціей и удаленіе его послѣ реакціи теоретически можно произвести такъ, чтобы сумма необходимой для этого или произведенной при этомъ работы была равна нулю. Но тутъ слѣдуетъ замѣтить, что въ большинствѣ случаевъ это условіе выполняется довольно точно, такъ что положеніе можно примѣнять безпрятственно.

Примѣромъ можетъ служить образованіе эфировъ изъ кислотъ и алкоголей. Эта реакція значительно ускоряется въ присутствіи сильныхъ минеральныхъ кислотъ, какъ, напримѣръ, сѣрная или соляная. Тѣ же катализаторы въ равной мѣрѣ ускоряютъ омыленіе этихъ эфировъ водою.

Доказывается вышеуказанное положеніе тѣмъ, что отъ присутствія посторонняго вещества, не вступающаго въ соединеніе, равновѣсіе не мѣняется или мѣняется очень мало. Равновѣсіе же опредѣляется равенствомъ скоростей противоположныхъ реакцій. Значитъ, если одна реакція отъ катализатора ускоряется, то должна ускориться въ равной степени и противоположная реакція.

Величина каталитического вліянія приблизительно пропорціональна концентраціи катализатора. Многіе случаи служатъ доказательствомъ этого положенія, особенно случай инверсіи тростниковаго сахара кнелотами, такъ какъ инверсія пропорціональна концентраціи водородныхъ іоновъ. Но это положеніе нужно разсматривать какъ предѣльный законъ, который пригоденъ для извѣстной области самыхъ малыхъ разведеній.

Этимъ исчерпываются всѣ обобщенія, какія можно сдѣлать въ этой области, давно забытой наукой. По поводу отдѣльныхъ фактовъ можно еще привести слѣдующее.

Каталитическое дѣйствіе могутъ производить вещества всякаго рода. Среди катализаторовъ попадаются элементы, соединенія, начиная съ самыхъ простыхъ и кончая наиболѣе сложными типами, твердые, жидкія и газообразныя вещества, вещества нейтральными и іоны. Такимъ образомъ это свойство, повидимому, присуще всякимъ родамъ химическихъ индивидуумовъ.

Изъ всѣхъ веществъ чаще всего оказывается каталитически дѣятельнымъ водородъ въ видѣ іоновъ. Многія реакціи, при которыхъ происходитъ присоединеніе или отнятіе элементовъ воды, въ присутствіи водородныхъ іоновъ протекаютъ скорѣе, иногда даже значительно скорѣе, чѣмъ въ нейтральномъ растворѣ. Объясненія такого дѣйствія кислотъ часто искали въ связываніи образующейся воды, какъ, напримѣръ, при образованіи эировъ. Но такъ какъ тѣ же вещества и въ той же мѣрѣ ускоряютъ обратную реакцію, протекающую съ присоединеніемъ воды, то подобное объясненіе оказывается неосновательнымъ.

Во многихъ случаяхъ аналогично водороднымъ іонамъ дѣйствуютъ іоны гидроксидовъ, которые часто примѣняются въ послѣднее время въ органической химіи для „конденсацій“. Такъ какъ въ этихъ случаяхъ мы имѣемъ дѣло съ состояніемъ равновѣсія, то слѣдуетъ ожидать, что щелочные катализаторы одинаковымъ образомъ должны вліять и на обратный процессъ распаденія соединеній.

На реакціи окисленія и восстановленія производитъ дѣйствіе металлическая платина; такъ же точно, и даже иногда сильнѣе, дѣйствуютъ другіе металлы группы платины. Многія реакціи этого рода ускоряются отъ присутствія іоновъ желѣза, марганца, мѣди и т. д., затѣмъ отъ іоновъ хромовой, ванадіевой, молибденовой и другихъ кислотъ.

Исслѣдованіе этихъ реакцій показало, что два одновременно присутствующихъ катализатора не просто суммируютъ свои дѣйствія: въ изученныхъ до сихъ поръ случаяхъ общее дѣйствіе оказывалось значительно больше, чѣмъ сумма дѣйствій отдѣльныхъ частей. Случаевъ взаимнаго уменьшенія еще не наблюдалось; впрочемъ и свѣдѣнія наши по этому вопросу еще очень скудны.

Аналогичныя реакціи часто испытываютъ очень различную степень каталитическаго вліянія отъ однихъ и тѣхъ же веществъ. Такъ, скорость окисленія іодистаго водорода, т. е. іодныхъ іоновъ, хлорноватой или бромноватой кислотой чрезвычайно увеличивается отъ солей закиси желѣза и солей хромовой кислоты; между тѣмъ эти вещества не оказываютъ замѣтнаго вліянія на соответствующее дѣйствіе іодноватой кислоты ¹⁾.

Явленія отрицательнаго катализа изучены крайне мало. Очень рельефный примѣръ представляетъ окисленіе сѣрниотокислаго натра газообразнымъ кислородомъ. Скорость этой реакціи невѣроятно уменьшается отъ присутствія малѣйшихъ слѣдовъ органическихъ соединеній, въ родѣ спирта, сахара, альдегида и т. д.

Особый классъ очень дѣятельныхъ катализаторовъ образуютъ встрѣчающіеся въ организамахъ ферменты или энзимы. Они обладаютъ общими свойствами бѣлковыхъ веществъ и, подобно послѣднимъ, теряютъ свои специфическія особенности при температурѣ отъ 60 до 100°. По своему дѣйствію они под-

¹⁾ Похоже, что реакціи, сами по себѣ протекающія быстро, являются мало чувствительными по отношенію къ положительнымъ катализаторамъ.

ходятъ къ другимъ катализаторамъ: одни дѣйствуютъ гидролитически и гидросинтетически, другіе способствуютъ специальнымъ реакціямъ окисленія и т. д. Кроме этого они производятъ много своеобразныхъ воздѣйствій на реакціи органическихъ веществъ, какъ, на примѣръ, свертываніе казеина, распаденіе сахара на алкоголь и углекислоту и многія другія, для которыхъ еще не известно неорганическихъ катализаторовъ.

Не подлежитъ никакому сомнѣнію, что законы дѣйствія этихъ веществъ существенно не отличаются отъ законовъ неорганическихъ катализаторовъ; это лучше всего доказывается тѣмъ, что, на примѣръ, ферментъ мальтозы переводитъ этотъ сахаръ въ глюкозу, а концентрированный растворъ послѣдней превращаетъ мальтозу (Hill, 1898).

Каталитическія явленія имѣютъ большое значеніе не только въ научной химіи, но и въ физиологіи и въ технику. Упомянутая здѣсь объ этихъ явленіяхъ, мы не могли при современномъ состояніи нашего знанія представить стройную картину того, что добыто наукой, а лишь констатировали пробѣлы, дополненіе котораго обѣщаетъ важные результаты во всѣхъ отрасляхъ науки.

ГЛАВА ТРЕТЬЯ.

Стехиометрическія соотношенія.

Свойства сродства веществъ находятся въ законѣрныхъ и строгихъ соотношеніяхъ съ ихъ составомъ и строеніемъ. Это положеніе всегда принималось какъ вѣрное. Значительная часть обычной химической систематики основывается на существованіи большихъ различій въ свойствахъ сродства, для распознаванія которыхъ количественныхъ измѣреній не требуются. Позднѣйшимъ изслѣдованіямъ предстоитъ пополнить намѣченные обобщенія многими точными числовыми опредѣленіями.

Эта вторая стадія развитія мало подвинулась впередъ, и существующій матеріалъ ждетъ еще многосторонней и систематической обработки и группировки. Послѣдующія страницы тоже не представляютъ попытки привести подобную систематику. Эта заключительная глава содержитъ въ себѣ скорѣе указанія на то, что можно и должно сдѣлать въ этомъ направленіи, чѣмъ результаты законченныхъ изслѣдованій.

Вслѣдствіе того, что іоны скорѣе и легче всѣхъ другихъ веществъ даютъ возможность наблюдать химическія реакціи, и въ историческомъ развитіи вопросы о сродствѣ сначала были связаны съ этими явленіями. Въ таблицахъ сродства, составленныхъ въ XVIII вѣкѣ, заключались только реакціи солей, и когда въ послѣдней четверти XIX столѣтія начала развиваться изобрѣтательная сторона ученія о сродствѣ, то влѣтъ-таки прежде всего была разработана вопросъ объ образованіи солей.

Во второй половинѣ XIX столѣтія кромѣ области электролитовъ научное изслѣдованіе коснулось также области неэлектролитовъ. Попытки распространить на этотъ новый классъ соединеній воззрѣнія, добытыя при изученіи первыхъ и воплотившіяся въ электрохимической системѣ Берцеліуса, не имѣли успѣха. Это повело къ ошибочному взгляду, что воззрѣнія Берцеліуса совершенно ложны, а потому, не имѣя возможности примѣнить бинарную формулу къ спиртамъ и углеводородамъ какъ къ солямъ, стали и солямъ придавать унитарную формулу, какъ углеводородамъ. Только въ настоящее время выяснилось, что это была такая же ошибка, какъ и распространеніе электрохимическаго дуализма на органическія соединенія.

При изложеніи этой главы придется такимъ образомъ отдѣлить химію іоновъ отъ химіи неіоновъ: оба эти отдѣла сильно разнятся другъ отъ друга. Эта разница до нѣкоторой степени совпадаетъ съ традиціоннымъ раздѣленіемъ

химии на органическую и неорганическую; но такъ какъ это совпаденіе только частичное, то было бы ошибкой принять неорганическую химию за химию іоновъ. На самомъ дѣлѣ: въ неорганической химіи есть много реакцій, которыхъ нельзя разсматривать съ точки зрѣнія іоновъ, въ органической же химіи есть множество веществъ въ формѣ іоновъ, и нѣкоторые важныя стехіометрическія свойства іоновъ были даже открыты и наслѣдованы на органическомъ матеріалѣ.

Исторія этого вопроса начинается съ установленія рядовъ сродства, т.е. опредѣленія той послѣдовательности, въ которой вещества вытѣсняють другъ друга изъ аналогичныхъ соединений. Уже Сталь придалъ эту форму данному вопросу; эта форма была принята Жоффруа и въ послѣдней четверти XVIII столѣтія приняла окончательный видъ въ работахъ Т. Вергмана. Сперва эти таблицы сродства должны были представлять лишь рядовую послѣдовательность величины сродства заключающихся въ нихъ веществъ, а потомъ выражать и количественно эту величину. Но вольдствіе неудовлетворительности гипотезы, лежавшей въ ихъ основѣ, таблицы эти были такъ же быстро оставлены, какъ и приняты.

Въ основѣ ихъ былъ взглядъ на сродство какъ на родъ механической силы. Вольшая сила „преодолываетъ“ меньшую, и тѣло, получившее толчокъ, двигается въ направленіи большей силы. Такъ же точно химическія реакціи должны идти исключительно въ сторону большаго сродства. Именно это положеніе оспаривалъ въ началѣ XIX вѣка Вертоле. Хотя ему не удалось высказанные имъ взгляды на наступленіе состоянія химическаго равновѣсія представить въ формѣ, удобной для дальнѣйшей разработки этихъ взглядовъ, но все-таки съ появленіемъ его работъ исчезаютъ и таблицы сродства.

Съ открытіемъ стехіометрическихъ законовъ въ началѣ XIX столѣтія и съ наступленіемъ вскорѣ послѣ этого развитія органической химіи вопросъ о законахъ химическаго сродства совершенно отступаетъ на задній планъ. Реакціи соединеній углерода въ такой малой степени являются результатомъ большей или меньшей силы сродства и такъ сильно зависятъ отъ „расположенія атомовъ“, что Дюма въ своихъ первыхъ опытахъ развитія теоріи типовъ приписывалъ только расположенію атомовъ вліяніе на реакціи. Вскорѣ выяснилась ошибка такого радикальнаго воззрѣнія, но все-таки остался взглядъ, что вопросы сродства въ тѣсномъ смыслѣ едва ли могутъ возникнуть въ органической химіи. Этотъ взглядъ существовалъ много лѣтъ даже послѣ того, когда Вертоле и Пеанъ де Сенъ Жилль, изучая образованіе эировъ изъ кислотъ и алкогелей (1862), реакцію, относящуюся чисто къ органической химіи, выяснили опытнымъ путемъ частичный и условный ходъ этой реакціи во времени. Такъ продолжалось до тѣхъ поръ, пока Гульдбергъ и Вааге (1867) не стали вновь развивать теорію Вертоле и тѣмъ дали основу систематическому ученію о сродствѣ.

Первый, кто пошелъ по этому направленію, былъ I. Томсенъ (1868). Цѣлью его термодимическихъ измѣреній было изученіе сродства между кислотами и основаніями. Кромѣ доказательства правильности закона дѣйствія массъ важнымъ результатомъ его работы было открытіе, что величины сродства кислотъ, опредѣленныя изъ равновѣсій, оказываются совершенно независимыми отъ ихъ теплоты нейтрализаціи. Этимъ окончательно было устранено ошибочное положеніе, будто объ величины пропорціональны одна другой.

Къ изслѣдованіямъ Томсена примыкають работы Оствальда (съ 1877). Эти работы показали, что самыя разнообразныя реакціи кислотъ пропорціональны другъ-другу, такъ что для этихъ веществъ, а затѣмъ вскорѣ и для основаній, удалось установить удѣльные коэффициенты сродства, измѣняющіеся только съ концентраціей и температурой, но совершенно независимые отъ природы реакціи.

Теорія свободныхъ іоновъ Арреніуса доказала, что эти удѣльные коэффициенты зависятъ отъ концентраціи присутствующихъ свободныхъ іоновъ водо-

рода или гидроксила, и явления равновѣсія электролитовъ свелись къ коэффициентамъ диссоціаціи участвующихъ въ реакціи веществъ (стр. 304).

Такимъ образомъ вопросъ сродства для гомогеннаго равновѣсія электролитовъ разрѣшается въ главныхъ чертахъ, если извѣстны эти коэффициенты. Въ этомъ отношеніи изслѣдована главнымъ образомъ область водныхъ растворовъ; растворы въ другихъ растворителяхъ представляютъ пока много трудностей.

Какъ сказано на стр. 304, коэффициентъ диссоціаціи k получается изъ формулы $\frac{a^2}{(1-a)v} = k$, гдѣ a есть диссоціированная часть вещества, а v —объемъ.

Въ формулѣ есть только одна константа k , опредѣляющаяся природою вещества; эта константа и есть искомая мѣра химическаго сродства.

Чтобы понять значеніе этой константы, вообразимъ себѣ вещество диссоціированнымъ наполовину. Если, согласно съ этимъ, мы предположимъ $a = 0,5$, то

$$\frac{1}{2} = kv; \quad 2k = \frac{1}{v}.$$

Такимъ образомъ $2k$ —величинѣ, обратной объему, или равно концентраціи, при которой электролитъ диссоціированъ наполовину.

Самымъ простымъ и точнымъ средствомъ для опредѣленія константы k является измѣреніе электропроводности. Уже было указано (стр. 293), что степень диссоціаціи a выражается отношеніемъ между соотвѣтственной молекулярной электропроводностью μ и ея предѣльной величиной μ_{∞} при безконечномъ разведеніи.

Стехиометрическія соотношенія константъ k явнѣ всего выступаютъ въ органическихъ кислотахъ (Ostwald, 1889). Мы здѣсь разберемъ нѣсколько типическихъ случаевъ. При этомъ вмѣсто получающейся изъ формулы $\frac{a^2}{(1-a)v} = k$ константы k , неудобной по своей малой величинѣ, мы возьмемъ въ сто разъ большую величину $K = 100 k$. Всѣ числа опредѣлены при 25° путемъ измѣренія электропроводности.

Для жирныхъ кислотъ найдены слѣдующія константы:

		K
Муравьиная кислота	HCO^2H	0.0214
Уксусная "	$\text{CH}^3\text{CO}^2\text{H}$	0.00180
Пропионовая "	$\text{C}^2\text{H}^5\text{CO}^2\text{H}$	0.00134
Масляная "	$\text{C}^3\text{H}^7\text{CO}^2\text{H}$	0.00149
Изомасляная "	$\text{C}^3\text{H}^7\text{CO}^2\text{H}$	0.00144
Изовалериановая "	$\text{C}^4\text{H}^9\text{CO}^2\text{H}$	0.00161
Капроновая "	$\text{C}^5\text{H}^{11}\text{CO}^2\text{H}$	0.00145

Величины для трехъ первыхъ членовъ жирнаго ряда постепенно убываютъ; такимъ образомъ замѣненіе водорода группою CH_3 понижаетъ способность кислотъ къ реакціи. Начиная съ третьяго члена, величины незначительно и неравномѣрно колеблются въ ту и другую сторону. Замѣненія метиломъ водорода, далеко стоящаго отъ карбоксила, не оказываютъ на него замѣтнаго вліянія, и здѣсь приходится считаться съ другими воедѣйствіями, ускользающими пока отъ нашего пониманія.

Слѣдуетъ замѣтить, что величины константъ для изомерныхъ кислотъ, масляной и изомасляной, приблизительно равны между собою. Такой случай встрѣчается не часто, потому что изомерныя соединенія имѣютъ въ большинствѣ случаевъ очень различныя константы.

Отъ замѣненія водорода въ уксусной кислотѣ хлоромъ константы значительно увеличиваются.

Уксусная кислота	0.00180
Монохлороуксусная кислота	0.155
Дихлороуксусная кислота	5.14
Трихлороуксусная кислота	121.

Тутъ можно задать себѣ вопросъ, какого рода вліяніе на карбоксиль, а слѣдовательно и на константу, производить измѣненіе въ связанной съ карбоксилемъ группѣ и притомъ увеличивается ли константа при одинаковыхъ измѣненіяхъ на одинаковыя величины или въ одинаковомъ отношеніи. Если взглянуть на вышеприведенныя цифры, то ясно, что возможно только послѣднее. Въ самомъ дѣлѣ, разности между послѣдовательными числами равны 0,153, 4,99 и 116, а отношенія между ними 36, 33,2 и 23,5. Что послѣднія числа не равны между собою, можно объяснить тѣмъ, что три разсматриваемыхъ измѣненія не одинаковы; въ первомъ случаѣ хлоръ входитъ въ соединеніе, въ которомъ нѣтъ хлора, между тѣмъ какъ во второмъ случаѣ замѣненіе происходитъ въ группѣ OH и въ третьемъ случаѣ въ группѣ OH . Такимъ образомъ эти три измѣненія дѣйствительно не равны, а только похожи, и соответственно съ этимъ три числа, выражающихъ отношенія, тоже не равны, а только одинаковаго порядка.

Вліяніе замѣщающаго хлора на кислотныя свойства уксусной кислоты очень велико: такимъ образомъ хлору слѣдуетъ приписать значительную „способность увеличивать кислотныя свойства“. Какимъ образомъ происходитъ подобное воедѣйствіе, въ настоящее время трудно объяснить даже путемъ гипотезъ. Берцелиусъ принималъ, что атомы хлора заряжены довольно большимъ избыткомъ отрицательнаго электричества и поэтому они сильно притягиваютъ тѣла съ положительнымъ зарядомъ, напримѣръ, металлы. Эта гипотеза не согласуется съ нашими современными понятіями объ электрическихъ явленіяхъ несмотря на это все еще принято обозначать элементы какъ положительные или отрицательные смотря по тому, образуютъ ли они по преимуществу основныя или кислотныя соединенія.

Если взять вмѣсто хлора другіе электроотрицательные замѣстители, то дѣйствіе уксусной кислоты также усиливается.

Монобромууксусная кислота	CH^2BrCO^2H	0,138
Ціаноуксусная кислота	$CH^2(CN)CO^2H$	0,370
Роданоуксусная кислота	$CH^2(SCN)CO^2H$	0,265
Карбаминтіогликолевая кислота . . .	$CH^2(SCONH^2)CO^2H$	0.0246
Тіогликолевая кислота	$CH^2(SH)CO^2H$	0.0225
Гликолевая кислота	$CH^2(OH)CO^2H$	0.0152

Константа монобромууксусной кислоты 0,138 мало отличается отъ константы монохлороуксусной кислоты 0,155, точно такъ же какъ хлористый водородъ близокъ съ бромистымъ водородомъ. Наоборотъ, константа ціаноуксусной кислоты оказывается значительно больше; слѣдовательно, ціанъ есть „болѣе отрицательный элементъ“, чѣмъ хлоръ и бромъ. Несмотря на это ціанистый водородъ представляетъ такую слабую кислоту, что едва ли даже заслуживаетъ этого имени. Это приводитъ къ заключенію, что ціанистоводородную кислоту нельзя сравнивать съ галондоводородными кислотами, а слѣдуетъ представить ее, по всей вѣроятности, какъ имидосоединеніе.

Введеніе родана тоже обуславливаетъ большее дѣйствіе, чѣмъ введеніе хлора, только константа его ниже константы ціаноуксусной кислоты. Но роданистый водородъ представляетъ настоящую водородную кислоту, по крѣпости вполне сравнимую съ соляной.

Интересно отмѣтить несомненное ослабленіе, которое претерпѣваетъ эта кислота, присоединяя элементы воды и переходя въ карбаминтіогликолевую кислоту, т.-е. въ уксусную, въ которой одинъ атомъ водорода замѣщенъ остаткомъ тіокарбаминной кислоты.

Константа уменьшается при этомъ меньше чѣмъ до одной десятой своей величины. Весьма вероятно, что причину этого слѣдуетъ искать въ проявленіи „положительныхъ“ свойствъ образующейся амидной группы NH^2 .

Замѣщеніе водорода уксусной кислоты гидроксилью тоже вызываетъ усиленіе кислоты. Константа гликолевой кислоты почти въ 8 разъ больше константы уксусной. Сѣрководородный остатокъ, SH , становясь на то же мѣсто, еще болѣе усиливаетъ дѣйствіе; такъ и сѣрководородъ представляетъ болѣе сильную кислоту, чѣмъ вода.

Если ввести въ уксусную кислоту еще одинъ гидроксиль, получается гліоксалева кислота.

Гліоксалева кислота $CH(OH)^2COOH$ 0.0474.

Отношеніе между уксусной и гликолевой кислотами равняется 1:8, а между гликолевой и гліоксалевою 1:3. Такимъ образомъ второе замѣщеніе гидроксилью вызвало меньшее дѣйствіе, чѣмъ первое. Результатъ вполне аналогиченъ съ тѣмъ, который полученъ былъ при хлорозамѣщенныхъ уксусныхъ кислотахъ. Тамъ оба отношенія равняются 1:86 и 1:33; значитъ они находятся въ томъ же отношеніи другъ къ другу, какъ и отношенія оксиуксусныхъ кислотъ.

Съ тиогликолевой кислотой можно сравнить тиоуксусную. Ея константа:

Тиоуксусная кислота CH^2COSH 0.0469.

Тиогликолевая кислота дала 0,0225, значитъ для тиоуксусной получилось вдвое большее число. Причина этого заключается въ томъ, что въ тиоуксусной кислотѣ вошедшій „отрицательный“ атомъ сѣры и кислотный водородъ оказываются въ самомъ близкомъ соосѣдствѣ, отчего дѣйствіе сѣры проявляется въ болѣе значительной степени.

Оксипропионовыя кислоты обнаруживаютъ тѣ же соотношенія, что и оксиуксусныя. Ихъ двѣ съ различнымъ положеніемъ гидроксила. Константы ихъ:

Пропионовая кислота	$CH^2CH^2CO^2H$	0.00134
Молочная кислота	$CH^2CH(OH)CO^2H$	0.0138
β -Оксипропионовая	$CH^2OH.CH^2CO^2H$	0.00311

Гидроксиль, находясь въ α -положеніи, увеличиваетъ константу пропионовой кислоты въ десять разъ, тогда какъ тотъ же замѣститель въ β -положеніи увеличиваетъ только въ 2,3 раза. Это служитъ нагляднымъ подтвержденіемъ общаго положенія, что дѣйствія отдѣльныхъ элементовъ на сродство зависятъ не только отъ ихъ природы, но въ значительной мѣрѣ и отъ ихъ „положенія“ или стренія.

Если въ молочную кислоту ввести β -гидроксиль, то получится глицериновая кислота.

Глицериновая кислота $CH^2OH.CHOH.CO^2H$ 0.0228.

Отношеніе константы этой кислоты и молочной = 1,7, между тѣмъ отношеніе между пропионовой и β -оксипропионовой = 2,3. Измѣненіе въ обоихъ случаяхъ выражено въ величинахъ одного и того же порядка, но представляетъ меньшую величину въ томъ случаѣ, когда уже есть одинъ замѣститель. То же самое соотношеніе наблюдали мы при хлоруксусныхъ и оксиуксусныхъ кислотахъ.

Такое же вліяніе положенія замѣстителя наблюдается на леулиновой кислотѣ.

Леулиновая кислота $CH^2COCH^2CH^2COOH$ 0.00255.

Если не обращать вниманія на положеніе группы CO , то эта кислота будетъ находиться въ такомъ же отношеніи къ валеріановой, какъ гліоксалева къ уксусной. Но при этомъ она сильнѣе валеріановой только въ 1,5 разъ, тогда какъ уксусная, переходя въ гліоксалевою, увеличиваетъ константу въ отношеніи 1:26. Такую огромную разницу слѣдуетъ приписать исключительно отдален-

ному положенію кислороднаго атома (или эквивалентныхъ ему двухъ группъ *OH*) въ левулинновой кислотѣ.

Другіе примѣры вліянія положенія представляютъ слѣдующія вещества:

β -Иодопріоновая кислота	$OH^2CH^2CO^2H$	0.0090
Трихлоромолочная кислота	$CCl^3CHON.CO^2H$	0.465
Трихлоромасляная кислота	$CH^2CHClCO^2H$	10
Мононитрокапроновая кислот.	$CH^2.CC(NO^2)C.(CH^2)^2.CO^2H$	0.0128
Динитрокапроновая кислота	$CH^2C.(NO^2)C^2(OH)^2.CO^2H$	0.0694

Константа α -іодопріоновой кислоты неизвѣстна, но съ явковой увѣренностью можно считать ее приблизительно равной 0.12. Константа β -іодопріоновой кислоты въ 13 разъ меньше. Большое вліяніе положенія тѣмъ ярче выражается, чѣмъ сильнѣе дѣйствіе самого замѣстителя.

Еще болѣе значительная разица обнаруживается при трихлоромолочной кислотѣ. Константа молочной кислоты = 0,0138; три атома хлора увеличиваютъ ее почти въ 34 раза, а при переходѣ уксусной въ трихлоруксусную константа съ 0,0018 доходитъ до 121, увеличиваясь въ отношеніи 1:67000. Отношеніе это по крайней мѣрѣ въ 2.000 разъ больше предыдущаго.

Мононитрокапроновая кислота съ константой въ 0.0128 проводить въ 8,5 разъ лучше, чѣмъ сама капроновая кислота. Такимъ образомъ это не можетъ быть α -соединеніе, потому что нитрогруппа обладаетъ болѣе сильными „отрицательными“ свойствами, чѣмъ хлоръ, хлоръ же въ α -положеніи увеличиваетъ константу почти въ 80 разъ. Если же принять, что это β -соединеніе, то выше приведенное число вполне соответствуетъ этому предположенію, дѣлаемому и на основаніи химическихъ соотношеній этого вещества. Вторая нитрогруппа увеличиваетъ константу въ 5,6 разъ сравнительно съ мононитросоединеніемъ. Факторъ для второй нитрогруппы меньше, чѣмъ для первой, что вполне соответствуетъ тому, что мы встрѣчали раньше.

На производныхъ бензойной кислоты можно еще болѣе разносторонне прослѣдить вліяніе положенія замѣстителя, чѣмъ на производныхъ жирнаго ряда.

Наблюдались слѣдующія константы:

Бензойная кислота	$C^6H^5CO^2H$	0.0060
<i>o</i> -Оксибензойная кислота	$C^6H^4(OH)CO^2H$	0. 102
<i>m</i> -Оксибензойная кислота	$C^6H^4(OH)CO^2H$	0.0087
<i>p</i> -Оксибензойная кислота	$C^6H^4(OH)CO^2H$	0.00286

Сама бензойная кислота сильнѣе вышнихъ жирныхъ кислотъ, вмѣстѣ съ тѣмъ и уксусной. Точно такъ же фениль отрицательнѣе метила, потому что фениловый алкоголь или феноль носятъ характеръ слабой кислоты, чего нѣтъ у метиловаго спирта. При вступленіи своемъ гидроксилъ производитъ очень разнообразныя дѣйствія, смотря по тому, будетъ ли онъ въ орто - мета - или пара-положеніи. Въ *o*-положеніи онъ производитъ наибольшее вліяніе; константа увеличивается въ 17 разъ, въ *m*-положеніи константа увеличивается всего въ 1.4 раза, а въ *p*-положеніи гидроксилъ даже ослабляетъ кислоту, уменьшая константу больше чѣмъ наполовину.

Изъ того вліянія, которое производитъ гидроксилъ на каждомъ изъ трехъ мѣстъ бензольнаго ядра, можно вывести съ достаточной точностью константы для остальныхъ бензойныхъ кислотъ, замѣщенныхъ многими гидроксильными. Измѣренія дали помѣщенные ниже цифры, причемъ слѣдуетъ замѣтить, что положеніе гидроксила считается отъ карбоксила, обозначеннаго 1.

Оксисалициловая	$C^6H^3(OH)^2CO^2H(2,3)$	0.114
Оксисалициловая	$C^6H^3(OH)^2CO^2H(2,5)$	0.108
α -Резорциловая	$C^6H^3(OH)^2CO^2H(2,6)$	5,0
β -Резорциловая	$C^6H^3(OH)^2CO^2H(2,4)$	0,052
Протокатеховая	$C^6H^3(OH)^2CO^2H(3,4)$	0,0033

Симм. диоксибензойная	$C^6H^2(OH)^2CO^2H(3,5)$	0,0091
Галловая	$C^6H^2(OH)^3CO^2H(3,4,5)$	0,0040
Пирогаллокарбоновая	$C^6H^2(OH)^4CO^2H(2,3,4)$	0,055
Флороглюцилкарбоновая	$C^6H^2(OH)^5CO^2H(2,4,6)$	2,2

Изъ произведенныхъ до сихъ поръ опытовъ оказывается, что одновременное дѣйствіе нѣсколькихъ замѣстителей выражается въ томъ, что каждый изъ нихъ прибавляетъ къ константѣ кислоты свой факторъ, зависящій отъ природы и положенія замѣстителя. Факторъ этотъ находится въ нѣкоторой зависимости отъ того, что уже было въ молекулѣ: пока отмѣчалось постоянное отклоненіе въ томъ смыслѣ, что вновь вступающій замѣститель дѣйствовалъ нѣсколько слабѣе перваго.

На этомъ основаніи мы должны ожидать, что оксисалициловая кислота (2,3) должна быть немного сильнѣе салициловой, потому что вступившій *m*-гидроксилъ нѣсколько повышаетъ константу (стр. 396). Константа салициловой кислоты 0,102, оксисалициловой 0,114. Предположеніе такимъ образомъ подтверждается.

И въ другой оксисалициловой кислотѣ (2,5), вступившій гидроксилъ занимаетъ *m*-положеніе. Значитъ въ обоихъ веществахъ гидроксилы находятся въ одинаковомъ разстояніи отъ карбоксила; несмотря на это эти вещества нѣсколько отличаются другъ отъ друга. Такъ, кислота (2,5), какъ и слѣдовало ожидать, нѣсколько сильнѣе салициловой кислоты, но не въ такой степени, какъ кислота (2,3). Это показываетъ, что дѣйствія отдѣльныхъ замѣстителей хоть и незначительны, но всегда въ замѣтной степени зависятъ другъ отъ друга.

Если написать обѣ кислоты по обычной шестиугольной схемѣ бензольнаго ядра, то окажется, что положеніе (2,3) благоприятнѣе для взаимодѣйствія, чѣмъ положеніе (2,5); это подтверждается и на опытѣ.

β-резорциловая кислота (2,4) получается изъ салициловой при вступленіи гидроксила въ *p*-положеніе; поэтому она должна быть слабѣе почти наполовину. И въ самомъ дѣлѣ ея константа 0,052 вдвое менѣе константы салициловой кислоты 0,102.

Въ *α*-резорциловой кислотѣ находятся два гидроксила въ ортоположеніи. Первый *o*-гидроксилъ увеличиваетъ константу бензойной кислоты въ 17 разъ, второй, какъ видно изъ приведенныхъ чиселъ, въ 49 разъ. Тутъ оказывается противорѣчіе съ только-что изложеннымъ (стр. 398) правиломъ, по которому второй изъ двухъ равныхъ замѣстителей дѣйствуетъ слабѣе, чѣмъ первый. Впрочемъ это новое явленіе не остается единичнымъ, что видно изъ слѣдующаго примѣра:

Галловая кислота	$C^6H^2(OH)^3CO^2H$	0,0040
Монобромгалловая	$C^6HBr(OH)^3CO^2H$	0,059
Дибромгалловая	$C_6Br_2(OH)^3CO^2H$	1,21

Такъ какъ три гидроксила занимаютъ положенія (3,4,5), то оба атома брома въ бромозамѣщенныхъ галловыхъ кислотахъ находятся въ ортоположеніи. Первый атомъ брома повышаетъ константу въ 15 разъ, второй—болѣе чѣмъ въ 20 разъ. Такимъ образомъ и въ этомъ случаѣ второй замѣститель дѣйствуетъ сильнѣе перваго. Отсюда слѣдуетъ, что ортоположеніе въ бензольномъ ядрѣ производитъ совершенно иное дѣйствіе, чѣмъ *α*-положеніе въ открытой цѣпи. Эти особенныя отношенія довольно наглядно можно бы объяснить пространственнымъ расположеніемъ, но пока это объясненіе придется опустить.

Протокатеховая кислота съ однимъ гидроксиломъ въ метаположеніи, другимъ въ параположеніи должна изъ-за послѣдняго быть почти наполовину слабѣе *m*-оксибензойной кислоты. Это предположеніе тоже подтверждается.

Симметричная диоксибензойная кислота заключаетъ въ себѣ два гидроксила въ метаположеніи, поэтому ея константа 0,0091 нѣсколько превышаетъ

константу *m*-оксисбензойной кислоты. Такимъ образомъ всѣ бензойныя кислоты съ двумя гидроксильными подчиняются закону, по которому константы ородства многозамѣщенныхъ кислотъ представляютъ приблизительно произведенія факторовъ, присущихъ отдѣльнымъ замѣстителямъ.

Константы, полученные наблюдениемъ для извѣстныхъ до сихъ поръ триоксисбензойныхъ кислотъ, тоже можно вычислить заранее съ большой точностью. Такъ, галловая кислота есть *p*-оксипроизводное симметрической диоксисбензойной кислоты; ея константа должна быть наполовину меньше константы этой послѣдней. И въ самомъ дѣлѣ числовыя ихъ величины суть 0,0091 и 0,0040. Пирогаллокарбоновая кислота есть *p*-оксисоединеніе оксисалициловой кислоты; ихъ константы 0,055 и 0,114 тоже находятся въ предполагаемомъ отношеніи 1:2. Наконецъ, флороглюцинкарбоновая кислота есть *p*-оксисоединенія β -резорциловой кислоты. Какъ и слѣдовало ожидать, константы ихъ равняются 2,2 и 5,0. Всѣ эти соотношенія такъ точно выполняются, что можно заранее опредѣлить константы еще неизвѣстныхъ триоксисбензойныхъ кислотъ; когда эти кислоты будутъ получены, достаточно будетъ намѣрить ихъ электропроводность, чтобы рѣшить вопросъ объ ихъ строеніи.

Другіе замѣстители въ бензойной кислотѣ относятся такъ же, какъ и гидроксиль.

<i>o</i> -Хлорбензойная к.	$C^6H^4ClCO^2H$	0.182
<i>m</i> -Хлорбензойная к.	$C^6H^4ClCO^2H$	0.0155
<i>p</i> -Хлорбензойная к.	$C^6H^4ClCO^2H$	0.0098
<i>o</i> -Бромбензойная к.	$C^6H^4BrCO^2H$	0.145
<i>m</i> -Бромбензойная к.	$C^6H^4BrCO^2H$	0.0187
<i>m</i> -Фторбензойная к.	$C^6H^4FCO^2H$	0.0136
<i>m</i> -Ціанбензойная.	$C^6H^4(CN)CO^2H$	0.0199
<i>o</i> -Нитробензойная.	$C^6H_4(NO_2)COOH$	0.616
<i>m</i> -Нитробензойная.	$C^6H^4(NO_2)CO^2H$	0.0845
<i>p</i> -Нитробензойная.	$C^6H^4(NO_2)CO^2H$	0.0396
<i>o</i> -Нитросалициловая (1.2.3)	$C^6H^3(OH)(NO_2)CO^2H$	1.57
<i>p</i> -Нитросалициловая (1.2.5)	$C^6H^3(OH)(NO_2)CO^2H$	0.89
Бромнитробензойная (1.2.6)	$C^6H^3Br(NO_2)CO^2H$	1.4

Эти числа опять даютъ поводъ сдѣлать нѣсколько замѣчаній. Въ качествѣ замѣстителя въ бензолѣ хлоръ дѣйствуетъ совсѣмъ иначе, чѣмъ гидроксиль. Такъ *o*-хлорбензойная кислота только немногимъ сильнѣе салициловой, тогда какъ *m*- и *p*-хлорбензойныя кислоты значительно превосходятъ составительныя окисоединенія. Во всѣхъ трехъ положеніяхъ хлоръ производитъ усиливающее дѣйствіе. Бромъ дѣйствуетъ аналогично хлору, только въ ортосоединеніяхъ онъ дѣйствуетъ немного сильнѣе, а въ *m*-соединеніяхъ замѣтно слабѣе, чѣмъ хлоръ; *m*-фторбензойная кислота вполне подходитъ къ соответственнымъ соединеніямъ брома. Этотъ результатъ является неожиданнымъ, потому что фтороводородъ представляетъ изъ себя болѣе слабую кислоту, чѣмъ хлороводородъ, Ціанъ же и въ бензолѣ проявляетъ свой сильно отрицательный характеръ, превосходя въ этомъ отношеніи хлоръ. Такъ же, какъ ціаноксусная кислота значительно сильнѣе хлороксусной, такъ и *m*-ціанбензойная сильнѣе соответственнаго хлорнаго соединенія.

Но нитрогруппа по своей способности усиливать кислотныя свойства еще превосходитъ ціанъ. Въ ортосоединеніи константа по сравненію съ константой бензойной кислоты увеличивается болѣе чѣмъ въ сто разъ, въ метакислотѣ—въ 5,7 разъ и въ паракислотѣ—въ 3,6 раза. При этомъ опять происходитъ отклоненіе отъ аналогіи, такъ какъ *p*-нитробензойная кислота оказывается нѣсколько сильнѣе метасоединенія, тогда какъ обыкновенно наблюдалось обратное явленіе. Это показываетъ, что „бензольное ядро“ нельзя разсматривать какъ неизмѣнную систему.

Въ обѣихъ нитросалициловыхъ кислотахъ нитрогруппа находится въ метаположеніи по отношенію къ карбоксилу. Обѣ онѣ значительно сильнѣе самой салициловой кислоты, факторъ же въ обоихъ случаяхъ больше отношенія между бензойной и *m*-нитробензойной кислотой. О подобныхъ явленіяхъ мы уже упоминали выше (стр. 398).

Наконецъ, въ бромнитробензойной кислотѣ нитрогруппа находится въ ортоположеніи, а бромъ—въ метаположеніи. Последнее, если судить по числамъ для бензойной и нитробензойной кислотъ, должно увеличить константу болѣе чѣмъ вдвое. Константа нитробензойной кислоты = 0,82; значить для бромзамѣщенной кислоты ее слѣдуетъ ожидать въ предѣлахъ отъ 1,3 до 1,4; намѣреніе дѣйствительно дало эти цифры.

До сихъ поръ мы разсматривали только такія соединенія, въ которыхъ были замѣстители электроотрицательнаго характера, повышавшіе кислотныя свойства. Въ метилъ мы позвокомились (стр. 393) съ такой атомною группой, которая при извѣстныхъ условіяхъ (напр., при переходѣ муравьиной кислоты въ уксусную) понижаетъ константу. Но это бываетъ далеко не всегда. При замѣщеніи метиломъ гидроксильнаго водорода гликолевой кислоты константа, наоборотъ, увеличивается. Этиль дѣйствуетъ слабѣе метила.

Гликолевая кислота	CN^2OHCO^2H	0,0152
Метилгликовая	$CN^2OCN^2CO^2H$	0,0935
Этилгликолевая	$CN^2OC^2H^2CO^2H$	0,0234

Такъ какъ раньше было упомянуто, что фениль по своей способности увеличивать кислотныя свойства превосходить метиль, то нѣтъ ничего удивительнаго въ томъ, что фенилгликолевая кислота съ константною $K=0,076$ значительно сильнѣе гликолевой кислоты.

Амидогруппа NH^2 замѣтно имѣетъ свойство ослаблять кислотность. Вводя ее въ бензойную кислоту, получимъ слѣдующій рядъ.

Бензойная кислота	$C^6H^5CO^2H$	0,0080
<i>o</i> -Амидобензойная	$C^6H^4NH^2CO^2H$	0,0009 (прибл.)
<i>p</i> -Амидобензойная	$C^6H^4NH^2CO^2H$	0,0010 „
<i>m</i> -Амидобензойная	$C^6H^4NH^2CO^2H$	0,0012 „

Экспериментальныя трудности не позволяютъ точно опредѣлить константы амидобензойныхъ кислотъ; во всякомъ случаѣ онѣ значительно меньше константъ бензойной кислоты.

Введеніе въ амидъ ацетильной группы съ излишкомъ компенсируетъ основныя свойства амида: константы *o*- и *p*-ацетамидобензойной кислоты больше константъ бензойной. Въ *p*-соединеніи слабо отрицательный радикаль уменьшаетъ константу, точно такъ же какъ вступленіе гидроксила (стр. 396).

<i>o</i> -Ацетамидобензойная	$C^6H^4[NHCOCH^3]CO^2H$	0,0236
<i>m</i> -Ацетамидобензойная	$C^6H^4[NHCOCH^3]CO^2H$	0,0085
<i>p</i> -Ацетамидобензойная	$C^6H^4[NHCOCH^3]CO^2H$	0,0052

Константа бензойной $K=0,0080$.

Приведенныхъ примѣровъ достаточно, чтобы показать характеръ результатовъ, полученныхъ измѣреніемъ константъ электролитической диссоціи K ; приводить же полный перечень результатовъ, уже полученныхъ въ этомъ направленіи, здѣсь не мѣсто.

Если же мы обратимся отъ этой специальной области къ вопросамъ болѣе общимъ, то мы должны будемъ оставить почву количественныхъ данныхъ. Можно попытаться обратиться къ элементамъ, сдѣлавъ предметомъ изслѣдованія отношенія ихъ къ образующимся изъ нихъ іонамъ. Отсюда является вопросъ о стремленіи къ образованію іоновъ или, выражаясь нагляднѣе, вопросъ о средствѣ элементарныхъ веществъ къ электричеству. Хотя здѣсь нельзя привести никакихъ цифровыхъ данныхъ, но большія различія между отдѣль-

ными элементами, наблюдаемые здесь, дают возможность систематизировать.

Естественные семейства элементов, данные в периодической системѣ, представляютъ различные степени способности образовывать ионы. Въ то же время атомности образующихся ионовъ зависятъ отъ того ряда, въ которомъ находится элементъ. Разсматривая, напр., на стр. 32 рядъ I, мы видимъ, что все элементы щелочныхъ металловъ образуютъ одноатомные катионы, болѣе постоянные, чѣмъ нейтральные элементы; поэтому важнѣйшей реакціей этихъ элементовъ является переходъ въ состояніе ионовъ или въ состояніе твердыхъ солей, образующихся изъ послѣднихъ. Элементы побочнаго ряда *Cu, Ag, Au* обнаруживаютъ мало сходства съ элементами главнаго ряда, благодаря меньшей тенденціи къ образованію ионовъ, которая въ ряду сильно падаетъ съ возрастаніемъ пайнаго вѣса. Съ этимъ отчасти связана способность образовывать комплексные ионы, проявляющаяся съ уменьшеніемъ тенденціи къ образованію элементарныхъ ионовъ.

Въ ряду II заключаются элементы, образующіе двухатомные катионы. Здесь склонность сильно выражена въ главномъ ряду щелочноземельныхъ металловъ и значительно слабѣе въ побочномъ ряду тяжелыхъ металловъ. У высшаго члена ряда, ртути, проявляется наклонность къ образованію комплексныхъ ионовъ.

Тѣ же соотношенія наблюдаются и въ третьемъ ряду, только склонность къ образованію ионовъ становится слабѣе. Она возрастаетъ съ увеличеніемъ пайнаго вѣса у элементовъ главнаго ряда и убываетъ у элементовъ побочнаго ряда. У высшихъ членовъ проявляется способность образовывать ионы различной атомности.

Та же особенность сильно выражена въ четвертомъ ряду: элементы съ самымъ малымъ атомнымъ вѣсомъ обладаютъ наименьшей тенденціей къ образованію элементарныхъ ионовъ, такъ что низшіе члены ряда совсѣмъ не образуютъ такихъ ионовъ, и только торій, самый высшій членъ, даетъ постоянныя соли. Разница между главнымъ и побочнымъ рядомъ тутъ исчезаетъ; въ послѣднемъ повышеніе пайнаго вѣса благоприятствуетъ образованію ионовъ.

У этихъ элементовъ ясно выражено свойство, встрѣчающееся у первыхъ членовъ предыдущаго ряда: это — способность въ соединеніи съ кислородомъ давать сложные анионы. вмѣстѣ съ этимъ еще болѣе проявляется способность къ образованію ионовъ различной атомности.

У элементовъ пятаго ряда проявляются первые признаки способности къ образованію элементарныхъ анионовъ. Она проявляется въ образованіи солеобразныхъ соединений, въ которыхъ эти элементы представляютъ кислотную часть. Такъ какъ эти соединенія или въ водѣ нерастворимы, или водой разлагаются, то по большей части не представляется случая къ образованію ионовъ въ водномъ растворѣ; но ионы могутъ быть въ расплавленной смѣси; анионы, содержащіе кислородъ, играютъ здѣсь большую роль, тогда какъ образованіе элементарныхъ катионовъ ограничивается высшими членами; тутъ они трехатомны. Въ видѣ особенности впервые появляется здѣсь содержащій кислородъ катионъ типа ванадила, VdO .

Въ шестомъ ряду уже завѣдомо образуются элементарные двухатомные анионы. Образованіе содержащихъ кислородъ анионовъ является типическимъ. Какъ элементарные, такъ и содержащіе кислородъ катионы встрѣчаются у высшихъ членовъ.

Въ седьмомъ ряду заключаются типическіе элементы, образующіе анионы, — галоиды. Исключая перваго, все они образуютъ также и содержащіе кислородъ анионы. У высшаго члена, іода, существуютъ несомнѣнные признаки способности образовывать содержащіе кислородъ катионы.

Наконецъ, элементы группъ жельза и платины выдѣляются какъ своей способностью къ измѣненію атомности, такъ и склонностью къ образованію комплексныхъ ионовъ.

Эту примѣрную систематику іоновъ можно развить еще шире. Въ этомъ направленіи послѣднее время сдѣланы многообѣщающіе шаги (Abegg и Bodländer, 1899).

Обратимся теперь отъ іоновъ къ неэлектролитамъ органической химіи. Мы уже упоминали, что большая часть систематики этой области основана на опредѣленіи свойствъ средства.

Разницы въ строеніи, вродѣ обозначенія кислорода, какъ гидроксильный, кетонный, альдегидный и эфирный, установлены на основаніи наблюденій надъ замѣщеніемъ и равновѣсіемъ. Въ этомъ отношеніи здѣсь попадаются интересныя попытки ввести измѣренія. Таковы обширныя изслѣдованія Меншуткина (1879 и т. д.) надъ образованіемъ эировъ изъ органическихъ кислотъ и алкогелей; въ этихъ изслѣдованіяхъ выведены законы для ограниченной области гомологичныхъ и аналогичныхъ соединений. Такъ, напримѣръ, первичные нормальные спирты этерифицируются съ одинаковою скоростью (за исключеніемъ метиловаго спирта), ненормальные спирты первичные и ненасыщенные спирты медленнѣе, а еще медленнѣе вторичные спирты, которые разнятся также другъ отъ друга. Если на одинъ и тотъ же спиртъ дѣйствовать равными кислотами, то у первичныхъ жирныхъ кислотъ съ повышеніемъ молекулярнаго вѣса обнаруживается паденіе скорости. Вторичныя кислоты дѣйствуютъ гораздо медленнѣе, и медленнѣе всего третичныя.

Можно бы назвать еще много другихъ новѣйшихъ изслѣдованій въ томъ же направленіи, давшихъ интересные результаты, но здѣсь нельзя вдаваться въ подробности.

Въ учебникѣ, посвященномъ общей химіи, не мѣсто излагать подробности подобныхъ отношеній, такъ какъ онѣ, несомнѣнно, относятся къ специальной органической и неорганической химіи. Развитіе нашей науки такъ поедно пошло по этому направленію, что изложеніе этихъ соотношеній только недавно стало попадать въ такіе специальные учебники. Но теперь уже приходится признать, что въ вопросахъ химической систематики соотношеніямъ средства слѣдуетъ удѣлить право голоса. Съ возрастаніемъ этого значенія, которое должно быть приписано открытіямъ, сдѣланнымъ на почвѣ общей химіи, возрастаетъ и разработка этой науки и какъ всегда приноситъ новые плоды. Поэтому мы съ удовольствіемъ можемъ отмѣтить расширеніе области общихъ истинъ. Всего разнообразія дѣйствительныхъ явленій нельзя изобразить во всей полнотѣ, и каждая попытка найти выраженіе этихъ общихъ истинъ въ какомъ-либо отдѣльномъ случаѣ открываетъ за собою безконечной рядъ разнообразныхъ явленій.

Но природа всюду совершенна, и если мы роемся вглубь, то навѣрное приближаемся къ центру.

Алфавитный указатель.

Т.-х. — термодимическія данныя, — п. в. — пайный вѣсъ.

А.

Абсолютная температура 38.
Абсорпція 366.
Абсциссы 36.
Аддитивныя свойства 34.
Адиабатные процессы 67.
Азотистая кислота, т.-х. 199.
Азотистыя соединенія органическія, т.-х. 216.
Азотная кислота, т.-х. 199.
Азотнозатый ангидридъ, равновѣсіе 231, т.-х. 199.
Азотъ, п. в. 16, т.-х. 199.
Активныя кристаллы 126.
Аккумуляторъ 361.
Алкоголь, т.-х. 215.
Аллотропія 134.
Аллотропическая форма и растворимость 246.
Алюминій, п. в. 17, т.-х. 202.
Альдегидъ, т.-х. 215.
Амальгамы, т.-х. 204.
Аммиакъ, т.-х. 199.
Аммоній водородосъержащій, равновѣсіе 261.
Аморонныя вещества 116.
Анализъ, физическіе методы 381.
Аналитическія реакціи 322.
Аналитическая химія и ученіе о равновѣсіи 312.
Аніоны 160, 287, — одноположныя и многоатомныя 296, 297, — вліяніе на напряженіе 340.
Аподъ 339, — реакція у него 330.
Аппараты и методы термодимическіе 192.
Аргонъ, п. в. 17.
Ароматическія соединенія, т.-х. 216.
Асимметрический атомъ углерода 104.
Асимметрический классъ 118.
Атомистическая гипотеза 9, 172.
Атомная реакція 99, 100.
Атомный вѣсъ 9.
Атомные объемы 166, элементовъ 94.
Атомныя соединенія 178.
Атомная теплота 139, 163.

Б.

Барій, п. в. 17, т.-х. 201.
Безразличное равновѣсіе 230.
Бензолъ 174.
Бензолъ, т.-х. 216.
Берилій, п. в. 17.
Бипирамидальный классъ 119.
Бисееноидальный классъ 119.
Бомба калориметрическая 193.
Боръ, п. в. 17, т.-х. 200, — трехокись, т.-х. 200, — хлористый, т.-х. 200.
Бромистый водородъ, т.-х. 197.
Бромистый іодъ, т.-х. 198.
Бромноватая кислота, т.-х. 197.
Бромноватистая кислота, т.-х. 197.
Бромосеребряныя пластинки 377.
Бромъ, п. в. 17, т.-х. 197.

В.

Ванадій, п. в. 17.
Вещество 1, законъ сохранения 2.
Ванная кислота, различныя формы 103.
Висмутъ, п. в. 18, т.-х. 205.
Вода, т.-х. 197, — диссоціація 302, — соединеніе съ сѣрнистымъ ангидридомъ 269, — расщепленіе отъ тепла 71, — сжимаемость 70, — тепло образованія изъ іоновъ 207.
Водородно-плакородный газъ, элементъ 348.
Водородный газъ, элементъ 345.
Водородный іонъ 297.
Водородъ, п. в. 13, т.-х. 197, — перекись 197, — поляризующее дѣйствіе 357.
Воздухъ жидкій 73.
Возстановленіе и окисленіе 344.
Возстановительный газъ, элементъ 349.
Возстановительныя процессы 300.
Возстановительныя и окислительныя средства, рядъ напряженій 355, — теорія 331.
Возстановительныя и окислительныя газъ, элементы 344.
Вольтъ 284.
Вольфрамъ, п. в. 18.

Вращеніе магнитное плоскости поляриза-
ціи 106.
Вращеніе около осей симметріи 118.
Вращеніе плоскости поляризаціи молеку-
лярное 102,—удѣльное 102.
Вторичныя и первичныя реакціи 359.
Второй законъ 86, 90.
Вѣсъ, сохраненіе его 3.
Вывѣтриваніе водныхъ солей 263.
Вытѣсненіе кислотъ нѣкхъ солей 316.

В.

Гадолиній, п. в. 18.
Газовые элементы 344, 346.
Газовые законы 39.
Газовыя изотермы 79,—кинетическая теор-
рія 55,—общія свойства 34,—сжатіе
72,—спектры 367,—тепловые явленія
60.
Газообразная фаза при химическихъ ре-
акціяхъ 235.
Газъ идеальный 39.
Галлій, п. в. 18.
Гальваническій элементъ 283, 324,—разви-
тіе электричества въ немъ 286,—хими-
ческіе процессы въ немъ 330.
Гальванопластика 356.
Гальваностегія 356.
Гелій, п. в. 13.
Гексакайногетраэдрическій классъ 120.
Гексакайнететраэдрическій классъ 120.
Германій, п. в. 18.
Гетерогенная система, реакціи ея 227.
Гидроксаминъ, т.-х. 199.
Гидроксильные іоны 207.
Гидролизъ 319.
Гиперболоа 64.
Гипотезы 80.
Гипотеза атомистическая 52,—молекуляр-
ная 52, 169,—Прута 29.
Глауберова соль, плавленіе ея 268.
Гомеоморфизмъ 133.
Гомологическіе ряды, тепло сгоранія 214.
Грамаъ-молекула 51.
Группы изоморфныя 133.

Д.

Давленіе 165,—вліяніе на степень разложе-
нія 232,—вліяніе на растворимость 249,—
вліяніе на полиморфныя превращенія
135,—единица 38,—критическое 80,—от-
ношеніе газовъ 39.
Двойная связь у углерода 100.
Двойныя соли 313,—равновѣсіе 277.
Джауль 64, 190.
Дигексагонально-бипирамидальный классъ
119.
Дигексагонально-пирамидальный классъ 119.
Динамъ, п. в. 18.
Динамика химическая 218.
Дисперсія, формула 99.
Диссоціація воды 302, 348,—константа
304,—солей въ растворахъ 160,—упру-
гость 262, 263,—электролитическая 293.
Двухтреугольно-бипирамидальный классъ
119.
Двухтреугольно-пирамидальный классъ
119.
Дитионовая кислота, т.-х. 198.

Дитригонально-бипирамидальный классъ
119.
Дитригонально-пирамидальный классъ 119.
Дитригонально-свѣлоэдрическій классъ
119.
Диффузія 143,—газовъ 59,—константа
144,—электролитовъ 146.
Диаксаидодекаэдрическій классъ 119.
Диалъзъ 146.
Диосмось 146.
Длина волвъ 364,—разныхъ лучей свѣта
97.
Длина пути средня 59.
Доли молекулярная 241.
Доматическій классъ 119.
Дѣйствующая масса 241,—опредѣленіе ея
въ концентрированныхъ растворахъ 260.
Дѣйствіе массы, законъ 220.
Дѣйствіе приспособленія 387.

Е.

Емкость 185.
Естественныя семейства 31.

Ж.

Желъзо, п. в. 18, т.-х. 203.
Жидкія фазы при химическ. равновѣсіи 295.
Жидкія вещества, ихъ объемныя отноше-
нія 93.
Жидкости, общія свойства 70,—однородныя,
ихъ молекулярныя вѣса 111,—расшире-
ніе отъ тепла 70.
Жирныя кислоты 215.

З.

Запасъ азота, т.-х. 199.
Законъ дѣйствія массы 220,—октавъ 30,—
постоянныхъ суммъ тепла 188,—равне-
денія 303,—распределенія 265,—фазъ 73,
228, 231, 243.
Замѣстители электроположительные 399,—
электроотрицательные 394.
Замѣщеніе 175.
Затвердѣваніе 128.
Золото, п. в. 19, т.-х. 205.

И.

Идеальное состояніе гальваническаго эле-
мента 329.
Излученіе чернаго тѣла 365,—электромаг-
нитное 370.
Извлеченіе средствъ объемно-химическое
383,—термохимическое 382.
Извѣстительныя снаряды, теорія ихъ 185.
Изоидричные растворы 310.
Изомерія 174,—іоновъ 299.
Изоморфизмъ 132, 163.
Изоморфныя группы 133,—смѣси 313.
Изотермы газовъ 80,—равновѣсія 232.
Изотропные кристаллы 120, 125.
Инверсія сахара 222.
Индивидуумъ химическій 1, 281.
Индій, п. в. 19.
Индикаторъ 320.
Индукція 2,—фотохимическая 374.
Ирландій, п. в. 19.
Испареніе 71.
Использованіе энергіи 147.

Иттербий, п. в. 19.
Иттрий, п. в. 19.

И.

Иодистый водород, т.-х. 197, — химическое равновесие 256.
Иодная кислота, т.-х. 198.
Иодоватая кислота, т.-х. 198.
Иодъ, л. в. 19, т.-х. 197, — плотность пара 55.
Ионы 160, 287, — измерен ихъ 299, обнаруженіе ихъ 386, — потеря заряда 358, — процессы между ними 228, — реакціи ихъ 330, — склонность къ образованію 400, — скорость передвиженія 291, 298, — свойства 294, — составъ 296, — теплоты образованія 211, термохимія ихъ 206, — электропроводность какъ групповой реактивъ на нихъ 386.

К.

Кадмій, п. в. 19, т.-х. 203.
Калій, п. в. 16, 20, т.-х. 201.
Калориметръ 192.
Калориметрическая бомба 153.
Калоріи 189, — ея работоспособность 64, — въ абсолютныхъ единицахъ 64.
Кальцій, п. в. 20, т.-х. 202.
Карбамлиновислый аммоній, равновесіе 262.
Карно круговой процессъ 90.
Катализаторы 228, 387.
Катализъ 386, 389.
Катионы 160, 287, — одноатомные 296, — двухатомные 296, — трехатомные 296.
Катодеъ 339, — реакціи на немъ 330.
Кладдиуль 190.
Клетчатка химическая 219.
Кинетическая теорія газовъ 55.
Кислородный электродъ 345.
Кислородо-водородный гальван. элементъ 349.
Кислородъ, т.-х. 197.
Кислоты, теплота диссоціаціи 209.
Кобальтъ, п. в. 20, т.-х. 203.
Количество вещества 186, — тепла 61, — электричества 283.
Коллигативныя свойства 53, 170, 171, — жидкостей 171.
Коллоидный процессъ 376.
Коллоиды 145, 255.
Комплексныя соединенія 323, — гальв. элементы съ ними 342.
Компоненты 230, — общіе 240.
Ковендіа 147.
Конденсація 390.
Конденсированное равновесіе 267.
Конденсированные типы 176.
Константы диссоціаціи кислоты 393, — преломленія свѣта 97, — равновесія измѣненіе съ температурой 258, — рефракціи 97, — лучепреломленія газовъ 101.
Конститутивныя свойства 77.
Конструкция 77, 170.
Концентрація, единица ея 221, 222.
Концентраціонные гальв. элементы 334, — съ переносомъ ионовъ 335.
Координаты 36.

Космоинтеалты излученія 366. — лучеспусканія 366, — поглощенія 237, 366, — преломленія 97, — распределенія 279, — расширения газовъ 35, — рефракціи 97, — скоростей 227, — удѣльные средства 392, — уирустости газовъ 38. — эмиссія 366.
Крахмалъ гидролизъ 388.
Кремій, п. в. 20, т.-х. 200.
Криптовъ, п. в. 21.
Кристаллическія вещества 116.
Кристаллическая структура, теорія ея 121.
Кристаллическія свѣта 133.
Кристаллоиды 145.
Кристаллы 117, — ватропные 120, — одноосные 120, — оптически двятельные 126, — трехосные 120, — виды ихъ 118, — энантиомерные 127.
Критическая концентрація 244.
Критическія постоянныя некоторыхъ веществъ 82.
Критическая точка 80, 85, — растворимости 244.
Критическія явления 78.
Криогидратная точка 250.
Круговой процессъ Карно 90, — обратимый 88.
Ксенонъ, п. в. 21.
Кузоль 284.

Л.

Лантанъ, п. в. 21.
Ледъ, вліяніе давленія на точку плавленія 129, — уирустость пара 131.
Левій парціального давленія 241, — растворимости 247.
Литій, п. в. 16, 21, т.-х. 201.
Лучеспусканіе 365.
Лучепреломляемость въ жидкостяхъ 96.
Лучи химическіе 375.
Лунная энергія 184, 362, — превращеніе въ химическую 364.

М.

Магній, п. в. 21, т.-х. 202.
Магнитная и электрическая энергія 184.
Магнитное вращеніе плоскости поляризаціи 106.
Манометръ 185.
Марганецъ, п. в. 21, т.-х. 203.
Масса 2, — дѣйствующая 241, — сохраненіе ея 186.
Матерія 184, — вѣчность ея 2.
Металлоиды, термохимія ихъ 196.
Металлы 10, — напряженіе ихъ 354, — напряженіе между ними 353, — термохимія 200.
Метамерія 174.
Металъ, т.-х. 214.
Методы и аппараты термохимическіе 189, 192, 193.
Методъ объемнохимическій 333.
Механика химическая 217.
Механохимія 187.
Модуль 159, — расширения 71.
Молекулярныя вѣса 44, 173, — методы опредѣленія 157, жидкостей 111, — опредѣленіе по способу замораживанія 154, — опредѣленіе по способу вѣшенія 151.

Молекулярная гипотеза 53, 169.
 Молекулярная доля 241.
 Молекулярный объем 93, — твердых тѣлъ 138, — критической 80, — ненасыщенных соединений 94.
 Молекулярное понижение упругости пара 150, — преломление 99, — рефракция 99, — соединения 178, 179, — теплоемкость 66.
 Молекулы, диаметр ихъ 112, — общий объемъ 59, — поперечное сечение 59, — раз-
 мѣры 59.
 Молибденъ, и. в. 21.
 Моноотропныя вещества 136.
 Морфотропия 134.
 Мышьяковая кислота, т.-х. 199.
 Мышьяковистая кислота, т.-х. 199.
 Мышьяковистый водородъ, т.-х. 199.
 Мышьякъ, и. в. 22, т.-х. 199, — бромистый, т.-х. 199, — йодистый, т.-х. 199, — хлористый, т.-х. 199.
 Мышь, и. в. 22, т.-х. 204.

Н.

Надсерная кислота, т.-х. 198.
 Напряжение электр. 283, — единица 284, — изменение 325, — между металлами 353, — на электродахъ абсолют. величина 353, — отдѣльныя 360, — рядъ Вольты 350, — температурный коэффициентъ 328.
 Нарушение границъ 235.
 Насыщение 246.
 Натрій, и. в. 16, 22, т.-х. 201.
 Негативъ 376.
 Независимыя изменения 231.
 Нейтрализационный гальв. элементъ 348.
 Ненасыщенные соединения 178, — молекулярный объемъ 94.
 Неодимъ, и. в. 18.
 Неонъ, и. в. 22.
 Непроводящаяся электроды 360.
 Непостоянные гальван. элементы 329.
 Непостоянныя формы моноотропныхъ веществъ 135.
 Неустойчивая область 130.
 Неустойчивое равновѣсiе 230, — состоянiе 63, 235.
 Никель, и. в. 22, т.-х. 203.
 Нiобій, и. в. 22.
 Нормальный вѣсъ 44, 49, — соединений 50.
 Нормальный газъ 43.
 Нормальное давление 37.
 Нормальные электроды 353.
 Нормальный гальв. элементъ 326.
 Нормальная температура 37.
 Нормальныя условiя 43.

О.

Обратимый круговой процессъ 88.
 Обращенiе линий спектра 369.
 Объемномикроскопическiй методъ опредѣленiя срoдства 383.
 Объемныя отношенiя жидкостей 93.
 Объемная энергiя 38, 184.
 Объемъ и плотность газовъ 43, — критическiй 80, — несжимаемый 41, — твердыхъ веществъ 137, — удѣльный газовъ 43.
 Ограниченная растворимость 243.
 Одноосные кристаллы 120, 125.

Ожидание 71.
 Озонъ, т.-х. 197.
 Окисление и восстановление 344.
 Окислительный гальв. элементъ 344, 349.
 Окислительныя и восстановительныя свойства, рядъ напряженiй 355.
 Окислительныя процессы 300.
 Окисляющiя вещества, теорiя ихъ 331.
 Окисъ азота, т.-х. 199, — углерода, т.-х. 200.
 Октавы, законъ ихъ 30.
 Олово, и. в. 22, т.-х. 205.
 Омъ 284.
 Омыленiе, законы его 225.
 Оптическiя оси 125, — свойства твердыхъ тѣлъ 124.
 Оптически симметричныя формы 103.
 Органическiя соединенiя, т.-х. 112, — электрохимическое полученiе 359.
 Ординаты 36.
 Ортохроматическая фотографiя 378.
 Осмiй, и. в. 23.
 Осмотическое давление 141.
 Основанiя, теплота ихъ диссоциацин 208.
 Основание, ея опредѣленiе 306.
 Основные законы стехиометрическiе 1.
 Оси 36, — симметрин 118.
 Отраженiе 118, — полное 97.

П.

Палладiй, и. в. 23, т.-х. 206.
 Параллелостеризмъ 137.
 Парциальное давление 236.
 Пары 72, — насыщенные 74, — ихъ спектры 367.
 Пайные вѣса 7, 11, — выборъ ихъ 161, — единица 13, — соотношенiе между ними 29.
 Пентагональноокситетраэдрическiй классъ 119.
 Первичныя и вторичныя реакцин 359.
 Первый законъ тепла 60.
 Переносъ водорода, т.-х. 197.
 Переносъ ионовъ 291, — гальв. элементы съ переносомъ 335.
 Переохлаждение 180.
 Пересыщенные растворы 247.
 Перiоды 364.
 Периодическiй законъ 166.
 Периодическая система элементовъ 31.
 Регрессивн mobile 89, — второго рода 89.
 Пирамидальный классъ 119.
 Пирамидальныя классы 119.
 Плавление 128, — подъ растворомъ 252, — теплота 128, — точка 166, — влiянiе давленiя на точку 129.
 Платина, и. в. 23, т.-х. 205.
 Платинированiе электродовъ 290.
 Платинотиция 377.
 Плоскость поляризации вращенiя 102, — магнитная 106, — симметрин 118.
 Плотность и объемъ газовъ 43, — пара опредѣленiе 45, — пара ненормальная 53.
 Побочныя продукты 388.
 Поверхностное натяженiе 107, 108, — и упругость пара 112, — отрицательное 112, — ртути влiянiе поляризации 352.
 Поверхностная энергiя 71, 184, — молекулярная 111.

Поглощеніе свѣта 365.
 Позитивный процессъ фотографа. 377.
 Полимерія 174.
 Полиморфизмъ 132, 134, 172.
 Полиморфныя превращенія, вліяніе давленія 135.
 Полосы поглощенія 369.
 Поляризація 288, 355, — вліяніе на поверхностное натяженіе ртути 352, — благодаря водороду 357.
 Полярныя свойства 121.
 Полупроницаемая стѣнка 141.
 Полуустойчивая область 130, — въ растворахъ 247.
 Полуустойчивое состояніе 84, 235.
 Пониженіе упругости пара молекулярное 148, — относительное 148.
 Поперечное сѣченіе молекулы 59.
 Потенціалъ 283, — химическій 187.
 Потеря заряда іонами 358.
 Прозеодимъ, п. в. 18.
 Предѣльные законы 39.
 Призматическій классъ 119.
 Проводимость электрическая 286.
 Продолжительность колебанія 364.
 Произведеніе растворимости 321.
 Промежуточные продукты 388.
 Процессы химическіе 2.
 Проявленіе фотографа. 365, — теорія 376.
 Пузырьки, образованіе въ жидкостяхъ 239.

Р.

Р. (газовая константа) 51.
 Работа 4, — и тепло 62.
 Работоспособность одной калоріи 63.
 Равновѣсіе 228, — безразличное 230, — второго порядка 230, 235, 255, — вышнихъ порядковъ 270, — двухъ твердыхъ веществъ 250, — истинное и ложное 229, 230, — конденсированное 267, — іоновъ 301, — неустойчивое 230, — первого порядка 230, 231, — устойчивое 230, — четырехъ іоновъ 317, — электролитическое 301.
 Радиалы 175.
 Разряженіе іоновъ 358.
 Распаденіе рацемическихъ формъ 104.
 Раствореніе, равновѣсіе 278.
 Растворимость аллотропн. веществъ 246, — вліяніе давленія 249, — измѣреніе по мѣрѣ электропроводности 306, — коэффициентъ 237, — ограниченная 243, — определеніе ея 246, — связь съ тепловой растворенія 249, — трудно растворимыхъ веществъ 307, 341, — хлористаго серебра 307, 341.
 Растворы 235, — въ газахъ 236, — газовъ въ жидкостяхъ 237, — диссоціація солей въ нихъ 158, — жидкостей въ жидкостяхъ 240, — изогидричныя 310, — переслащенные 247, — разведенныя 140, — твердые 171, — твердыхъ тѣлъ въ жидкостяхъ 246, — точки замерзанія 153, — упругость пара 148, — концентрированные, определеніе дѣйствующей массы 260.
 Расширеніе жидкостей при нагреваніи 70, — воды 70.
 Рацемическія соединенія 103.
 Реакціи аналитическія 322, — второго по-

рядка 324, — вторичныя и первичныя 359, — вышнихъ порядковъ 225.
 Рефрактометръ 97.
 Родій, п. в. 23.
 Ромбоэдрическій классъ 119.
 Ртуть, п. в. 23, т.-х. 204, — вліяніе поляризаціи на поверхностное натяженіе 352, — сжимаемость 70, — теплоемкость паровъ 69.
 Рутеній, п. в. 23.
 Рубидій, п. в. 23.
 Рядъ метана, углеводороды 214.
 Рядъ напряженій окисл. и возстан. веществъ 355.
 Ряды стехіометр. 30.

С.

Самарій, п. в. 23.
 Свинецъ, п. в. 23, т.-х. 205.
 Свойства 1, — особія и общія 381.
 Светоувѣствительность 372.
 Свѣтъ, химическое дѣйствіе 372.
 Селенъ, п. в. 24, т.-х. 198, — хлористый, т.-х. 198.
 Селенистая кислота, т.-х. 198.
 Селенистый водородъ, т.-х. 198.
 Селеновая кислота, т.-х. 198.
 Серебро, п. в. 16, 24, т.-х. 204, — соли, напряженіе ихъ 343.
 Сжимаемость воды 70, — ртути 70.
 Сила 4.
 Симметрія законовъ 118.
 Систематика химич. 161.
 Система осей 118, — кристаллографическія 119.
 Скафоэдрическій классъ 119.
 Скандій, п. в. 24.
 Скорость звука 68, — передвиженія іоновъ 291, 293, — реакціи 218, 379, 386, — реакцій, законы 228, — реакцій, вліяніе температуры 387.
 Сложныя тѣлы 176.
 Связь съ постоянной точкой кипѣнія 243.
 Соединенія химич., теорія ихъ 172.
 Солеобразованіе 207, — т.-х. 206.
 Соли 294, — водныя, явленія вывѣтриванія 263, — диссоціація въ растворахъ 159, — нейтральныя электропроводность 290, — растворы 158, — цвѣтъ 370.
 Соответственныя состоянія 85, 86.
 Сопротивленіе 283, — единица 284, — удѣльное 287.
 Сопряженные электролиты 318.
 Существованіе, принципъ его 227.
 Спектръ 367, — поглощенія 369.
 Способъ замораживанія, определеніе молекулярнаго вѣса 154, — кипѣнія, опред. мол. вѣса 151.
 Средство веществъ 391, — химическое 378.
 Стѣнка химич. 218.
 Стрехомія 180.
 Стехиометрическіе законы 7.
 Строеніе 77, 170.
 Строчій, п. в. 24, т.-х. 202.
 Структурныя формулы 177.
 Сульфуриль хлористый, т.-х. 198.
 Сильогидратъ аммонія 261.
 Сурьма, п. в. 24, т.-х. 200, — окисъ, т.-х. 200, — пяти окисъ, т.-х. 200, — пятихлор-

ристал, т.-х. 200, — треххлористая, т.-х. 206.
 Соенодальный классъ 119.
 Свръ, п. в. 15, 25, т.-х. 198, — двуокись, соединеніе съ водой 269, — плотность пара 54, — бромистая, т.-х. 198, — хлористая, т.-х. 198, — полимерная 134.
 Свръная кислота, т.-х. 198, — получение 388.
 Сврънистый водородъ, т.-х. 198.
 Сврънистая кислота, т.-х. 198.
 Сврънистый углеродъ, т.-х. 200.
 Свръновъристал кислота, т.-х. 198.
 Свръоокись углерода, т.-х. 200.

Г.

Таблицы срoдства 391.
 Галлій, п. в. 25, т.-х. 205.
 Гавталь, п. в. 25.
 Гаутомерія 180.
 Твердые вещества 115, — молек. объемъ 137, — объемы 137, — оптич. свойства 124 — равновсіе между двумя 250, — растворимость въ жидкостяхъ 246, — теплоемкость 138.
 Твердые растворы 171, 253.
 Твердые фазы 234.
 Текучесть твердыхъ вещ. 116.
 Теллуристая кислота, т.-х. 109.
 Теллуровая кислота, т.-х. 199.
 Теллуръ, п. в. 25, т.-х. 198, — четыреххлористый, т.-х. 199.
 Температура абсолютная 37, — влияние на равновсіе 233, 258, — влияние на разложение 264, — влияние при термoхимич. исследованияхъ 196, — измереніе 194, — и скорость реакцій 387, — критическая 80, — превращенія 134, — скала абсолютной 93, — сравнимыя 233.
 Температурный коэффициентъ напряженія 328.
 Теорія радикаловъ 175, — тепа, первый законъ 60.
 Тепловыя явленія въ газахъ 60.
 Теплоемкость 61, — молекулярная при постоянномъ объемѣ 66, — молек. при постоянн. давленіи 66.
 Теплопроводность газовъ 59.
 Теплота 184, — диссоціаціи кислотъ 208, — диссоціаціи основаній 208, — испаренія 86, — испаренія молекулярная 87, — и работа 63, — нейтрализаціи 207, — образованія и 192, 197, — образованія ионовъ 210, — образованія воды изъ ионовъ 208, — растворенія, связь съ растворимостью 249, — сгоранія 213, — сгоранія въ гомологическихъ рядахъ 213, — сгоранія при постоянномъ давленіи 214, — сгоранія при постоянн. объемѣ 214, — удельная 61, — удельная твердыхъ тѣлъ 138.
 Термoнейтральность 206.
 Термoхимическіе аппараты и методы 193.
 Термoхимическія измѣренія, влияние температуры 196.
 Термoхимическое опредѣленіе срoдства 382.
 Термoхимія 187, 188 — металлоидовъ 196, — металловъ 200.
 Тетраціоновая кислота, т.-х. 198.

Тетраэдрически - пентагоэдодекаэдрический классъ 119.
 Типическіе элементы 168.
 Тщны конденсированныя 176, — сложные 176, — химическіе 175.
 Титанъ, п. в. 25.
 Токъ электрический 282.
 Торій, п. в. 25.
 Точка замерзанія растворовъ 153, — критич. законы 76.
 Трансдвоэдрический классъ 119.
 Трение газовъ 59, — внутреннее 113.
 Трехосные кристаллы 120.
 Триады 30.
 Тройная точка 129, 132.
 Тростниковый сахаръ, инверсія 322.
 Тулій, п. в. 26.

У.

Углеводороды, т.-х. 214.
 Углеводы, т.-х. 215.
 Углеродный атомъ асимметрический 104.
 Углеродъ, п. в. 26, т.-х. 200, — преломленіе при двойной связи 100, — тройная связь 100, — четырехатомность 177.
 Угольная кислота, т.-х. 200, — изотерма 80.
 Угольный галъв. элементъ 350.
 Унитарная теорія 175.
 Упругость 116, — диссоціаціи 262, 263, — пара 72, — пара и поверхностное натяженіе 112, — пара растворовъ 148, — пара смѣсей 241, — пара, уравненіе 92, — пары, формула 75, — растворенія 337.
 Уралъ, п. в. 26.
 Уравненіе Ванъ деръ Ваальса 84, — упругости пара 92.
 Устойчивое равновсіе 230, — состояніе 84, 235.
 Ученіе объ атомности 176.

Ф.

Фазы, законъ 73, 228, 231, 243, — замѣстимость ихъ 240.
 Факторы напряженія 185.
 Фарадея законъ 284, — константа 286.
 Ферменты 390.
 Фиксированіе химія. 380.
 Формулы химія. 10.
 Фосгенъ, т.-х. 200.
 Фосфорій іодистый, т.-х. 199.
 Фосфористая кислота, т.-х. 199.
 Фосфористый водородъ, т.-х. 199.
 Фосфорная кислота, т.-х. 199.
 Фосфорноватистая кислота, т.-х. 199.
 Фосфоръ, п. в. 26, т.-х. 199, — бромидъ, т.-х. 199, — іодистый, т.-х. 199, — пятибромистый, т.-х. 199, — пятихлористый, плотность пара 54, — пятихлористый, равновсіе 257, — трехбромистый, т.-х. 199, — треххлористый, т.-х. 199, — хлоридъ, т.-х. 199.
 Фотографія 365, 375, — ортохроматическая 378.
 Фотохимическая индукція 374.
 Фотохимическіе процессы 372, 373, 375.
 Фотохимія 187, 362.
 Фтористый водородъ, т.-х. 198.
 Фторъ, п. в. 26, т.-х. 198.

X.

Химическая механика 217.
 Химическая энергия 184, 186, — превраще-
 ние ее въ лучистую 364.
 Химические лучи 375.
 Химические типы 175.
 Химическій индивидуумъ, его опредѣленіе
 281.
 Химическій потенциалъ 187, 240.
 Химическое дѣйствіе свѣта 372.
 Химическое равновѣсіе йодистаго водорода
 256.
 Хлористое серебро, растворимость 307,
 341.
 Хлористый аммоній, плотность пара 53, —
 водорода, т.-х. 197, — йода, т.-х. 198, —
 пиросульфуриль, т.-х. 198, — тионилъ,
 т.-х. 198.
 Хлорная кислота, т.-х. 197.
 Хлорноватая кислота, т.-х. 197.
 Хлорноватистая кислота, т.-х. 197.
 Хлоропреломный газъ 373.
 Хромъ, п. в. 14, 26, т.-х. 198.
 Хромъ, п. в. 27.

Ц.

Цѣль солей 370.
 Цезій, п. в. 27.
 Центр тяжести, сохраненіе его 186.
 Церій, п. в. 27.
 Цинкъ, п. в. 27, т.-х. 203.
 Цирконій, п. в. 28.
 Цианистый водородъ, т.-х. 200.
 Ціаль, т.-х. 200.

Ч.

Черное тѣло, лучеиспусканіе 366.
 Четырехкратная точка 269.
 Четыреххлористый углеродъ, т.-х. 200.
 Число колебаній 364.

Щ.

Щавелевая кислота, ея рядъ, т.-х. 215.

Э.

Эвтектическая точка 250, 269.
 Эквивалентъ теплоты механической 63.
 Электрическая и магнитн. энергия 184, —

энергия, возникновеніе въ гальв. эле-
 ментъ 327, — энергия, ея источникъ 324,
 Электродвижущая сила 283.
 Электроды 285, — абсолютная величина на-
 пряженія на нихъ 353, — неполяризую-
 щіеся 360, — процессы на нихъ 357.
 Электролизъ 355.
 Электролитическая диссоціація 293.
 Электролитическое равновѣсіе 301, — полу-
 ченіе органическихъ веществъ 359.
 Электролиты 158, 284, — диффузія ихъ
 146, — мѣрение электропроводности ихъ
 288, — распаденіе многоатомныхъ на
 іоны 307.
 Электромагнитное излученіе 370.
 Электрометръ 326.
 Электроотрицательные замѣстители 399.
 Электроположительные замѣстители 399.
 Электропроводности 286, — мѣрение ея
 288, — молекулярная 288, — реактивъ на
 іоны 336, — эквивалентная 288.
 Электрохимическая теорія 173.
 Электрохимія 187, 281.
 Элементы 5, 9, — периодическая система
 32, — типическіе 168.
 Элементъ гальв. Давіэля 326, — Давіэля
 вліяніе разведенія 340, — возникновеніе
 въ немъ электрич. энергіи 327, — по-
 стоянный обратимый 329, — солеобразо-
 ванія 348, — съ комплекснымъ соедине-
 ніемъ 342, — съ трудно растворимыми
 солями 341.
 Эмиссія 366.
 Энантиоморфные кристаллы 127.
 Энантиотропныя вещества 135.
 Энергетика общая 183.
 Энергія движенія 3, 184, — использование
 ея 147, — лучистая 363, — опредѣленіе
 184, — разстоянія 4, 184, — роды 184, —
 сохраненіе ея 4, 62, — формы 116, — элек-
 трическое возникновеніе въ гальв. эле-
 ментъ 327.
 Эвзимы 390.
 Эрбий, п. в. 28.
 Этикаена рядъ, т.-х. 214.
 Эфиры, т.-х. 216, — плотные т.-х. 216, —
 равновѣсіе при образovanіи 274, — обра-
 зованіе 389.

Я.

Явленія нарушенія границъ 235, — нару-
 шенія границъ газами въ жидкостяхъ
 238.
 Ячейное строеніе 255.

ЗАМЪЧЕННЫЯ ОПЕЧАТКИ.

Стр.	Стр.	1 сверху	<i>Напечатано.</i>	<i>Слѣдуетъ.</i>
„ 221	„ 29	„	NH_3 $\frac{-k\theta}{c}$	NH_3 $\frac{-k\theta}{e}$
„	—	31	$\frac{C}{C_0} = \frac{-k\theta}{c}$, или $\frac{C_0}{C} = \frac{-k\theta}{c}$	$\frac{C}{C_0} = e^{-k\theta}$ или $\frac{C_0}{C} = e^{k\theta}$
„ 278	„ 15 и 16	„	Антрацеиъ и пирратъ <u>1. 2. 3. 4. 5</u>	Антрацеиъ <u>1. 2. 3. 4. 5.</u>
„ 304	„ 28	„		Константа да
„ 327	„ 8	снизу	легкоплавкими металлами	легкоплавкими металломъ.