

Вильгельмъ Оствальдъ.

---

# *Принципы химіи.*

*Введеніе во всѣ учебники химіи.*

Переводъ съ нѣмецкаго

*А. Генерозова и Н. Яховекаго.*

---

МОСКВА.

Типо-литографія В. Рихтеръ, Тверская, Мамонтовскій пер. с. д.  
1910.

# О Г Л А В Л Е Н І Е .

	<i>Стран.</i>
ПЕРВАЯ ГЛАВА. Тѣла, вещества и свойства . . . . .	1—24
Тѣла 1. Законы природы 2. Произвольныя и специфическія свойства 3. Вещества и смѣси 4. Химическія явленія 5. Энергія 6. Механическія свойства. Протяженіость 8. Протяженность 9. Вѣсъ 10. Сохраненіе вѣса 11. Масса 12. Плотность и удѣльный объемъ 14. Объединяющая энергія и давленіе 16. Величины и напряженія 16. Теплота и температура 20. Сжимаемость 22. Расширеніе отъ теплоты 23.	
ВТОРАЯ ГЛАВА. Формы состоянія . . . . .	25—43
Формы состоянія 25. Твердыя тѣла. Кристаллы 25. Упругость и эвергія формы 27. Энергія поверхностнаго натяженія 28. Измѣненіе объема въ твердыхъ тѣлахъ 29. Расширеніе кристалловъ отъ теплоты 30. Жидкости 31. Энергія поверхностнаго натяженія 31. Вязкость 32. Объемъ 33. Свойства воды 34. Измѣненіе плотности 35. Жидкіе кристаллы 38. Газы 38. Законъ Бойля 39. Законъ Гей-Люссака 40. Абсолютная точка нуля и абсолютная температура 41. Уравненіе газомъ 43.	
ТРЕТЬЯ ГЛАВА. Смѣси, растворы и чистыя вещества . . . . .	44—55
Классификація веществъ 44. Смѣси 46. Методы раздѣленія 47. Свойства смѣсей 48. Жидкіе растворы 49. Растворы у другихъ формъ состоянія 50. Смѣси жидкостей съ твердыми тѣлами 50. Жидкія смѣси 53. Смѣси съ газами 54. Пѣны 55.	
ЧЕТВЕРТАЯ ГЛАВА. Превращеніе формъ состоянія; равновѣсія . . .	55—87
а) <i>Равновѣсіе между жидкостью и газомъ.</i>	
Условія состоянія 55. Сжиженіе газомъ 56. Чистыя вещества и растворы 57. Обратимость 58. Равновѣсіе 58. Насыщеніе 59. Вліяніе давленія 60. Упругость водяного пара 61. Графическое изображеніе 62. Измѣненіе объема при испареніи 63. Теплота испаренія 64. Количественное измѣреніе теплоты 65. Энтропія 66. Критическая точка 67. Фазы 69. Степени измѣнчивости 70. Возгонка 72. Состоянія за предѣлами равновѣсія 73.	
б) <i>Равновѣсіе между твердымъ тѣломъ и жидкостью.</i>	
Затвердѣваніе и плавленіе 74. Вліяніе давленія 75. Переохлажденіе 77. Законъ противодѣйствія 77.	

в) *Равновѣсіе трехъ формъ состоянія.*

Тройная точка 78. Законъ равновѣсія 79. Ліянія упругости паровъ при тройной точкѣ 81.

г) *Равновѣсіе между твердыми формами состоянія.*

Аллотропія 82. Вліяніе давленія 82. Явленія за предѣлами равновѣсія 83. Законъ послѣдовательныхъ стадій 84. Упругость аллотропическихъ формъ 86.

ПЯТАЯ ГЛАВА. Растворы. . . . . 87—151

Общая характеристика 87. Виды растворовъ 89. Газовые растворы 89. Диффузія 90. Приложение законовъ 91. Парціальное давленіе 91. Газовая константа для растворовъ 92. Прочія свойства газовыхъ растворовъ 94. Раздѣленіе газовыхъ растворовъ на ихъ составныя части 95. Полупроницаемые стѣнки 96. Послѣдовательное раздѣленіе газоваго раствора 96. Сравненіе съ замѣненіемъ формъ состоянія 93. Чистыя вещества 99. Газовые растворы съ жидкостями 100. Насыщеніе 101. Вліяніе давленія 102. Вліяніе температуры 103. Законъ фазъ 103. Составныя части 105. Составъ 106. Жидкіе растворы 108. Растворы газовъ въ жидкостяхъ 110. Законъ поглощенія 111. Растворы жидкостей въ жидкостяхъ 112. Безконечная растворимость 113. Максимумы и минимумы 115. Ограниченная растворимость 115. Вліяніе давленія и температуры 117. Критическая точка раствора 117. Раздѣленіе жидкихъ растворовъ 119. Пары растворовъ 120. Дестилляція 123. Дробная дестилляція 124. Особенности точки 126. Особенности растворы 126. Газовые растворы изъ жидкихъ веществъ 128. Пары, отчасти растворяющихся жидкостей 129. Возможные случаи 132. Двойныя линіи 134.

с) *Растворы съ твердой фазой.*

Равновѣсіе съ твердыми веществами 136. Вліяніе давленія и температуры 137. Жидкіе растворы изъ твердыхъ веществъ 139. Эвтектическая точка. 141. Отношеніе къ обыкновенной линіи растворимости 143. Растворимость при точкѣ плавленія 144. Растворимость аллотропическихъ формъ 147. Растворы высшаго порядка 148. Обобщеніе относительно особенныхъ точекъ 149.

ШЕСТАЯ ГЛАВА. Элементы и соединенія. . . . . 151—220

Гилотропія 151. Химическіе процессы въ болѣе тѣсномъ смѣсѣхъ 153. Элементы 154. Обратимость химическихъ процессовъ 156. Сохраненіе элементовъ 158. Синтетическіе процессы 159. Законъ непрерывности 160. Графическое изображеніе 163. Растворы изъ фазъ одинаковой формы состоянія 164. Два твердыхъ вещества 167. Растворы изъ неодинаковыхъ формъ состоянія 169. Одна газъ и одна жидкость 169. Ось температуръ 171. Линія кипѣнія 173. Двѣ жидкія фазы 174. Одна газообразная фаза и двѣ жидкихъ 176. Линія плавленія 178. Линія сублимированія 179. Болѣе сложные случаи 180. Появленіе химическихъ соединеній 181. Два газа 182. Заключеніе 192. Вліяніе температуры 194. Общія условія 197. Два газа 198. Энергія 202. Законъ постоянныхъ отношеній 203. Двѣ жидкости. 205. Два твердыхъ

вещества 209. Аналитические процессы 209. Газы 211. Жидкости 213. Тройные системы 215. Частные случаи 216. Выделение газа 217. Выделение жидкости 218. Выделение осадка 219. Растворъ остается однороднымъ 220.

**СЕДЬМАЯ ГЛАВА. Законъ соединительныхъ вѣсовъ . . . . . 221—238**

Законъ постоянныхъ отношеній 221. Соединительные вѣса 223. Тройныя и болѣе сложные соединенія 224. Соединительные вѣса сложныхъ веществъ 227. Законъ рациональныхъ кратныхъ 228. Химическія формулы 229. Химическія уравненія 231. Методы опредѣленія соединительныхъ вѣсовъ 233. Неопредѣленность соединительныхъ вѣсовъ 235. Общее значеніе соединительныхъ вѣсовъ 236.

**ВОСЬМАЯ ГЛАВА. Коллигативныя свойства . . . . . 238—259**

Газовый законъ объемовъ 238. Отношеніе къ соединительнымъ вѣсамъ 238. Соединительный и молекулярный вѣсъ 240. Числовые значенія 243. Свойства разведенныхъ растворовъ 245. Молекулярное пониженіе упругости пара 247. Осмотическое давленіе 247. Количественныя отношенія 251. Разъясненіе 253. Вліянія на точку замерзанія 254. Приложимость законовъ растворовъ 256. Коллигативныя свойства 258.

**ДЕВЯТАЯ ГЛАВА. Скорость реакцій и равновѣсіе . . . . . 259—282**

Скорость реакцій 259. Переменная скорость 262. Законъ скорости реакцій 263. Катализаторы 264. Идеальные катализаторы 268. Химическое равновѣсіе 270. Нѣсколько фазъ 273. Законъ дѣйствующихъ массъ 274. Объясненіе отклоненій 275. Измѣреніе состояній равновѣсія 277. Вліяетъ ли катализаторъ на равновѣсіе? 278. Индукція и дедукція 279.

**ДЕСЯТАЯ ГЛАВА. Изомерія . . . . . 282—296**

Связь между составомъ и свойствами 282. Полиморфія 285. Опредѣленіе устойчивости полиморфныхъ формъ 286. Изомерія 287. Метамерія и полимерія 289. Конституція 291. Валентность 293.

**ОДИННАДЦАТАЯ ГЛАВА. Ионы . . . . . 296—305**

Растворы солей и ионы 296. Законъ Фарадея 298. Химическое понятіе о ионахъ 299. Одно- и многозначные ионы 301. Вѣсъ моля у солей 302. Приложение закона фазъ 302. Электролитическая диссоціалія 304.

Предметный указатель . . . . . 306



## Предисловіе автора.

---

У каждой науки, кромѣ одной задачи, состоящей въ расширеніи ея вышнихъ предѣловъ посредствомъ накопленія фактовъ и опытовъ, есть другая, не менѣе важная, хотя и не такъ ясно сознаваемая: устанавливать взаимную связь между извѣстными фактами и приводить ихъ въ систему. Чѣмъ быстрее идетъ постепенное движеніе въ одномъ отношеніи, тѣмъ настоятельнѣе становится параллельное развитіе и въ другомъ отношеніи; въ этомъ—единственный путь къ господству надъ подавляющимъ разнообразіемъ отдѣльныхъ фактовъ, къ возможности какъ для изслѣдователя, такъ и для преподавателя, овладѣть своей наукой во всей ея гармонической цѣльности.

Необычайно быстрое развитіе химіи въ экспериментальномъ направленіи до нѣкоторой степени отодвинуло на задній планъ значеніе работы въ области ея методологіи. Конечно, эта работа никогда совершенно не прекращалась, однако, если мы посмотримъ на судьбу многихъ и разнообразныхъ попытокъ обновить теорію, особенно въ области органической химіи, въ теченіе послѣднихъ лѣтъ и десятилѣтій, то нельзя не признать, что большая часть изъ нихъ, будучи создана сиромомъ текущей минуты, имѣла вслѣдствіе этого лишь эфемерную продолжительность существованія. Причиной, почему такія, сами по себѣ необходимыя и законныя, стремленія къ обобщеніямъ давали неудовлетворительные результаты, я считаю одну основную ошибку во всѣхъ почти таковыхъ начинаніяхъ, которыя, благодаря примѣненію гипотетическихкихъ концепцій, создаваемыхъ *ad hoc*, для перваго частнаго случая, нуждающагося въ объясненіи, съ самаго начала уклонялись отъ правильнаго пути.

Этотъ правильный путь указывается намъ другими науками, болѣе старыми и болѣе элементарными по сравненію съ химіей, и, значить, раньше ея достигшихъ состоянія необходимой зрѣлости. Въ математикѣ, геометріи, механикѣ уже давно стали об-

ращать главное вниманіе на основныя принципы, и благодаря открытію и ясному формулированію нѣхъ фундаментальныхъ положеній, на которыхъ покоится все зданіе науки, каждая изъ названныхъ наукъ достигла выдающихся и плодотворныхъ результатовъ. За послѣдніе годы въ соответствии съ философскимъ направленіемъ нашего времени подобныя же стремленія проявились съ новой силой и образовали важный и богатый отдѣлъ современной научной работы. Цѣлью этихъ изслѣдованій является отысканіе конечныхъ истинъ въ ихъ взаимной связи, которыя лежатъ въ основѣ всякаго дальнѣйшаго научнаго изслѣдованія, и взятый курсъ состоитъ не въ построеніи аналогій и гипотезъ, а въ логическомъ анализѣ понятій и въ регистраціи самыхъ общихъ фактовъ опыта, обобщеніемъ которыхъ являются понятія.

Въ области химіи подобнаго рода работа представляетъ собой явленіе, лишь случайное и очень скромное по своимъ размѣрамъ. Однако работаетъ въ теченіе десятилѣтій такой оригинальный мыслитель, какъ Францъ Вальдъ, надъ разрѣшеніемъ указанныхъ задачъ, и только очень медленно прокладываетъ себѣ путь сознаніе фундаментальной важности этихъ изслѣдованій. Три года тому назадъ въ свой Фарадсевской рѣчи я сдѣлалъ попытку поближе познакомить товарищей по профессіи съ этой областью работы; но въ результатѣ получилось мало утѣшительнаго; то немногое, что было высказано по этому поводу, главнымъ образомъ въ формѣ возраженій, основывалось на полномъ непониманіи того, противъ чего были направлены возраженія, и только свидѣтельствовало о томъ, до какой степени инертнымъ бываетъ общій образъ мысли даже у выдающихся химиковъ. Впрочемъ, по опыту я знаю, что даже въ самыхъ безнадежныхъ аналогичныхъ случаяхъ неутомимое продолженіе работы дѣлаетъ чудеса, и считаю возможнымъ предположить, что рано или поздно придетъ время и для этой задачи.

Такимъ образомъ, предлагаемое сочиненіе имѣетъ своей цѣлью изложить основныя химическія положенія, опирающіяся на факты, въ ихъ значеніи и въ связи, по возможности безъ всякихъ дополненій, не имѣющихъ отношенія къ предмету. Въ известномъ смыслѣ оно является осуществленіемъ моей мысли, высказанной давно въ предисловіи къ „Основамъ неорганической химіи“, о возможности, не касаясь свойствъ индивидуальныхъ веществъ, разработать химію въ рациональную научную систему. Для этой цѣли ради систематической полноты пришлось снова говорить, съ одной стороны, о самыхъ элементарныхъ вещахъ, но, съ другой стороны, предпринять новыя изслѣдованія тамъ, гдѣ связность об-

рыхвалась и образовалась зялощя пробѣды. Трудности такой пионерской работы при ея практическомъ выполненіи оказались слишкомъ осязательными, чтобы не остаться незамѣченными мной; онѣ могутъ служить оправданіемъ тѣхъ или иныхъ шероховатостей, которыя окажутся въ сооруженномъ зданіи. Въ всякаго сомнѣнія, рано или поздно пришлось бы совершить эту работу, а потому я считалъ себя въ правѣ такъ или иначе сдѣлать этотъ опытъ, на какой только, по моему крайнему разумѣнію, я былъ способенъ.

На ряду съ научнымъ значеніемъ указанной задачи стоитъ на одинаковой высотѣ ея педагогическое. Принципиальные вопросы это тѣ самые вопросы, которые прежде всего встанутъ передъ учащимся на каждой ступени, и иногда бессознательное пониманіе которыхъ въ дальнѣйшемъ опредѣляетъ умственную физиономію сложившагося химика. Это соображеніе опредѣлило выборъ подзаголовка. Я далекъ отъ мысли, что приступающій къ изученію химіи съ самаго начала долженъ усвоить цѣлькомъ содержаніе моей книги, до того, какъ онъ познакомятся съ кислородомъ или хлоромъ, какъ химическими индивидуумами; напротивъ того, я попрежнему держусь того мнѣнія, что непосредственное и основательное знакомство съ достаточнымъ числомъ важныхъ и типичныхъ веществъ составляетъ и должно составлять основу всякаго преподаванія химіи. Когда же приобретены такой матеріалъ для мысли, то для учащагося можетъ быть только полезно, если онъ, отрѣшившись отъ всего случайнаго, когда нибудь просмотритъ въ простомъ и крупномъ масштабѣ тѣ огромныя связи, скрѣпляющія всѣ отдѣльныя части въ одно цѣлое.

Что касается преподавателя, то эта книга должна дать ему руководство, какъ надо понимать изложенныя въ ней обобщенія и примѣнять ихъ къ преподаванію въ экспериментальной химіи. Обобщенія играютъ роль лейтмотива въ химической симфоніи, къ которому самъ преподаватель, смотря по надобности и составѣтственно личной склонности, можетъ компоновать отдѣльныя партіи; или же, если воспользоваться другимъ картиннымъ сравненіемъ, обобщенія образуютъ какъ бы скелетъ въ химическомъ тѣлѣ, который преподаватель, облекая покрываломъ химическихъ деталей, долженъ сохранить въ узнаваемомъ видѣ, если только онъ желаетъ придать своему преподаванію форму художественнаго произведенія.

Въ двухъ книгахъ („Основы неорганической химіи“ и „Школа химіи“) я сдѣлалъ попытку показать возможность практическаго разрѣшенія этой задачи. Тогда уже я высказалъ взглядъ, а въ

настоящей книгѣ надѣюсь еще убѣдительнѣе показать, что возможно представить себѣ сколько угодно одинаково цѣлесообразныхъ способовъ разрѣшенія намѣченной задачи. Этими „принципами“ и имѣлось въ виду облегчить каждому преподавателю составленіе своего собственнаго рѣшенія.

*В. Оствальдъ.*

Гроссъ-Ботэпъ.  
Сентябрь 1907 г.



## Отъ издателя.

Авторы въ своемъ предисловіи совершенно опредѣленно характеризуютъ свою книгу, такъ что въ этомъ отношеніи ничего не остается добавлять. Позволимъ себѣ только особенно подчеркнуть одно обстоятельство: при чтеніи этой книги могутъ встрѣтиться затрудненія въ виду схематичности и отвлеченности изложенія предмета; при всемъ этомъ вносить дополненія, примѣчанія и пр. представлялось неудобнымъ, такъ какъ такія добавленія пришлось бы дѣлать въ очень широкомъ масштабѣ, а это, конечно, должно было бы въ значительной мѣрѣ исказить характеръ книги; поэтому въ случаѣ всякихъ затрудненій, связанныхъ съ отсутствіемъ фактическаго матеріала, обычно предлагаемаго въ качествѣ иллюстраціи высказываемыхъ положеній, можно рекомендовать обращаться къ болѣе элементарному сочиненію того же автора: „Основы неорганической химіи“.

Первыя 5 главъ переведены Н. А. Ряховскимъ; въ дальнѣйшемъ обработка перевода и чтеніе корректуръ производились совместно до 9 главы; переводъ послѣднихъ главъ сдѣланъ однимъ А. В. Генерозовымъ.

*А. В. Генерозовъ.*

---

## Замѣченныя погрѣшности:

*Напечатано:*

*Слѣдуетъ:*

Стр. 9	строка 2	св. специфическимъ свойствомъ	специфическими свойствами
" 28	" 19	св. отъ температуры	отъ теплоты
" 24	" 13	" $t/p$	$p/t$
" 24	" 14	" $t/p$	$p/t$
" 24	" 17	" $v = a\sqrt{t}$	$v = aVt$
" 78	" 18	" изъ	его
" 116	" 21	" не являются растворами	не появляются въ видѣ растворовъ.
<p>" 209 добавить въ примѣчаніи: и что это тѣмъ въfrontыѣ, чѣмъ меньше оба свойства отличаются другъ отъ друга. Съ еще ббльшимъ правомъ можно заключить относительно мѣста химическаго соединенія, если находятъ максимальное <i>отклоненіе</i> свойствъ отъ средней величины, какъ это указано на черт. 62. Однако и на этомъ пути въ настоящее время нельзя достигнуть какой либо увѣренности.</p>			
Стр. 233	строка 16	св. и идетъ	идеть
" 254	" 9	" она	оно
" 256	" 16	св. растворимымъ	раствореннымъ

## ПЕРВАЯ ГЛАВА.

### Тѣла, вещества и свойства.

**Тѣла.** Химія принадлежитъ къ числу наукъ, изучающихъ неорганическую природу. Следовательно, она занимается неодушевленными предметами вѣшняго міра или неодушевленными *тѣлами*.

Тѣлами мы называемъ такія отдѣльныя части или области пространства, которыя опредѣленнымъ образомъ отличаются по своимъ дѣйствіямъ отъ окружающей ихъ среды. Подъ дѣйствіями мы подразумѣваемъ прежде всего тѣ впечатлѣнія, которыя испытываютъ наши органы чувствъ. На ряду съ непосредственнымъ опытомъ нашихъ чувствъ, мы пользуемся опытомъ *черезъ посредство* другихъ тѣлъ, когда наблюдаемъ взаимодействие между различными тѣлами; впрочемъ, всѣ сужденія, которыя мы можемъ высказывать по этому поводу, основываются, въ свою очередь, на непосредственныхъ чувственныхъ воспріятіяхъ, получаемыхъ отъ данныхъ тѣлъ.

Понятіе о тѣлѣ возникаетъ вслѣдствіе сочетанія опредѣленныхъ свойствъ въ предѣлахъ одного и того же пространства и неизмѣнности этого сочетанія, въ случаѣ измѣненія положенія всей системы въ пространствѣ. Напримеръ, я познаю тѣло, которое я называю *стаклянкой*, прежде всего, потому что свѣтъ съ опредѣленнаго мѣста особымъ образомъ попадетъ въ мой глазъ. Затѣмъ, я имѣю возможность убѣдиться, что въ томъ же самомъ мѣстѣ я мое осязательное чувство испытываетъ совершенно опредѣленные воздѣйствія, которыя въ пространственномъ отношеніи подтверждаются зрительными впечатлѣніями. Далѣе, оказывается, что я долженъ совершить известную *работу*, чтобы измѣнить положеніе связанной съ этими свойствами части пространства въ окружающей обстановкѣ; вслѣдствіе этого я называю стаклянку *тяжелой*. Если я совершаю эту работу, то названныя свойства вмѣстѣ со многими другими перемѣщаются на новое мѣсто, но и тамъ

оказываются снова въ неизмѣнномъ отношеніи другъ къ другу. Такимъ образомъ, повседневный опытъ убѣждаетъ меня въ пространственномъ *сосуществованіи* *опредѣленныхъ* свойствъ и, въ концѣ-концовъ, я обобщаю накопившіеся такимъ путемъ опыты, какъ понятіе о *тяжѣ*. Это многократное и законѣрное повтореніе подобнаго рода опытныхъ данныхъ мы называемъ *законами природы*. Следовательно, закономъ природы является и взаимная связь между опредѣленными свойствами, благодаря которой они не могутъ перемѣщаться съ мѣста на мѣсто, независимо другъ отъ друга, а движутся всегда только одновременно. Другимъ выраженіемъ для такого рода повторяющихся опытныхъ данныхъ служитъ *понятіе*. Понятіе есть не что иное, какъ краткое выраженіе закона природы. Это выраженіе обыкновенно является *словомъ* или *названіемъ*; но для выраженія опредѣленныхъ понятій, особенно въ наукѣ, существуетъ множество знаковъ иного рода; въ химическихъ формулахъ мы познакомились позднѣе съ такими знаками, которые не являются словами.

Словомъ „*тѣло*“ обозначаютъ понятіе объ эмпирически установленномъ *сосуществованіи* *опредѣленныхъ* свойствъ, преимущественно же цвѣта, блеска, формы и вѣса.

**Законы природы.** Названіе *законъ природы* выбрано постольку не целесообразно, поскольку оно наводитъ на мысль о сходствѣ съ юридическими законами и тѣмъ самымъ обуславливаетъ возможность совершенно ошибочнаго пониманія. Законъ природы выражаетъ, что между известными различными данными опыта существуетъ эмпирическая связь, которая обуславливаетъ или одновременное ихъ наступленіе, или регулярно послѣдовательное во времени. Следовательно, законъ природы, который говоритъ намъ, что тѣла существуютъ, выражаетъ собой тотъ результатъ опыта, что мы ощущаемъ свойство тяжести всегда въ томъ же самомъ мѣстѣ, откуда мы воспринимаемъ впечатлѣніе блеска, твердости, опредѣленной формы и т. д., и что всѣ эти свойства могутъ перемѣщаться съ мѣста на мѣсто только одновременно и вмѣстѣ другъ съ другомъ.

Само собой разумѣется, у насъ нѣтъ возможности сдѣлать предметомъ своего наблюденія *вся* случаи проявленія такого рода связи, и вслѣдствіе этого мы не можемъ съ *абсолютной* увѣренностью утверждать, что эта связь всегда существовала въ прошломъ и всегда будетъ дѣйствовать въ будущемъ. Но такъ какъ во всѣхъ произвольно выбранныхъ случаяхъ, когда производились изслѣдованія въ этомъ смыслѣ, подобная связь всегда имѣла мѣсто, то мы допускаемъ, что она и впредь всегда будетъ существовать.

Это заключеніе сдѣлано уже очень давно, и съ тѣхъ поръ безчисленное множество разъ подвергалось провѣркѣ. До сихъ поръ оно всегда подтверждалось, и въ слѣдствіе этого существуетъ весьма большая вѣроятность, что оно также и впредь будетъ подтверждаться.

Согласно только что сказанному, законъ природы разсматривается, какъ предположеніе о связи между возможными результатами опыта; это предположеніе основывается на томъ, что подобная связь обнаруживалась во всѣхъ до сихъ поръ наблюдавшихся случаяхъ. Чѣмъ чаще провѣрка такого предположенія сопровождалась положительными результатами, тѣмъ вѣроятнѣе въ будущемъ исполненіе такого предположенія.

Отсюда ясно, что въ понятіи о законѣ природы не содержится ни безусловной необходимости, ни принудительности; скорѣе того, все основывается на *наблюденіи* связи между различными явлениями въ пространствѣ и во времени, а значеніе законовъ природы заключается въ вытекающей отсюда возможности *предсказывать* наступленіе такихъ отношеній въ будущемъ. Законы природы являются, такимъ образомъ, путеводителями, которые насъ учатъ, какихъ послѣдствій надо ожидать при наличности имѣющихся опытныхъ данныхъ, или какія условія мы должны осуществить для наступленія опредѣленныхъ другихъ явленій.

Чрезвычайно важное значеніе законовъ природы заключается въ послѣднемъ обстоятельствѣ: знаніе законовъ природы даетъ намъ возможность не только предвидѣть въ извѣстныхъ границахъ будущія событія, но даже сознательно воздѣйствовать на ихъ наступленіе.

Если, напримѣръ, въ комнатѣ холодно, то мы прежде всего накладываемъ въ печь уголь. Отъ этого въ комнатѣ не дѣлается теплѣе; но это наступаетъ въ томъ случаѣ, если мы зажигаемъ уголь и сжигаемъ его. На основаніи знанія того закона природы, что уголь воспламеняется и при сгораніи развиваетъ теплоту, мы напередъ знаемъ, что можно нагрѣть комнату, если сначала положить уголь въ печь, а затѣмъ сжечь его. Всякій разъ, когда мы примѣняемъ этотъ законъ природы и тѣмъ самымъ снова провѣряемъ его, мы находимъ, что онъ подтверждается, и такимъ путемъ доходимъ до такого глубокого убѣжденія въ его непреложности, что, напримѣръ, безъ всякихъ колебаній заблаговременно тратимъ необходимыя суммы денегъ для покупки угля на зиму.

**Произвольныя и специфическія свойства.** Характернымъ постоянствомъ сосуществованія отличаются далеко не всѣ свойства, которыя мы находимъ въ данномъ тѣлѣ. Напримѣръ, *отъ* тѣла

мы не въ состояніи измѣнить никакими средствами, по крайней мѣрѣ, до тѣхъ поръ, пока не отдѣляемъ отъ него его частицъ и не прибавляемъ къ нему частицъ другихъ какихъ нибудь тѣлъ; но мы имѣемъ полную возможность измѣнять *температуру* тѣла, его *электрическое состояніе*, *движеніе* и т. д. Слѣдовательно, надо различать два класса свойствъ: во-первыхъ, такіа, которыя неразрывно связаны съ тѣломъ, и которыя въ своей совокупности привели къ созданію понятія о тѣлѣ; во-вторыхъ, такіа, которыя мы можемъ по своему желанію или придавать тѣламъ, или отнимать отъ нихъ. Первые мы будемъ называть *видовыми* или *специфическими* свойствами, а вторыя—*произвольными*; различіе между тѣми и другими весьма существенно; оно явилось причиною для существованія двухъ совершенно самостоятельныхъ наукъ: специфическими или видовыми свойствами занимается *химія*, тогда какъ произвольныя свойства относятся къ области *физики*.

Напримѣръ, всякое тѣло мы можемъ нагрѣть или охладить, наэлектризовать, освѣтить краснымъ или голубымъ свѣтомъ, намагнитить и т. д. Во всѣхъ этихъ случаяхъ имѣются въ виду произвольныя свойства, которыя не имѣютъ непосредственнаго отношенія къ химіи, но входятъ въ область физики. Съ другой стороны, у насъ не имѣется никакихъ средствъ для того, чтобы отнять у серебра или измѣнить въ немъ его металлическія свойства, его хорошую электро- и теплопроводность, его неизмѣняемость на воздухѣ и при сильномъ нагрѣваніи, его способность раствориться въ азотной кислотѣ. Такимъ образомъ, изученіе этихъ отношеній составляетъ задачу химіи.

Такъ какъ количество и внѣшняя форма тѣла принадлежать къ его произвольнымъ свойствамъ, потому что ихъ можно, какъ угодно, измѣнить, то химія разсматриваетъ тѣла, не принимая во вниманіе ихъ величины и формы. Съ этой точки зрѣнія, считающейся только съ специфическими свойствами, тѣла называются *веществами*. Слѣдовательно, предметъ химіи составляютъ вещества. *Одинаковыми называютъ такіа вещества, которыя имѣютъ одни и тѣ же специфическія свойства.*

**Вещества и смѣси.** Точное опредѣленіе специфическихъ свойствъ тѣла въ качественномъ и количественномъ отношеніи дѣлаетъ очевиднымъ, что эти свойства должны быть совершенно одинаковыми во всѣхъ частяхъ разсматриваемаго тѣла, потому что въ противномъ случаѣ оставалось бы неизвѣстнымъ, какія изъ наблюдающихся въ различныхъ частяхъ тѣла свойствъ слѣдуетъ считать присущими этому тѣлу.

Однако, этому условію удовлетворяютъ далеко не всѣ тѣла,

какъ среди находящихся въ природѣ, такъ и среди тѣхъ, которые мы сами производимъ. Напримѣръ, если мы будемъ разсматривать разнообразныя камни въ ручьѣ, то, разумѣется, среди нихъ часто бываетъ много совершенно одинаковыхъ во всѣхъ своихъ частяхъ, такъ что каждый отдѣляемый нами кусочекъ обнаруживаетъ тотъ же самый цвѣтъ, твердость, плотность и т. д.; что и всякій другой. Однако, есть и другіе камни, которые уже одной нестротой своего цвѣта прямо говорятъ, что они состоятъ изъ разнороднаго матеріала. При ближайшемъ изслѣдованіи, различно окрашенныя части такихъ камней оказываются вообще различными и по отношенію къ ихъ прочимъ свойствамъ. Тѣла перваго рода называютъ *однородными* или *гомогенными* тѣлами, тѣла втораго рода носятъ названіе *смѣсей*.

Въ послѣдующемъ изложеніи мы ограничимся преимущественно однородными тѣлами, потому что только у нихъ могутъ быть опредѣленно указаны специфическія свойства. *Вещества, следовательно, всегда являются однородными тѣлами.*

Напримѣръ, на этомъ основаніи говорятъ, что ножъ, напильнокъ, топоръ, пиляцы и т. п. инструменты состоятъ изъ одного и того же вещества, именно, изъ стали, потому что специфическія свойства всѣхъ этихъ тѣлъ: твердость, блескъ, плотность, способность ржавѣть во влажномъ воздухѣ и многія другія—во всѣхъ названныхъ тѣлахъ одни и тѣ же. Поэтому, съ химической точки зрѣнія нѣтъ никакой разницы между сломаннымъ ножомъ и цѣльнымъ, или между тупымъ и острымъ, такъ какъ оба они изъ стали, тогда какъ для рабочаго въ этомъ есть огромное различіе. Вообще, одинъ и тотъ же предметъ можетъ быть объектомъ изслѣдованія и изученія самыхъ различныхъ наукъ, но у каждой изъ нихъ есть свои вопросы, и каждая изучаетъ предметъ въ какомъ нибудь опредѣленномъ отношеніи, отличномъ отъ другихъ наукъ. Такимъ образомъ, своимъ отношеніемъ къ магнетизму ножъ можетъ привлечь къ себѣ вниманіе физика; какъ античное произведеніе, онъ можетъ заинтересовать изслѣдователя древности и специалиста въ области искусства; какъ орудіе, ножъ можетъ сдѣлаться предметомъ изученія со стороны историка культуры и т. д.; однимъ словомъ, въ каждомъ изъ приведенныхъ случаевъ одинъ и тотъ же предметъ разсматривается съ различныхъ точекъ зрѣнія.

**Химическія явленія.** Конечно, у насъ есть возможность измѣнить также и специфическія свойства веществъ; но тогда *одновременно измѣняются и всѣ ихъ свойства*, т. е. имѣющіяся у насъ вещества *исчезаютъ*, и въ то же самое время *появляются* новыя вещества съ новыми свойствами. Напримѣръ, если облить

серебро азотной кислотой, то появляются бурые, съ неприятымъ запахомъ пары, которыхъ раньше не было, а серебро черезъ нѣкоторое время совершенно исчезаетъ, и въ концѣ концовъ остается только прозрачная, какъ вода, жидкость. Однако, она сильно отличается отъ первоначально взятой азотной кислоты, потому что послѣдняя остается прозрачной, если прибавить къ ней раствора поваренной соли, тогда какъ въ жидкости, заключающей въ скрытомъ состояніи серебро, послѣ прибавленія раствора поваренной соли, появляется бѣлый осадокъ, отъ солнечнаго свѣта дѣлающійся сѣрымъ.

Намъ извѣстно множество подобнаго рода явленій. Горѣніе угля, измѣненіе животныхъ и растительныхъ веществъ на воздухѣ, появленіе ржавчины на различныхъ предметахъ изъ желѣза, — все это принабры явленій того же самаго порядка. Сущность всѣхъ этихъ явленій одинакова: *исчезновеніе однихъ определенныхъ веществъ и возникновеніе другихъ съ другими свойствами*. Явленія, при которыхъ это происходитъ, называются *химическими явленіями*. Значить, для того, чтобы судить о наличности химическаго явленія, надо знать свойства взятыхъ веществъ и сравнить ихъ со свойствами полученныхъ веществъ. Если тѣ и другія окажутся различными, значить, мы имѣемъ дѣло съ химическимъ явленіемъ. Однако, измѣненія въ свойствахъ не всегда бываютъ такими рѣзкими, какъ въ вышеприведенныхъ примѣрахъ. Въ такомъ случаѣ необходимо точное *измѣреніе* свойствъ вещества въ началѣ опыта и въ концѣ его для того, чтобы въ случаѣ появленія разницы имѣть возможность констатировать и оцѣнить ее.

**Энергія.** По вышеприведенному опредѣленію, свойства различныхъ тѣлъ представляютъ собой отношенія, которыя могутъ возникать непосредственно или черезъ посредство другихъ тѣлъ между существующими тѣлами и нашими органами чувствъ; исключительной же причиною дѣятельности нашихъ органовъ чувствъ является единственный, универсальный факторъ, а именно, *обитанъ энергіи*, совершающійся между нами и вѣшнымъ міромъ. Поэтому, всѣ свойства тѣлъ можно опредѣлить, какъ *проявленія энергіи*.

Подъ *энергіей* подразумѣваютъ работу и все то, что можетъ возникать изъ работы и превращаться въ работу. Для механической энергіи уже давно найденъ законъ ея *сохраненія*, по которому количество работы въ замкнутой системѣ не можетъ быть увеличено никакими механическими приспособленіями. Послѣ того, какъ научились превращать работу въ теплоту, электричество, свѣтъ и т. д., обнаружилось, что эти разнообразныя явленія въ свою очередь подчиняются тому же самому закону. Изъ даннаго



количества механической работы можно получить только совершенно определеннаго количества электрической работы, свѣта и т. п., и если эти послѣднія превратить обратно въ механическую работу, то она вновь получается какъ разъ въ томъ же самомъ отношеніи. На этомъ основаніи энергію можно считать *субстанціей*, если подъ субстанціей, какъ показываетъ самое это слово, понимать неизмѣнный факторъ всѣхъ процессовъ измѣненія. Субстанція эта можетъ превращаться въ самыя разнообразныя формы, но всегда непремѣнно такъ, что посредствомъ превращеній нельзя увеличить или уменьшить количество самой субстанціи.

Нѣкоторыя формы энергіи связаны съ тѣлами въ высшей степени прочно и обуславливаютъ ихъ *вѣсъ*, ихъ *массу*, а также ихъ *протяженность въ пространство*. Вѣсъ, масса и протяженность въ пространство не представляютъ собой энергіи въ ея непосредственномъ видѣ, но только свойства или факторы соответствующихъ формъ энергіи, называемыхъ энергіей тяготѣнія, энергіей движенія и объемной энергіей. Другіе виды энергіи, напимѣръ, электричество, свѣтъ, теплоту, можно какъ придавать данному тѣлу, такъ и, наоборотъ, отнимать отъ него. Отсюда вытекаетъ, что различіе такъ называемыхъ физическихъ и химическихъ процессовъ прежде всего обуславливается свойствами формъ энергіи, лежащихъ въ основѣ тѣхъ и другихъ явленій. Изученіе химическихъ явленій ясно покажетъ въ дальнѣйшемъ, что на ряду съ другими формами существуетъ также и особая *химическая энергія*, связанная въ тѣлахъ съ ихъ массой, вѣсомъ и протяженностью въ пространство, и что только въ этой именно неразрывной связи, которая привела къ установленію понятія о *тѣлахъ*, и кроется причина того, что всѣ химическія явленія, наблюдаются вообще и только въ тѣлахъ, т. е. въ системахъ, обладающихъ вѣсомъ, массой и протяженностью въ пространство.

Благодаря такому соотношенію съ различными формами энергіи получается возможность привести различныя науки, изучающія неорганическую природу, въ весьма прочную и стройную систему. Во-первыхъ, существуетъ столько отдѣльныхъ наукъ, сколько существуетъ видовъ энергіи; поэтому различаютъ механику, ученіе о теплотѣ, ученіе объ электричествѣ и магнетизмѣ, оптику (въ послѣднее время проявившую тенденцію превратиться въ отдѣльнѣе ученіе объ электричествѣ) и химию. Далѣе идутъ болѣе общія науки, имѣющія дѣло съ взаимными отношеніями разныхъ формъ энергіи. Изъ только что названныхъ шести наукъ можно образовать пятнадцать паръ, изъ которыхъ пять объединены химіей. Значитъ, кромѣ чистой химіи, мы имѣемъ: химическую ме-

ханику, термохимию, электрохимию, учение о химическомъ магнитизмѣ и фотохимию. Такъ какъ наша главная задача заключается въ изученіи зависимости химическихъ явленій отъ механической энергіи и теплоты въ формѣ давленія и температуры, то мы, кромѣ самой химіи, сосредоточимъ свое вниманіе еще на химической механикѣ и термохиміи. Основныхъ явленій изъ области электрохиміи и фотохиміи мы будемъ касаться только при случаѣ; наконецъ, наука о химическомъ магнитизмѣ существуетъ пока только въ зародышѣ, потому что магнитная энергія имѣетъ очень мало точекъ соприкосновенія съ другими формами энергіи, за исключеніемъ электрической.

Послѣ этого, съ систематической точки зрѣнія слѣдовало бы разсматривать такія науки вышшаго порядка, въ область которыхъ входятъ три и болѣе различныхъ формъ энергіи, связанныхъ другъ съ другомъ отношеніями взаимнаго превращенія. Однако на разработку этихъ наукъ до сихъ поръ не обращали особеннаго вниманія, ограничиваясь вмѣсто этого отнесеніемъ соответствующихъ фактовъ въ одну изъ парныхъ наукъ, получающихся путемъ сочетанія двухъ видовъ энергіи. Въ частности намъ особенно часто придется имѣть дѣло съ проявленіемъ одновременныхъ дѣйствій энергіи въ комплексахъ, состоящихъ изъ химической, механической и тепловой формъ энергіи.

**Механическія свойства. Протяженность.** Согласно съ только что приведеннымъ дѣленіемъ мы прежде всего займемся *механическими* свойствами веществъ. Изъ этихъ свойствъ нѣкоторыя присущи всѣмъ веществамъ, а другія находятся только въ известныхъ веществахъ. Универсальныя свойства перваго рода это— *протяженность, вѣсъ и масса.*

Прежде всего, протяженность, вѣсъ и масса представляются произвольными свойствами постольку, поскольку мы можемъ каждое тѣло какъ угодно *дѣлить*. Но *тѣмъ самымъ мы дѣлимъ величины всѣхъ трехъ свойствъ въ одно и то же отношеніи*. Въ самомъ дѣлѣ, если мы станемъ дѣлить какое-нибудь тѣло такимъ образомъ, что, напримѣръ, протяженность остающейся части составляетъ половину первоначальной протяженности, то мы наблюдаемъ, что вѣсъ этой части и ея масса, въ свою очередь, равняются половинѣ ихъ первоначальныхъ величинъ. Изъ этого ясно, что хотя абсолютныя величины протяженности, вѣса и массы оказываются произвольными, но если одна изъ нихъ измѣняется, то и остальные двѣ величины измѣняются въ томъ же самомъ отношеніи или пропорціонально. Слѣдовательно, *отношенія* этихъ величинъ другъ къ другу не имѣютъ произвольнаго

характера, но въ каждомъ опредѣленномъ веществѣ сохраняють постоянство и тѣмъ самымъ являются *специфическими* свойствами.

Только что разсмотрѣннымъ отношенія въ своей совокупности выражаютъ опять очень важный законъ природы, т.-е. неизмѣнно повторяющійся опытъ. Обобщеніемъ этого опыта является понятіе о *матеріи*, и поэтому вѣсъ, массу и протяженность называютъ основными ея свойствами. Такого рода номенклатурный приемъ не заключаетъ въ себѣ ничего вреднаго до тѣхъ поръ, пока ясно сознають чисто эмпирическое происхожденіе приведеннаго положенія. Къ сожалѣнію, сохранилось, какъ остатокъ прежнихъ воззрѣній, представленіе, по которому понятіе о матеріи заключаетъ въ себѣ нѣчто большее, чѣмъ простое выраженіе посредствомъ словъ только что упомянутыхъ опытныхъ данныхъ, и обобщеніе послѣднихъ въ понятіе о законѣ природы. Матерію разсматриваютъ, какъ нѣчто первоначально данное, лежащее въ основѣ всѣхъ явленій и отъ нихъ въ известномъ смыслѣ независимое. Между тѣмъ понятіе о матеріи, какъ выше мы видѣли, является производнымъ болѣе простыхъ понятій: вѣса, массы и протяженности и, какъ таковое, оказывается во всякомъ случаѣ менѣе первичнымъ, чѣмъ только что названныя понятія. Законъ природы, выражающій постоянное совместное проявленіе этихъ свойствъ, въ свою очередь, находитъ уже себѣ выраженіе въ понятіяхъ о *матъи* и *веществѣ*, такъ что нѣтъ никакой необходимости въ образованіи новаго понятія для выраженія того же самаго факта. Но благодаря тому, что съ названіемъ матерія связано много разныхъ недѣлесообразныхъ придаточныхъ представленій, употребленіе этого слова не только излишне, но и вредно, а потому мы не станемъ имъ пользоваться.

Для правильнаго пониманія выше формулированнаго закона теперь намъ надо заняться вопросомъ о томъ, какимъ образомъ опредѣляютъ и *измѣряютъ* вѣсъ, массу и протяженность.

**Протяженность.** Общій методъ измѣренія величинъ состоитъ въ сравненіи ихъ съ опредѣленной, неизмѣнной величиной того же рода и въ опредѣленіи отношенія между измѣряемой величиной и неизмѣнной „единицей“. Для этой цѣли установлены опредѣленныя единицы протяженности, вѣса и массы.

Въ наукѣ *единицей протяженности* служатъ *кубическій сантиметръ*, *см.* или *см<sup>3</sup>*. Онъ опредѣляется посредствомъ длины стержня приблизительно такой величины, что 10.000.000 такихъ стержней равняются разстоянію отъ экватора земли до ея полюса. Эта длина называется *метромъ*, сокращенно *м.* Сотая часть метра называется *сантиметромъ*, *см.*, а кубъ съ ребромъ,

равнымъ одному сантиметру, и будетъ вышеупомянутой единицей протяженности.

Для того, чтобы названному стержню придать максимальную прочность, его сдѣлали изъ сплава платины съ иридиемъ, самаго прочнаго матеріала изъ всѣхъ извѣстныхъ, и сохраняютъ въ Парижѣ со всѣми мѣрами предосторожности. Въ главныхъ городахъ большинства государствъ имѣются копія метра, длина которыхъ самымъ точнымъ образомъ соизмѣрена съ парижскимъ оригиналомъ метра. Въслѣдствіе этого, въ случаѣ даже потери парижскаго прототипа, безвозвратная утрата вообще единицы метра все-таки невозможна, особенно еще потому, что извѣстна длина многихъ другихъ предметовъ, выраженная въ метрической системѣ.

Такимъ образомъ, каждому тѣлу принадлежитъ определенное, математическое значеніе протяженности, которое можетъ быть измѣрено и выражено въ кубическихъ сантиметрахъ. Если тѣло имѣетъ какую-нибудь геометрическую форму, то можно опредѣлить его протяженность посредствомъ измѣренія сантиметромъ его реберъ и съ помощью геометрическихъ формулъ вычислить его протяженность. Большинство тѣлъ, однако, отличается неправильными формами; какъ вычислять въ этомъ случаѣ ихъ протяженность, будетъ показано въ дальнѣйшемъ. Заим�аемая тѣломъ протяженность чаще называется также его *объемомъ*.

**Вѣсъ.** Подъ вѣсомъ тѣла прежде всего понимаютъ силу, съ которой оно стремится падать. Эта сила въ разныхъ мѣстахъ земной поверхности нѣсколько различна; а именно, по мѣрѣ приближенія къ экватору и по мѣрѣ поднятія надъ поверхностью земли она уменьшается. Впрочемъ, *наблюденіе обнаруживаетъ универсальный законъ природы, по которому все тѣла подвергаются этому измѣненію въ одномъ и томъ же отношеніи.* Слѣдовательно, если два въ другихъ отношеніяхъ совершенно различныхъ тѣла въ одномъ мѣстѣ имѣютъ одинаковый вѣсъ, то они обнаруживаютъ его также и во всякомъ другомъ мѣстѣ. Поэтому отличаютъ *абсолютный вѣсъ* отъ *относительнаго* или *удѣльнаго вѣса*. Первый измѣряется силой, съ которой тѣло дѣйствуетъ на свою подставку, или съ какой оно стремится падать; какъ было указано, онъ измѣняется въ зависимости отъ мѣста. *Относительный вѣсъ* показываетъ, напротивъ того, во сколько разъ абсолютный вѣсъ тѣла больше или меньше абсолютнаго вѣса определеннаго тѣла, разъ навсегда принятаго за *единицу вѣса*. Такъ какъ, по вышеизложенному закону, абсолютный вѣсъ такой единицы съ перемѣной мѣста измѣняется въ томъ же самомъ отношеніи,

въ какомъ это происходитъ у всякаго другого тѣла, то относительный вѣсъ или удѣльный вѣсъ не зависитъ отъ мѣста и для каждаго определеннаго тѣла выражается вполне определеннымъ числомъ.

Основаніемъ для опредѣленія относительныхъ вѣсовъ служатъ вѣсъ куска платино-платиноваго сплава, который сохраняется совершенно такъ же, какъ оригиналъ метра, а отъ потери застраховать посредствомъ воспроизведенія его копій, самымъ точнымъ образомъ соизмѣренныхъ. Онъ называется *килограммомъ*, сокращенно *кгг.*, а тысячная доля его употребляется, какъ научная единица вѣса, подъ названіемъ *грамма*, сокращенно *гг.*

Килограммъ выбранъ и приготовленъ такимъ образомъ, что кубъ воды въ состояніи максимальной плотности (при  $4^{\circ}$  С) и съ ребромъ равнымъ метру вѣситъ ровно тысячу килограммовъ. Тогда кубъ воды съ ребромъ, равнымъ одному сантиметру, будетъ вѣсить одинъ граммъ. Хотя въ эпоху установки единицъ опредѣленіе этого отношенія можно было произвести далеко не съ такой степенью точности, съ какой оно можетъ быть измѣрено въ настоящее время, однако оказалось, что вслѣдствіе счастливой случайности искомое отношеніе было тогда найдено очень вѣрно. Поэтому, относительный вѣсъ кубическаго сантиметра воды при  $4^{\circ}$  мы будемъ считать совершенно одинаковымъ съ граммомъ.

Такъ какъ въ дальнѣйшемъ мы станемъ пользоваться почти исключительно относительными вѣсами, то вмѣсто этого названія будемъ говорить сокращенно „вѣсъ“ и только въ рѣдкихъ случаяхъ, когда придется принимать во вниманіе абсолютный вѣсъ, будемъ употреблять полное названіе послѣдняго.

Величину вѣса вѣхъ тѣлъ опредѣляютъ съ помощью рычажныхъ вѣсовъ, помѣщая на одинъ конецъ взвѣшиваемое тѣло, а на другой разновѣски съ заранее опредѣленнымъ вѣсомъ, до тѣхъ поръ пока не наступитъ равновѣсіе. Суммированный вѣсъ разновѣсковъ равняется вѣсу тѣла.

Такъ какъ для воды единица протяженности совпадаетъ съ единицей вѣса, т.-е. и та и другая связаны съ однимъ и тѣмъ же количествомъ воды, то число, означающее вѣсъ определеннаго количества воды въ граммахъ, въ то же самое время показываетъ его протяженность или его объемъ въ кубическихъ сантиметрахъ. Съ точностью это отношеніе наблюдается только при температурѣ  $+4^{\circ}$  С; каково оно при другихъ температурахъ, объ этомъ будетъ сказано позднѣе.

**Сохраненіе вѣса.** Вѣсъ подчиняется замѣчательному и универсальному закону природы: *онъ остается постояннымъ, не-*

смотря ни на какія измѣненія, которыя могутъ быть произведены съ данными тѣломъ. Вѣсъ оказывается однимъ и тѣмъ же, будетъ ли тѣло нагрѣто или охлаждено, находится ли оно въ отрицательно-электрическомъ или положительно-электрическомъ состояніи и т. д. Въ частности, безразлично относятся къ вѣсу химическія явленія, само собою разумѣется, въ томъ только случаѣ, если никакія другія вѣсомыя вещества не выходятъ изъ сферы даннаго химическаго явленія и не поступаютъ въ нее извнѣ. Если для изолированія химическаго явленія взаимодействующія тѣла занять въ подходящемъ для этой цѣли сосудѣ, то посредствомъ вѣсовыхъ опредѣленій можно убѣдиться, что самое глубокое химическое измѣненіе между запаяными веществами не сопровождается никакими измѣненіями въ ихъ вѣсѣ.

Этотъ законъ природы называютъ *закономъ сохраненія вѣса*.

Иногда называютъ его также *закономъ сохраненія матеріи*, но это представляется не научнымъ выраженіемъ, потому что понятіе „матерія“ не является вполне опредѣленнымъ. (См. стр. 9).

Въ новѣйшее время законъ сохраненія вѣса подвергся строгому испытанію въ рядѣ опытовъ надъ различными, химически дѣйствующими другъ на друга веществами, которыя помещали въ запаяные стеклянные сосуды и опредѣляли ихъ общій вѣсъ сначала до, а затѣмъ послѣ ихъ химическаго измѣненія. Въ результатѣ получилось полное подтвержденіе закона, потому что оказавшіяся отступленія были меньше одной стотысячной общаго вѣса. Однако, обнаружился и такия, правда, весьма незначительныя измѣненія вѣса, которыя все такъ выходятъ за предѣлы погрѣшностей наблюденія. Всѣ эти измѣненія, главнымъ образомъ, направлены въ сторону уменьшенія вѣса *послѣ* химическаго измѣненія взятыхъ веществъ. Въ томъ случаѣ, если подтвердится общій характеръ отмѣченнаго явленія, пришлось бы заключить, что законъ сохраненія вѣса не имѣетъ абсолютной точности, но допускаетъ отклоненія съ тенденціей къ уменьшенію общаго вѣса благодаря химическимъ процессамъ.

Хотя этотъ вопросъ только что еще сдѣлался предметомъ научнаго изслѣдованія и очень далекъ отъ окончательнаго рѣшенія, однако, объ этихъ опытахъ упомянуть необходимо, потому что они показываютъ, что между закономъ сохраненія вѣса и такъ называемой логической необходимостью нѣтъ никакой связи (какъ это иногда утверждалось на основаніи мнимыхъ теоретическихъ предположѣній); но что этотъ законъ имѣетъ характеръ всѣхъ законовъ природы, а именно: онъ представляетъ собой обобщеніе опредѣленныхъ опытныхъ данныхъ, и потому значеніе его огра-

ничено объемомъ и точностью этихъ опытныхъ данныхъ. Вслѣдствіе непрерывнаго усовершенствованія научныхъ методовъ наблюденія кругъ возможнаго опыта, въ свою очередь, непрерывно расширяется какъ по объему, такъ и по степени точности, поэтому, часто случается, что законы, считавшіеся совершенно точными при менше совершенныхъ средствахъ наблюденія прежняго времени, послѣ усовершенствованія этихъ средствъ въ теченіи слѣдующей эпохи, напротивъ того, оказываются уже имѣющими множество отклоненій; тогда возникаетъ новая задача, установить размѣръ и общій характеръ этихъ отклоненій и тамъ, гдѣ возможно, выразить ихъ въ видѣ закона.

**Масса.** Масса тѣла опредѣляется его отношеніемъ къ *движущимъ причинамъ*. Двѣ массы называются равными, если вслѣдствіе одной и той же по величинѣ *работы* онѣ приобретаютъ одинаковую *скорость*, а массы неравныхъ тѣлъ измѣряются тѣми работами, которыя необходимы для того, чтобы сообщить этимъ массамъ одну и ту же скорость. Оба фактора считаются пропорціональными, такъ что, если тѣло для сообщенія ему одной и той же скорости требуетъ въ десять разъ большаго количества работы сравнительно съ другимъ тѣломъ, то ему приписываютъ также и въ десять разъ большую массу. Эмпирически всегда находятъ одно и то же отношеніе между двумя данными массами, какую бы скорость ни взяли. Слѣдовательно, существуетъ законъ природы, согласно которому *масса не зависитъ отъ скорости* <sup>1)</sup>.

Единицей массы обыкновенно служитъ масса одного грамма изъ платино-иридіеваго сплава. Но опытъ кромѣ того обнаружилъ законъ природы, по которому *массы всехъ тѣлъ всегда находятся въ точности въ одномъ и томъ же отношеніи къ ихъ высочайшаму количеству*, совершенно независимо отъ прочихъ свойствъ этихъ тѣлъ. Вслѣдствіе этого нѣтъ никакой необходимости выбирать особое вещество для приготовленія изъ него единицы массы, а *единицей массы просто на просто считается масса одного грамма*.

Вышеупомянутый фактъ неизмѣннаго отношенія во всехъ тѣлахъ между массой и соответствующимъ ей *вѣсомъ* позволяетъ изъ закона сохранения вѣса вывести законъ *сохраненія массы*.

1) Въ самое последнее время возникло сомнѣніе въ томъ, что масса не зависитъ отъ скорости, если только скорости по величинѣ приближаются къ скорости свѣта. Тѣла въ обычномъ смыслѣ этого слова не проявляютъ такихъ скоростей, а потому мы можемъ примѣнять выше формулированный законъ въ области химіи, не опасаясь какой либо намѣримой ошибки.

Въ самомъ дѣлѣ, если, напримеръ, вѣсъ не измѣняется, несмотря на химическое измѣненіе вещества, то масса также не можетъ измѣниться, потому что она получается изъ вѣса посредствомъ умноженія его на постоянный факторъ, который при всѣхъ обстоятельствахъ является постояннымъ. И, дѣйствительно, этотъ законъ сохраненія массы также можетъ быть доказанъ экспериментально и оказался въ такой же мѣрѣ точнымъ, какъ и законъ сохраненія вѣса.

Но обѣ эти величины, масса и вѣсъ, являются двумя *единственными* свойствами тѣла, подчиняющимися строго закону сохраненія. Всѣ другія свойства тѣла могутъ измѣняться въ болѣе или менѣе узкихъ или широкихъ предѣлахъ. Этимъ характеромъ измѣчивости отличаются какъ специфическія свойства, такъ и произвольныя; различіе между тѣми и другими состоитъ только въ томъ, что измѣненіе произвольныхъ свойствъ въ большинствѣ случаевъ возможно вплоть до того предѣла, когда величина свойства сдѣлается равной *нулю*, т. е. до полного исчезновенія въ тѣлѣ даннаго произвольнаго свойства, тогда какъ специфическія или видовыя свойства можно измѣнять только въ опредѣленныхъ, почти всегда довольно узкихъ границахъ.

**Плотность и удѣльный объемъ.** Если обозначить протяженность буквой  $V$ , вѣсъ посредствомъ  $G$ , а массу— $M$ , то между этими величинами можно получить слѣдующія шесть отношеній:  $V/G$ ,  $V/M$ ,  $G/M$ ,  $G/V$ ,  $M/V$  и  $M/G$ . Всѣ эти отношенія выражаютъ специфическія свойства веществъ. Въ самомъ дѣлѣ, такъ какъ во всякомъ веществѣ измѣненіе трехъ свойствъ—протяженности, вѣса и массы—происходитъ съ сохраненіемъ ихъ взаимно-пропорціональныхъ отношеній, то отношенія между ними нисколько не зависятъ ни отъ величины тѣла, ни отъ его внѣшней формы и, слѣдовательно, согласно вышеприведенному (стр. 4) опредѣленію являются специфическими свойствами.

Изъ этихъ отношеній  $M/G$  и  $G/M$ , какъ выше было изложено, оказываются *во всѣхъ тѣлахъ одинаковыми*, совершенно независимо отъ ихъ остальныхъ свойствъ. Единицы вѣса и массы были выбраны такимъ образомъ, что какъ та, такъ и другая выражаются однимъ и тѣмъ же числомъ, и потому отношеніе  $M/G$ , точно также какъ и  $G/M$ , всегда равно единицѣ <sup>1)</sup>. Вслѣдствіе незави-

<sup>1)</sup> Необходимо имѣть въ виду, что это равенство соблюдается только въ томъ случаѣ, если  $G$  обозначаетъ *относительный* вѣсъ. Такъ какъ абсолютный вѣсъ измѣняется въ зависимости отъ мѣста, въ то время какъ масса не зависитъ отъ этого условія, то, конечно, не можетъ быть и рѣчи о равенствѣ этихъ двухъ величинъ.



симости этихъ двухъ отношеній отъ всѣхъ остальныхъ различій между тѣлами, ими нельзя пользоваться для обозначенія *различныхъ* веществъ, и поэтому въ дальнѣйшемъ мы не будемъ больше обращать на нихъ никакого вниманія.

Ватѣтъ,  $V/G = V/M$ , а  $G/V = M/V$ , потому что, какъ только что было указано, вслѣдствіе выбора единицъ  $G$  всегда равняется  $M$ .

Наконецъ,  $G$ , относительный вѣсъ, опредѣляется гораздо легче, чѣмъ масса, а потому въ практикѣ всегда измѣряютъ только  $V/G$  и  $G/V$ , хотя бы даже для какихъ нибудь цѣлей явилась удобность въ отношеніяхъ  $V/M$  или  $M/V$ . Такимъ образомъ, намъ осталось рассмотреть только предпоследніи два отношенія:  $V/G$  и  $G/V$ .

Отношеніе  $G/V$ , вѣсъ, раздѣленный на протяженность, или вѣсъ единицы протяженности называютъ *плотностью* или *удѣльнымъ вѣсомъ*.

Отношеніе  $V/G$ , протяженность, раздѣленная на вѣсъ, или протяженность единицы вѣса называется *емкостью* или *удѣльнымъ* объемомъ. Оба отношенія представляютъ величины обратныя, т.-е. одно изъ нихъ получается посредствомъ дѣленія единицы на другое. Слѣдовательно, по существу они выражаютъ одно и то же специфическое свойство, но только въ различной формѣ. Болѣе употребительнымъ выраженіемъ для этого свойства служить плотность, но болѣе рациональнымъ на основаніи теоретическихъ соображеній является емкость. Дѣйствительно, въ то время, какъ вѣсъ представляетъ постоянное свойство даннаго тѣла, протяженность послѣдняго измѣняется въ зависящести отъ давленія и температуры. Но вѣдъ несравненно цѣлесообразнѣе непрерывную величину опредѣлять по отношенію ея къ постоянной. слѣдовательно, протяженность посредствомъ вѣса, а не наоборотъ.

Такъ какъ протяженность и вѣсъ воды при  $4^{\circ}$  выражаются однимъ и тѣмъ же числомъ, то отношеніе между ними всегда равно единицѣ. Слѣдовательно, плотность воды при  $4^{\circ}$  равняется единицѣ, точно также какъ и ея емкость.

Различныя вещества, которыя находятся въ природѣ или приготавливаются искусственно, имѣютъ самыя различныя плотности. Удѣльный вѣсъ наиболее плотныхъ тѣлъ достигаетъ приблизительно 22.5, а емкость 0.0444, тогда какъ въ противоположномъ направленіи для обѣихъ величинъ неизвѣстно никакихъ предѣловъ; данное пространство можно равномерно наполнить какимъ угодно малымъ количествомъ вещества. Впрочемъ, уже на основаніи общихъ соображеній становится вѣроятнымъ суще-

ствование предѣловъ и въ этомъ направленіи, хотя наши современныя орудія изслѣдованія еще не достаточно тонки для того, чтобы ихъ обнаружить.

**Объемная энергія и давленіе.** Въ то время, какъ масса и вѣсовое количество тѣлъ не измѣняются ни при какомъ условіи, кромѣ непосредственнаго отнятія или прибавленія другихъ количествъ тѣлъ, протяженность обнаруживаетъ совершенно иные свойства. Она можетъ измѣняться отъ очень многихъ вліяній, если тѣлу сообщаютъ опредѣленные формы энергій. Изъ всѣхъ такихъ вліяній мы рассмотримъ только механическія и термическія или тепловыя явленія.

Механическая энергія можетъ проявляться въ многочисленныхъ и разнообразныхъ формахъ, изъ которыхъ въ данномъ случаѣ имѣется въ виду та, которая принадлежитъ протяженности или *объемная энергія*. Она сказывается въ измѣненіяхъ *объема отъ давленія и измѣряется произведеніемъ давленія на измѣненіе объема*.

Посредствомъ этой формулы оцѣнивается, на примѣръ, работа, затрачиваемая для накачивания воздухомъ пневматической шины велосипеднаго колеса; накачиваніе поршнемъ воздуха требуетъ тѣмъ больше работы, чѣмъ выше достигнутое уже давленіе внутри шины. Съ другой стороны, работа накачивания до одной и той же степени упругости широкой шины оказывается больше, чѣмъ работа, въ случаѣ узкой шины, потому что объемъ первой больше.

Для учета работы нужно еще установить единицу давленія, такъ какъ единица объема уже установлена. Обычно употребляемой единицей давленія является *атмосфера*. Это названіе объясняется тѣмъ, что за единицу принято было среднее давленіе, которое оказываетъ и испытываетъ воздухъ на поверхности земли. Это давленіе измѣряется посредствомъ барометра, въ которомъ оно уравновѣшивается столбомъ ртути переменной высоты. Барометрической столбъ ртути въ 76 см. высоты считается нормальнымъ, и потому *атмосферу опредѣляютъ, какъ давленіе, оказываемое столбомъ ртути высотой въ 76 см.*

**Величины и напряженія.** Двѣ величины, объемъ и давленіе, относятся неодинаково въ математическомъ смыслѣ. Объемы можно какъ угодно складывать путемъ физическаго соединенія и дѣлать на части, физически разъединяя ихъ; они являются *величинами* въ болѣе узкомъ смыслѣ этого слова, если только признакомъ настоящихъ величинъ считать сейчасъ указанныя свойства суммированія и дѣлимости. Давленія же, наоборотъ, не могутъ суммироваться при физическомъ соединеніи, точно также нельзя ихъ непо-

средственно дѣлать. Напримѣръ, если раздѣлить на двѣ или на большее число частей известную массу воздуха, находящуюся подъ опредѣленнымъ давленіемъ, не измѣняя въ то же время ея общаго объема, то въ каждой изъ этихъ частей давленіе останется прежнимъ. Точно также, если соединить нѣсколько тѣлъ съ одной и той же упругостью, то упругость не увеличится въ соответствующее число разъ, но останется неизмѣнной. Наконецъ, если сложить два *различныхъ* давленія, то, въ зависимости отъ совокупности имѣющихся условій, получится среднее значеніе, промежуточное между обоими данными, но ни въ какомъ случаѣ не сумма обоихъ давленій.

Поэтому, отъ величинъ въ собственномъ смыслѣ, допускающихъ сложеніе, отличаютъ величины второго рода и называютъ ихъ *напряженіями*. Отъ сложенія двухъ одинаковыхъ величинъ получится *удвоенная* величина того же рода, тогда какъ сложеніе двухъ одинаковыхъ напряженій совершенно *не измѣняетъ* первоначальнаго напряженія. Вслѣдствіе этого, напримѣръ, нѣтъ никакой возможности посредствомъ какихъ бы то ни было пространственныхъ комбинацій увеличить или уменьшить давленіе окружающаго насъ воздуха, равное одной атмосферѣ. Это давленіе можно измѣнить исключительно только посредствомъ сообщенія воздуху вѣншей энергіи, безразлично, будетъ ли то теплота или же механическая энергія въ какой бы то ни было формѣ.

Отсюда вытекаютъ также существенныя различія въ опредѣленіи того и другого рода факторовъ. Шкала или показатель *величинъ* получается очень легко; для этого готовятъ сначала нѣсколько равныхъ величинъ или единицъ, а затѣмъ посредствомъ сложенія двухъ, трехъ и т. д. единицъ находятъ двойную, тройную и т. д. величину. Шкалу для *напряженій* получить точно такимъ же путемъ, разумѣется, нельзя, потому что они, отъ сложенія одинаковыхъ значеній, вообще говоря, не измѣняются. Такимъ образомъ, въ данномъ случаѣ остается прибѣгнуть къ болѣе сложному приему.

Прежде всего наблюденіе обнаруживаетъ, что величины напряженія, напримѣръ, давленія можно *различать* только въ такомъ случаѣ, если онѣ дѣйствуютъ неодинаково. *Давленія въ двухъ различныхъ пространствахъ называютъ равными тогда, когда при взаимномъ соприкосновеніи они не производятъ никакого дѣйствія другъ на друга*; такъ, напримѣръ, въ двухъ смежныхъ областяхъ атмосфернаго воздуха давленіе вообще является одинаковымъ, и потому воздухъ находится въ состояніи покоя до тѣхъ поръ, пока такое отношеніе остается неизмѣннымъ.

Въ другихъ случаяхъ, напротивъ того, такія области воздуха дѣйствуютъ одна на другую, и тогда господствующія въ каждой изъ нихъ давленія называютъ *различными*. Если въ различныхъ воздушныхъ областяхъ давленіе различно, то воздухъ приходитъ въ *движеніе* въ смыслѣ этого различія. *Болѣе высокими* называютъ давленіе въ томъ мѣстѣ, изъ котораго воздухъ движется *удаляясь*, а *болѣе низкими*—давленіе на томъ мѣстѣ, по направленію къ которому совершается движеніе воздуха.

Если имѣется нѣсколько различныхъ давленій, то каждое изъ нихъ можно только что описаннымъ способомъ сравнить съ любымъ изъ остальныхъ; въ результатѣ получается законъ природы, позволяющій всѣ давленія расположить въ одинъ рядъ, измѣняющійся въ одномъ направленіи, такъ, что начало его совпадаетъ съ самымъ низкимъ давленіемъ, конецъ — съ самымъ высокимъ, а всякое промежуточное давленіе занимаетъ свое определенное мѣсто. Специфическая особенность давленій, которая при этомъ обнаруживается (и встрѣчается во всѣхъ прочихъ факторахъ напряженія); можетъ быть выражена въ видѣ слѣдующаго закона: *если какое нибудь давленіе выше (или ниже) втораго, а это въ свою очередь выше (или ниже) третьяго, то и первое выше (или ниже) третьяго*. Точно такимъ же образомъ мы еще паходимъ слѣдующее: *если какое нибудь давленіе равно второму, а второе равно третьему, то и первое также равняется третьему*.

Эти положенія обыкновенно разсматриваются какъ „сами собою разумѣющіяся“; и дѣйствительно, мы такъ къ нимъ привыкли, что намъ положительно трудно даже отвлеченно представить себѣ въ этомъ случаѣ возможность какихъ либо иныхъ отношеній; однако, съ другой стороны, въ виду возможности выводить на основаніи этихъ законовъ важныя и непосредственно изъ нихъ не вытекающія слѣдствія, безусловно необходимо и полезно дать имъ особую формулировку.

Такъ какъ числа образуютъ подобный же рядъ, измѣняющійся въ одномъ направленіи, то съ определенными оговорками для давленій можно подставить числа и измѣрять первыя съ помощью послѣднихъ. Самое универсальное и самое безошибочное средство для подобной подстановки получается съ помощью энергій, а потому этотъ способъ необходимо описать.

Для этого прежде всего нужно принять во вниманіе, что энергія является *величиной* въ болѣе узкомъ смыслѣ слова, потому что, наприимѣръ, определенное количество работы или теплоты можно раздѣлить на части, и въ такой же степени возможно обратное суммирование въ одно цѣлое разныхъ частей какой нибудь

однородной формы энергии. Такъ, напримеръ, получаемая абонентами электрическая энергия измѣряется и учитывается посредствомъ особыхъ, приспособленныхъ для этой цѣли, измѣрительныхъ аппаратовъ, и являющемуся ежемесячно служащему остается только прочесть сумму потребленной электрической энергии и получить пропорціональную ей плату.

Затѣмъ, какъ показываетъ опытъ, различныя формы энергии всегда разлагаются на два фактора, изъ которыхъ одинъ имѣетъ свойства *величины*, а другой — свойства *напряженія*. Первый факторъ называется *факторомъ емкости* или *факторомъ количества* энергии, а второй — *факторомъ ея напряженія*. Чтобы установить шкалу для фактора напряженія, поступаютъ слѣдующимъ образомъ. Въ данную систему постепенно вносятъ одно за другимъ измѣренныя количества энергии, при томъ такъ, чтобы факторъ емкости оставался все время неизмѣняемымъ; наблюдаемыя при этомъ каждыи разъ степени напряженія принимаютъ затѣмъ пропорціональными соотвѣтствующимъ количествамъ энергии и, такимъ образомъ, получаютъ въ концѣ концовъ однозначную шкалу для величинъ напряженія.

Для сохранения такого рода шкалы и для опредѣленія съ помощью ея напряженій возникаетъ потребность въ особомъ измѣрительномъ аппаратѣ. Номенклатурная практика создала для измѣрителей напряженія термины, оканчивающіеся греческимъ словомъ „meter“ (измѣритель); слѣдовательно, терминъ термометръ означаетъ аппаратъ для измѣренія напряженія теплоты, другими словами, для измѣренія температуры; электрометръ — аппаратъ для измѣренія интенсивности или разности потенциаловъ электрической энергии; наконецъ, манометръ измѣряетъ интенсивность объемной энергии или давленіе. Общій принципъ устройства всѣхъ манометровъ состоитъ въ слѣдующемъ. Посредствомъ давленія производится опредѣленная работа, которая зависитъ отъ устройства манометра и вызываетъ движеніе, которому тѣмъ или другимъ способомъ придаютъ легко замѣтный характеръ. Напримеръ, манометры паровыхъ машинъ, показывающіе давленіе пара въ котлѣ, снабжаютъ металлической пружинной, которая сгибается отъ давленія и приводитъ въ движеніе стрѣлку. Ртутный манометръ устроенъ такимъ образомъ, что отъ давленія поднимается столбъ ртути, до тѣхъ поръ пока не придетъ въ равновѣсіе съ существующимъ давленіемъ.

Теперь, для того чтобы построить, напримеръ, шкалу давленій, руководствуясь только что данной общей схемой устройства измѣрителя для величинъ напряженія, нужно соединить съ маномет-

ромъ сосудъ, наполненный, воздухомъ и прежде всего, открывши сосудъ, уравнять внѣшнее и внутреннее давленія. Соответствующее положеніе манометра опредѣлить начальную точку. Послѣ этого накачиваютъ внутрь сосуда опредѣленное количество воздуха; ртуть въ манометрѣ будетъ подниматься, и положеніе, которое она займетъ, отмѣчаютъ. Затѣмъ, во внутреннее пространство нагнетаютъ новое количество воздуха, одинаковое съ первымъ: новое поднятіе ртути въ манометрѣ показываетъ измѣненіе давленія, вдвое большее сравнительно съ прежнимъ; непосредственно слѣдующее послѣ этого накачиваніе воздуха дастъ увеличеніе давленія въ три раза и т. д.

Точно такую же шкалу давленія съ одинаковыми интервалами можно построить слѣдующимъ образомъ: наполняютъ сосудъ водой, закрываютъ его и вставляютъ въ него верхнюю часть цилиндрическую трубку; въ нее послѣдовательно одно за другимъ вводятся одинаковыя количества воды, которыя даютъ рядъ высотъ.

Во всѣхъ такихъ случаяхъ одинаковыя количества работы, которыя вносятся въ аппаратъ, слѣдуетъ вычислить, исходя изъ величинъ интенсивности, имѣющихся въ соответствующій моментъ въ аппаратѣ. Такимъ образомъ, напримѣръ, работа поднятія послѣдовательно вливаемыхъ количествъ воды въ послѣднемъ аппаратѣ оказалась бы неодинаковой, но возрастала бы пропорціонально уже достигнутой высотѣ, если бы всѣ количества воды доставлялись съ самаго низшаго уровня. Напротивъ того, опредѣленіе вѣрно, если представить себѣ, что каждое послѣдующее количество воды доставляется съ высоты, достигнутой въ предыдущій разъ. Ясно выступающая здѣсь особенность величинъ напряженія является очень важнымъ свойствомъ, которое нужно всегда принимать во вниманіе.

**Теплота и температура.** На ряду съ механическими свойствами тѣлъ для химіи особенное значеніе имѣютъ ихъ *термическія* или *тепловыя свойства*. Какъ одна изъ формъ проявленія энергіи, *теплота* на ряду съ протяженностью, вѣсомъ и массой является атрибутомъ всякаго тѣла, и потому намъ необходимо имѣть общее представленіе объ ея дѣйствіяхъ, чтобы имѣть возможность правильно описывать свойства тѣлъ.

Подобно тому, какъ данному тѣлу можно сообщать различныя количества объемной энергіи, смотря по тому давленію, при которомъ его берутъ, точно такъ же тѣлу можно придавать и различныя количества теплоты, смотря по *температурѣ*, до которой его нагрѣваютъ. Температура есть свойство теплоты, показывающее, какимъ образомъ дѣйствуютъ другъ на друга различныя

теплоты. Больше высокую температуру приписывают тѣлу въ томъ случаѣ, если оно при соприкосновеніи съ другимъ тѣломъ теряетъ теплоту, а болѣе низкую—послѣднему. Соответственно сказанному, температура двухъ тѣлъ оказывается одинаковой, если между ними нѣтъ взаимодѣйствія въ смыслѣ потери теплоты однимъ тѣломъ и пріобрѣтенія ея другимъ. Легко замѣтить, что совершенно тѣ же самыя отношенія приложимы и къ давленію.

Измѣняется ли температура, или же она остается неизмѣнной, объ этомъ судить съ помощью термометра. Онъ состоитъ изъ маленькаго шарика, наполненнаго ртутью и соединеннаго съ капиллярной трубкой; въ этой трубкѣ ртуть занимаетъ определенное положеніе, которое, вслѣдствіе расширенія ртути отъ нагрѣванія, запертъ отъ температуры. Если термометръ привести въ соприкосновеніе съ тѣломъ, то сейчасъ же начинается переходъ тепла, а ртуть поднимается или опускается, смотря по тому, въ какомъ направленіи переходитъ теплота—отъ тѣла къ термометру или обратно. Если же ртуть остается въ покоѣ, то это показываетъ, что оба имѣютъ одну и ту же температуру: Такъ какъ всякой температурѣ соответствуетъ определенное стояніе ртути въ термометрѣ, то съ помощью его оказывается возможнымъ сравнивать температуры также и различныхъ тѣлъ. Вслѣдствіе необходимости имѣть для этой цѣли одну и ту же систему обозначеній, въ наукѣ во всеобщее употребленіе вошла слѣдующая.

На основаніи опыта было установлено, что температура тающего льда всегда одна и та же; потому что, опредѣливши въ любомъ термометрѣ точку стоянія ртути при опусканіи его въ тающій ледъ, при повтореніи опыта, всегда оказывается, что ртуть всякій разъ доходитъ до одной и той же точки.

Одинаковымъ образомъ оказалась постоянной температура кипящей воды<sup>1)</sup>.

Основываясь на этомъ, въ термометрѣ опредѣляютъ двѣ точки, на которыхъ останавливается ртуть въ тающемъ лѣдѣ и кипящей водѣ, и дѣлятъ промежутокъ между ними на 100 равныхъ частей. Первую точку обозначаютъ какъ  $0^{\circ}$ , вторую, какъ  $100^{\circ}$ , и соответствующимъ образомъ всякую промежуточную температуру. Для обозначенія же болѣе мелкихъ измѣненій темпера-

<sup>1)</sup> Но, измѣняясь нѣсколько въ зависимости отъ состоянія барометра, точка кипѣнія при одномъ и томъ же состояніи барометра всегда имѣетъ одно и то же значеніе. Такъ какъ извѣстно вліяніе, которое оказываетъ колебаніе барометра, то имѣется возможность при вычисленіяхъ дѣлать соответствующую поправку и приводить температуру кипѣнія къ какому угодно барометрическому состоянію.

туры градусы также дѣлятся на десятыя, сотыя, тысячныя и т. д. части.

Въ температурѣ примѣнны тѣ же самыя законы, которые на стр. 16 были уже изложены въ примѣненіи къ давленію.

Если два тѣла при изслѣдованіи ихъ съ помощью термометра имѣютъ одну и ту же температуру, то между ними и при непосредственномъ ихъ соприкосновеніи также не обнаружится никакого перехода теплоты. Изъ этого слѣдуетъ, что *два температуры, равныя какой нибудь третьей, равны также и между собою*; это положеніе является только непосредственнымъ обобщеніемъ опыта, и его нельзя, напримѣръ, выводить изъ абстрактнаго положенія, согласно которому двѣ величины, порознь равныя третьей, равны также и между собою. Дѣло въ томъ, что температуры представляютъ собою не величины, а напряженія; если сложить вмѣстѣ два тѣла, имѣющія одинаковую температуру, то удвоенной температуры не получится, но окажется та же самая. Значитъ, нужно отдѣльно установить, что указанное общее положеніе, которое находитъ примѣненіе къ величинамъ, можетъ примѣняться и къ температурамъ, и вообще къ напряженіямъ. Опытъ показалъ правильность такого примѣненія ко всемъ извѣстнымъ напряженіямъ.

**Сжимаемость.** Протяженность, занимаемая тѣломъ, измѣняется въ зависимости отъ давленія и температуры. Съ увеличеніемъ давленія она всегда уменьшается, и соответственный размѣръ этого измѣненія называется *сжимаемостью* тѣла. При данномъ измѣненіи давленія уменьшеніе протяженности, очевидно, пропорціонально самой протяженности, занимаемой тѣломъ, потому что если опредѣлить уменьшеніе протяженности для *единицы протяженности* какого нибудь тѣла, то для протяженности, заключающей въ себѣ *n* такихъ единицъ, уменьшеніе протяженности также будетъ въ *n* разъ больше, потому что протяженности могутъ непосредственно суммироваться. Далѣе, при небольшихъ измѣненіяхъ давленія, уменьшеніе протяженности оказывается пропорціональнымъ также и этому измѣненію; но если давленіе производить значительное измѣненіе протяженности, то о пропорціональномъ отношеніи не можетъ быть больше рѣчи. Дѣло въ томъ, что тѣло, доведенное до очень малаго объема является уже не тѣмъ самымъ, что и прежде, когда оно занимало большій объемъ, и поэтому нельзя допустить, чтобы его свойства остались безъ измѣненія.

Въ тѣхъ предѣлахъ, въ которыхъ измѣненіе объема можно считать пропорціональнымъ измѣненію давленія, сжимаемость



или уплотненіе тѣла выражается слѣдующей формулою. Если измѣненіе давленія обозначить буквою  $p$ , измѣненіе объема— $v$ , а первоначальный объемъ  $V$ , то коэффициентъ сжатія  $\varepsilon$  выражается слѣдующимъ образомъ:  $\varepsilon = -\frac{v}{pV}$ , т. е. сжатіе равняется

частному отъ дѣленія наблюдаемаго измѣненія объема на произведеніе изъ первоначальнаго объема и измѣненія давленія. Предположимъ,  $V=1$  и  $p=1$ , тогда  $\varepsilon = -v$ , другими словами, сжимаемость равняется уменьшенію объема, производимому единицей давленія въ единицѣ объема.

Впрочемъ, численное значеніе этого свойства колеблется въ очень широкихъ предѣлахъ, въ зависимости отъ природы разсматриваемыхъ тѣлъ, и для наиболѣе важныхъ изъ нихъ въ дальнѣйшемъ будетъ опредѣлено болѣе конкретно.

**Расширеніе отъ теплоты.** Помимо давленія, протяженность находится въ зависимости также и отъ *температуры*. Эта зависимость выражается совершенно такой же формулою, какъ и сжатіе, разъ только принять за коэффициентъ *расширенія отъ теплоты* расширеніе единицы объема при нагрѣваніи на одинъ градусъ. Слѣдовательно, если опять черезъ  $V$  обозначить объемъ, черезъ  $v$  его измѣненіе, а черезъ  $t$  измѣненіе температуры, то расширеніе отъ температуры  $\alpha$  опредѣляется формулою  $\alpha = \frac{v}{tV}$ .

Здѣсь также расширеніе  $v$ , при прочихъ равныхъ условіяхъ, естественно, является пропорціональнымъ первоначальному объему  $V$ ; тогда какъ о вліяніи температуры этого нельзя сказать. Здѣсь опять таки при различныхъ температурахъ тѣло получаетъ различныя свойства, и въ большинствѣ случаевъ оказывается, что  $\alpha$ , коэффициентъ расширенія даннаго тѣла, при разныхъ температурахъ имѣетъ различныя значенія. Между этими значеніями тѣмъ меньше различія, чѣмъ ближе другъ къ другу лежатъ температуры, другими словами, это *непрерывныя функции* температуры. Однако, такая функціональная зависимость продолжается только до тѣхъ поръ, пока тѣло подъ вліяніемъ температуры не превращается внезапно или скачкомъ въ какое нибудь другое, какъ, напримѣръ, ледъ при нагрѣваніи превращается въ воду.

Нѣкоторыя, очень немногія тѣла при нагрѣваніи не только не расширяются, но даже уменьшаютъ свой объемъ. Но вообще эти случаи являются рѣдкимъ исключеніемъ изъ общаго правила: увеличеніе объема съ повышеніемъ температуры.

Если замкнутое со всѣхъ сторонъ пространство дѣлаетъ невоз-

возможнымъ расширеніе тѣла подѣ вліяніемъ нагреванія, то начина-  
 етъ измѣняться его упругость, а именно, она возрастаетъ по тому  
 же самому правилу, по которому происходитъ увеличеніе объема  
 огромнаго большинства тѣлъ при нагреваніи. Очевидно, полу-  
 чается тоже самое состояніе, какъ, если бы сначала нагревать тѣло  
 при начальномъ давленіи, а затѣмъ посредствомъ увеличенія дав-  
 ленія уменьшать его объемъ до первоначальной его величины.  
 При этомъ величина сжатія  $\varepsilon$  является руководящей, и изъ трехъ  
 величинъ: сжимаемости, расширенія отъ теплоты и измѣненія дав-  
 ленія подѣ вліяніемъ нагреванія — только какія нибудь двѣ на-  
 ходятся въ взаимной зависимости; третья же всегда является  
 функцией двухъ другихъ.

Теперь намъ остается найти математическое выраженіе для  
 этого свойства. Оно до сихъ поръ еще не получило никакого  
 общепотребительнаго названія; по нашему мнѣнію его слѣдуетъ  
 называть температурнымъ давленіемъ. Это свойство очевидно,  
 не зависить отъ объема, такъ какъ по опредѣленію объемъ не  
 испытываетъ никакого измѣненія; значитъ, онъ не можетъ даже  
 вліять какъ нибудь на численную величину названнаго свойства.  
 Въ тому же выводу приводитъ и вычисленіе. Если объемъ тѣла  
 обозначимъ черезъ  $V$ , то увеличеніе его объема  $v$  отъ повyshенія  
 температуры, равнаго  $t$ , выражается соотвѣтственно уравненію  
 на стр. 23 слѣдующимъ образомъ:  $v = aV/t$ . Съ другой стороны,  
 измѣненіе объема въ зависимости отъ давленія  $p$  выражается такъ:  
 $v = -\varepsilon Vp$ ; оба выраженія для  $v$  согласно опредѣленію должны быть  
 равны. Слѣдовательно,  $aVt = -\varepsilon Vp$ , или  $t/p = -\varepsilon/a$ . По отноше-  
 нію  $t/p$  является ничѣмъ инымъ, какъ температурнымъ давленіемъ  
 или измѣненіемъ упругости при постоянномъ объемѣ отъ измѣ-  
 ненія температуры на единицу; такимъ образомъ, математиче-  
 ское значеніе температурнаго давленія равняется отношенію  
 сжимаемости къ расширенію отъ теплоты. Поэтому можно вы-  
 числить одну изъ этихъ трехъ величинъ, если извѣстны двѣ  
 другія.

Какъ было уже сказано, каждая изъ этихъ трехъ величинъ  
 зависитъ отъ давленія и температуры. Впрочемъ, эти величины  
 являются *специфическими* свойствами веществъ, т. е. для однихъ  
 и тѣхъ же веществъ онѣ одинаковы. Для точнѣе, одинаковыми  
 называются такія вещества, для которыхъ эти свойства (на ряду  
 со многими другими) имѣютъ одни и тѣ же значенія.

## ВТОРАЯ ГЛАВА.

### Формы состоянія.

**Формы состоянія.** На ряду со свойствами, которыми всё тѣло обладаютъ въ одинаковой степени, есть еще и такія свойства, которыя у разныхъ тѣлъ выражены по существу неодинаково, и которыя въ виду этого могутъ служить для раздѣленія тѣлъ на группы или классы, въ зависимости отъ присутствія или отсутствія того или другого изъ этихъ свойствъ. Совокупность такихъ различій выражается тремя *формами состоянія*, въ которыхъ могутъ явиться тѣла; *тѣла* бывають *твердыми, жидкими и газообразными*.

Названіе формы состоянія для названныхъ трехъ формъ, въ которыхъ являются тѣла, оправдывается рѣзкими отличіями формы или внѣшняго вида. Между тѣмъ какъ твердыя тѣла имѣютъ свой собственный опредѣленный видъ и могутъ его сохранять, жидкости принимаютъ формы, которыя зависятъ отъ внѣшнихъ причинъ, но сохраняютъ свой собственный объемъ при всѣхъ такихъ измѣненіяхъ формы. Наконецъ, газы не имѣютъ ни опредѣленнаго внѣшняго вида, ни опредѣленнаго объема; соответствующія величины того и другого свойства зависятъ отъ сосудовъ, въ которыхъ они находятся.

Въ связи съ этими кардинальными свойствами находятся другія, къ подробному описанію которыхъ мы должны теперь перейти.

**Твердыя тѣла. Кристаллы.** Твердыя тѣла характеризуются тѣмъ, что они имѣютъ опредѣленный внѣшній видъ и сохраняютъ его до тѣхъ поръ, пока та или другая работа не измѣнитъ его. Этотъ внѣшній видъ можетъ быть произвольнымъ или случайнымъ, какъ, на примѣръ, видъ стклянки или стеклянныхъ осколковъ разбитой стклянки, или же формы твердаго тѣла могутъ быть закономѣрными, на примѣръ, кубы или подобныя кубу образованія, свойственныя поваренной соли. Такого рода формы твердаго тѣла называются *кристаллами*. Большинство твердыхъ тѣлъ отличается кристаллической формой, правда, очень часто вследствие внѣшнихъ случайностей довольно уродливой и въ нѣкоторыхъ случаяхъ даже съ трудомъ распознаваемой. Смотри по обстоятельству, кристаллы даже одного и того же вещества могутъ быть крупными или мелкими, а также различаться между собою и во многихъ другихъ отношеніяхъ. Однако, закономѣрность проявляется въ томъ, что кристаллы одного и того же вещества, какъ бы велики ни были ихъ различія по величинѣ и внѣшнему виду;

образованы плоскостями, пересекающимися всегда под одним и тѣмъ же угломъ. Такъ, напримѣръ, всё кристаллы поваренной соли образованы плоскостями, наклоненными другъ къ другу подъ прямымъ угломъ такъ, что онѣ образуютъ кубы и прямоугольные параллелепипеды. Вслѣдствіе же того, что плоскости, ограничивающія различные кристаллы одного и того же вещества, можно мысленно переносить каждую параллельно самой себѣ (потому что углы, подъ которыми онѣ взаимно пересекаются, отъ этой операціи не измѣняются), то изъ каждаго кристалла можно получить одну и ту же форму (напримѣръ, кубъ); на этомъ основаніи о такихъ кристаллахъ говорятъ, что онѣ имѣютъ одну и ту же кристаллическую форму.

Кристаллическая форма является такимъ же специфическимъ свойствомъ различныхъ тѣлъ, какъ ихъ плотность и цвѣтъ, потому что всякая даже самая маленькая частица тѣла, еще доступная зрѣнію, обнаруживаетъ точно такую же кристаллическую форму, какъ и кристаллъ какой угодно величины, если, конечно, предположить, что эта форма не была измѣнена произвольно.

Раньше (стр. 4) было сказано, что (произвольная) форма не имѣетъ никакого значенія для характеристики веществъ, между тѣмъ какъ въ данномъ случаѣ кристаллическая форма указывается, какъ специфическое свойство твердыхъ веществъ. Противорѣчіе здѣсь только кажущееся; потому что рѣчь идетъ не о произвольныхъ формахъ, а о *природныхъ*, которыя получаютъ безъ всякаго содѣйствія челоука при всѣхъ условіяхъ самостоятельнаго образованія. Вѣдь было указано, что форма далеко не воицѣмъ и безусловно опредѣляется кристаллическимъ свойствомъ; этимъ отмѣченъ только тотъ фактъ, что она ограничена плоскостями, наклоненными другъ къ другу подъ опредѣленными углами. Взаимное разстояніе этихъ плоскостей, а вмѣстѣ съ тѣмъ величина и форма кристалловъ, могутъ еще при этомъ варіировать самымъ различнымъ образомъ.

Слѣдовательно, свойство кристалличности опредѣляетъ не внѣшнюю форму самое по себѣ, а только вѣкоторыя свойства безконечнаго множества внѣшнихъ формъ, которыя можетъ принимать какое-нибудь опредѣленное вещество.

Въ природѣ часто попадаются цѣлыя группы кристалловъ одного и того же вещества, такъ называемыя друзы. Если сравнить отдѣльные кристаллы, входящіе въ составъ такихъ друзъ, то оказывается, что они отличаются другъ отъ друга. Однако, однообразіе въ гранихъ углахъ тотчасъ же обнаруживаетъ близкое родство между отдѣльными индивидуумами, благодаря чему для спеціалиста

кристаллографа легко съ перваго же взгляда признать „тождество“ кристаллической формы во всѣхъ отдѣльныхъ экземплярахъ.

Но далеко не всѣ твердыя тѣла обладаютъ кристаллической формой. Нѣкоторые изъ нихъ, какъ, напримѣръ, стекло, смола, сплавленный сахаръ и т. д. не имѣютъ этого свойства; поэтому такія тѣла называютъ *безформенными* или *аморфными*. Ихъ распознаютъ по тому, что они никогда самопроизвольно не образуютъ гладкихъ поверхностей, пересекающихся подъ опредѣленными постоянными углами. Ихъ внѣшнія очертанія въ большинствѣ случаевъ представляютъ изогнутыя плоскости; такія же плоскости получаются и при раскалываніи ихъ, въ то время какъ при раскалываніи кристалловъ въ общемъ опять таки получаются ровныя грани, параллельныя нѣкоторымъ изъ ихъ естественныхъ ограничивающихъ плоскостей.

Дальнѣйшее различіе состоитъ въ слѣдующемъ. Свойства кристалла, отчасти связанныя съ *направленіями*, въ одномъ и томъ же тѣлѣ обнаруживаютъ различныя величины, если ихъ измѣряютъ по различнымъ направленіямъ. Такъ, напримѣръ, упругость, твердость, лучепреломленіе, а часто даже и цвѣтъ проявляются въ кристаллѣ различно, смотря по направленію. Въ безформенныхъ твердыхъ тѣлахъ ничего подобнаго не наблюдается; ихъ свойства имѣютъ одинаковыя величины по всѣмъ направленіямъ.

**Упругость и энергія формы.** Вопросъ, отчего зависить тотъ фактъ, что твердыя тѣла сохраняютъ свою внѣшнюю форму, разрѣшается слѣдующимъ образомъ; для измѣненія ихъ внѣшней формы требуется работа или механическая энергія, а потому, пока эта работа не затрачивается, до тѣхъ поръ и внѣшняя форма не можетъ измѣняться. Слѣдовательно, здѣсь рѣчь идетъ объ особой формѣ механической энергіи, называемой *упругостью* или *энергіей формы*.

Работа, которую употребляютъ для того, чтобы какому нибудь тѣлу придать новую внѣшнюю форму, можетъ приводить къ двоякаго рода различнымъ результатамъ. Или послѣ окончанія воздѣйствія, напримѣръ, послѣ стибанія, тѣло снова принимаетъ свою прежнюю форму; въ этомъ случаѣ оно освобождаетъ затраченную работу, потому что можетъ совершать работу, какъ, напримѣръ, пружина въ заведенныхъ часахъ приводитъ ихъ въ движеніе по мѣрѣ своего раскручиванія. Такое тѣло называется *упругимъ*: оно можетъ воспринимать и затѣмъ снова освобождать энергію формы, а количество этого рода энергіи вообще пропорціонально степени измѣненія первоначальной формы даннаго тѣла. Въ другомъ случаѣ, послѣ прекращенія механическаго дѣйствія тѣло сохраняетъ свою новую форму. Здѣсь затраченная на деформацию

работа, повидимому, исчезла, потому что тѣло не только не можетъ совершать никакой работы, когда оно принимаетъ свою первоначальную форму, но наоборотъ, требуется новое количество работы для того, чтобы вновь придать тѣлу его первоначальную форму. На основаніи закона сохраненія энергіи мы должны задать вопросъ, куда же дѣвается затрачиваемая на деформацию работа? Отвѣтъ говоритъ, что она переходитъ въ *теплоту*; если, напримеръ, нѣсколько разъ сгибать и разгибать въ одномъ и томъ же мѣстѣ палочку олова, то она очень замѣтно нагревается. Такія тѣла называются *не-упругими*, а то свойство, благодаря которому работа превращается въ теплоту, носитъ названіе *внутренняго тренія*. То же самое свойство въ дальнѣйшемъ мы опять таки найдемъ у жидкостей, только въ твердыхъ тѣлахъ оно развито въ гораздо большей степени.

Всѣ твердыя тѣла отличаются и тѣмъ и другимъ свойствомъ, но только въ самыхъ различныхъ степеняхъ. Нѣкоторые металлы, въ родѣ стали, могутъ воспринимать большія количества энергіи формы, потому что они въ состояніи подвергаться сильной деформации, не теряя способности, въ случаѣ возобновленія своей прежней формы, освобождать эту работу. Другіе металлы допускаютъ измѣненіе своей формы только въ очень узкихъ границахъ, за которыми наступаетъ превращеніе энергіи формы въ теплоту. Граница, отдѣляющая другъ отъ друга эти двѣ области называется *пределомъ упругости*. Даже самая упругія тѣла, въ родѣ стали, имѣютъ этотъ предѣлъ и совершенно измѣняютъ свой внѣшній видъ, если перейти этотъ предѣлъ. Съ другой стороны, даже видимо не-упругія тѣла, какъ свинецъ, въ очень узкихъ границахъ также обладаютъ упругостью.

**Энергія поверхностнаго натяженія.** Если вести еще дальшее измѣненіе внѣшней формы, то возникаетъ новое явленіе: тѣла *разламываются* или *разрываются*. Данное тѣло подвергается этому измѣненію тѣмъ легче, чѣмъ быстрее совершается измѣненіе внѣшней формы. Этотъ процессъ характеризуется тѣмъ, что при этомъ возникаютъ новыя *поверхности*, являющіяся мѣстомъ другой формы энергіи, *энергіи поверхностнаго натяженія*. Вслѣдствіе этого процессъ разламыванія, разрыванія, вообще раздробленія тѣлъ можетъ быть названъ затратой механической работы, результатомъ которой является образованіе энергіи поверхностнаго натяженія. По большей части болѣе или менѣе значительная часть затраченной работы одновременно превращается въ теплоту, и различныя машины для раздробленія считаются тѣмъ болѣе продуктивными, чѣмъ меньше въ нихъ работы

превращается въ теплоту. Больше подробныя свѣдѣнія объ энергіи поверхностнаго натяженія будутъ приведены въ отдѣлѣ о жидкостяхъ. Дѣло въ томъ, что, такъ какъ возникновение въ твердыхъ тѣлахъ новыхъ поверхностей всегда связано съ работами другого рода, то оказывается въ высшей степени труднымъ отдѣльно опредѣлить и изслѣдовать ту часть энергіи, которая приходится на долю поверхностнаго натяженія.

**Измѣненіе объема въ твердыхъ тѣлахъ.** Вліяніе давленія и температуры на объемъ твердыхъ тѣлъ въ высшей степени незначительно. Ихъ сжимаемость до того ничтожна, что величина ея въ продолженіи долгаго времени совершенно не поддавалась измѣренію, да и въ настоящее время можетъ быть измѣрена только съ трудомъ. Нѣсколько болѣе замѣтно расширеніе отъ теплоты; извѣстно много явленій повседневной жизни, которыя основываются на томъ, что твердая тѣла при повышенной температурѣ имѣютъ болѣе большой объемъ, нежели при низкой. Такъ, на примѣръ, можно вынуть крѣпко засѣвшую стеклянную пробку, нагрѣвши горло у стеклянки; горло стеклянки расширяется, прежде чѣмъ нагрѣваніе распространится и на пробку; вълѣдствіе этого оно сдвѣается просторнѣе и пробка легко вынимается.

Математическія значенія коэффициентовъ расширенія отъ теплоты (стр. 23) находятся въ большой зависимости отъ природы твердыхъ веществъ, но отъ температуры измѣняются мало. Нижеслѣдующая таблица содержитъ нѣсколько такихъ коэффициентовъ расширенія, соотвѣствующихъ „обыкновенной“ температурѣ, т. е. приблизительно 18°; согласно опредѣленію онѣ обозначаютъ ту часть объема, на которую онъ увеличивается отъ нагрѣванія на одинъ градусъ.

#### Расширеніе объема при 18°:

Свинець . . . . .	0,000083
Алюминій . . . . .	0,000065
Серебро . . . . .	0,000055
Мѣдь . . . . .	0,000048
Золото . . . . .	0,000041
Сталь . . . . .	0,000030
Платино-палладіевый сплавъ . . . . .	0,000026
Стекло . . . . .	0,00002—0,00003
Кварцъ сплавленный . . . . .	0,0000012

Отъ *кубическаго* расширенія отличаютъ *линейное* расширеніе; оно представляетъ собой растяженіе единицы длины при повышеніи

температуры на одинъ градусъ. Его величина опредѣляется съ совершенно достаточной точностью посредствомъ дѣленія кубическаго расширенія на три.

Существуетъ, однако нѣсколько твердыхъ тѣлъ, которыя въ данномъ случаѣ обнаруживаютъ противоположныя свойства, а именно, *уменьшаются* въ объемѣ при *повышеніи* температуры, но среди болѣе или менѣе извѣстныхъ тѣлъ не встрѣчается ни одного съ такимъ свойствомъ.

**Расширеніе кристалловъ отъ теплоты.** При общемъ увеличеніи протяженности, въслѣдствіе расширенія отъ теплоты, удлиненіе въ твердомъ тѣлѣ совершается, конечно, по *всѣмъ* направленіямъ, какова бы ни была форма тѣла. Если данное тѣло состоитъ изъ аморфнаго вещества, то *всѣ* эти расширенія происходятъ пропорціонально его измѣреніямъ, такъ что *вышнія* формы при разныхъ температурахъ остаются *геометрически подобными*.

Но въ кристаллахъ это явленіе вообще не имѣетъ уже мѣста, потому что по разнымъ направленіямъ они расширяются различно. Есть даже кристаллы, которые по однимъ направленіямъ при нагреваніи расширяются, а по другимъ сжимаются. *Однако, всѣ эти измѣненія всегда совершаются такимъ образомъ, что прямыя линіи въ кристаллахъ остаются прямыми, а плоскости—прежними ровными поверхностями.*

Если изъ различныхъ кристалловъ приготовить шарики и затѣмъ измѣнять ихъ температуру, то лишь нѣкоторые изъ нихъ останутся по прежнему шариками (съ нѣскольکو инымъ радиусомъ), остальные же потеряютъ видъ шарика и превратятся въ эллипсоиды или съ одной осью, или съ тремя осями. Эллипсоиды съ одной осью представляютъ овальныя или сплюснутыя формы, получающіяся путемъ вращенія эллипса вокругъ одной изъ его осей. Эллипсоиды съ тремя осями возникаютъ въ томъ случаѣ, если эллипсъ при вращеніи вокругъ одной изъ своихъ осей не остается постояннымъ, но то суживается, то расширяется, такъ что его точки описываютъ не круги, но (подобные) эллипсы. Такимъ образомъ, въ то время какъ эллипсоидъ съ одной осью въ сѣченіи, перпендикулярномъ къ оси вращенія, даетъ фигуру, подобную кругу, сѣченія эллипсоида съ тремя осями даютъ также эллипсы.

Поэтому, *всѣ* кристаллы дѣлятся на три *главныя группы: правильныя, одноосныя и трехосныя.*

Совершенно аналогичнымъ же образомъ ведутъ себя кристаллы и въ томъ случаѣ, если ихъ протяженность измѣняется не по причинѣ нагреванія или охлажденія, а въслѣдствіе измѣненія *давленія*. И здѣсь шарики или остаются шариками, или превра-



падаютъ въ эллипсоиды съ одной или тремя осями. Принадлежность различныхъ кристалловъ къ одному изъ трехъ классовъ оказывается та же самая, идетъ ли рѣчь о расширеніи отъ теплоты или о сжимаемости подъ вліяніемъ давленія. Последнее свойство, правда, изучено гораздо меньше, потому что оно имѣетъ лишь самыя ничтожныя величины.

Другія свойства, какъ, наприимѣръ, распространеніе свѣта и теплопроводность также обнаруживаютъ однородныя различія у различныхъ кристалловъ. При этомъ путемъ опыта установленъ общій законъ, по которому оказывается, что опредѣленные кристаллы принадлежатъ всегда къ *одному и тому же* классу, какія бы изъ указанныхъ свойствъ ни подвергались изслѣдованію.

**Жидкости.** Жидкія тѣла отличаются отъ твердыхъ тѣлъ, что они не имѣютъ собственнаго вѣднннго вида; напротивъ того, они принимаютъ всякую форму въ зависимости отъ тѣхъ или другихъ вѣднннхъ условій. Если жидкость налита въ сосудъ, то вѣднннй видъ ея обуславливается снизу формой сосуда, а сверху тяжестью, въ силу которой она распредѣляется возможно ниже. Результатомъ будетъ сплошное наполненіе нижней части сосуда, а сверху плоская поверхность перпендикулярная къ направленію силы тяжести.

**Энергія поверхностнаго натяженія.** На поверхности всякой жидкости кромѣ того проявляется дѣйствіе пѣкоторой энергіи, которая стремится довести размѣры этой поверхности до возможнаго минимума; она называется энергіей поверхностнаго натяженія, а ея напряженіемъ является *поверхностное натяженіе*; подъ вліяніемъ его падающія дождевыя капли принимаютъ шаровидную форму, какъ форму, совмѣщающую въ себѣ наименьшую поверхность при наибольшемъ объемѣ. Точно также и небольшія количества ртути принимаютъ форму шара, потому что у нихъ дѣйствіе поверхностнаго натяженія перевѣднннваетъ силу тяжести; чѣмъ крупнѣе капли, тѣмъ больше пересиливаетъ тяжесть, и капли становятся соответственно болѣе плоскими.

Въ случаѣ соприкосновенія жидкости съ газомъ, всегда обнаруживается дѣйствіе поверхностнаго натяженія въ только что указанномъ смыслѣ. Если же жидкость соприкасается съ твердыми тѣлами, то можетъ быть два различныхъ явленія. Или поверхностное натяженіе дѣйствуетъ такъ же, какъ въ случаѣ съ газомъ, или же возникаетъ поверхностное натяженіе противоположнаго характера, благодаря которому поверхность стремится не къ возможно малымъ, но къ *возможно большимъ* размѣрамъ. Въ этомъ случаѣ говорятъ, что твердое тѣло *смачивается* жид-

костью. Ртуть на стекляннoй поверхности можетъ служить при-  
мѣромъ перваго явленія, а масло на стеклѣ иллюстрируетъ вто-  
рой случай. Слѣдовательно, капля ртути на стекляннoй пластинкѣ  
принимаетъ (почти) шаровидную форму, а капля масла разли-  
вается на ней и стремится образовать возможно большую поверх-  
ность соприкосновенія. Отношеніе жидкостей къ твердымъ тѣ-  
ламъ преимущественно соотвѣтствуетъ второму случаю, т. е. между  
жидкими и твердыми тѣлами въ большинствѣ случаевъ обнару-  
живается смачиваніе.

Смачиваніе производитъ то, что поверхность смачиваемаго  
твердаго тѣла ведетъ себя такъ, какъ если бы она состояла изъ  
жидкости. Вслѣдствіе этого ея поверхность стремится сокра-  
щаться. Поэтому-то жидкости и поднимаются въ трубкахъ; по  
той же причинѣ наблюдается поднятіе жидкостей въ тѣхъ мѣстахъ,  
въ которыхъ онѣ соприкасаются со стѣнками сосудовъ. Поэтому  
поверхность смачивающей жидкости въ свою очередь является  
практически *горизонтальной* только въ среднихъ широкихъ сосу-  
довъ; около же края эта поверхность искривляется и дѣлается  
вогнутой вверхъ, а если ширина сосуда равняется только нѣсколь-  
кимъ сантиметрамъ или еще того меньше, то вся поверхность  
становится замѣтно изогнутой.

**Вязкость.** Способность жидкостей принимать любую форму,  
сообщаемую имъ совокупностью внѣшнихъ силъ, выражаетъ то,  
что не стоитъ никакого труда измѣнить внѣшній видъ жидкости  
(предполагается, что при этомъ не производится работы другого  
рода, напримѣръ, противъ силы тяжести). Только что сказанное  
и будетъ опредѣленіемъ *идеальной* жидкости, отъ которой всѣ  
дѣйствительныя болѣе или менѣе отличаются. Въ дѣйствитель-  
ности, конечно, требуется затрата работы для измѣненія взаим-  
наго положенія частей жидкости, и притомъ, смотря по роду жид-  
кости, и работа эта будетъ неодинаковой. Въ случаѣ эфира или  
горячей воды она будетъ пропорціонально меньше, а въ случаѣ  
сахарнаго сиропа—больше. То свойство, посредствомъ котораго  
измѣряется работа взаимнаго передвиженія частей жидкости, по-  
сильт названіе *вязкости* или *внутренняго тренія* жидкостей  
(стр. 28); въ эфирѣ или въ горячей водѣ оно ничтожно, а въ  
сахарномъ сиропѣ оказывается значительнымъ.

Если вязкость непрерывно возрастаетъ, то жидкость превра-  
щается въ твердое тѣло. Это явленіе можно наблюдать, напри-  
мѣръ, съ смолѣю, которая въ нагрѣтомъ состояніи обнаруживаетъ  
свойства густой жидкости, а въ охлажденномъ состояніи оказы-  
вается стекловиднымъ, хрупкимъ твердымъ тѣломъ. Стекло въ

свою очередь при высокой температурѣ представляють густую жидкость, а, по мѣрѣ охлажденія, безъ всякихъ перерывовъ переходить изъ этого состоянія въ твердое. Твердые тѣла, образующіяся изъ жидкостей путемъ непрерывнаго застыванія, всегда бываютъ аморфными (стр. 27), и, наоборотъ, аморфныя тѣла подъ вліяніемъ нагрѣванія размягчаются и постепенно превращаются въ жидкости, сначала еще очень густыя, а затѣмъ, по мѣрѣ дальнѣйшаго повышенія температуры, все болѣе и болѣе теряющія свою вязкость.

**Объемъ.** Если жидкости не имѣютъ своего собственнаго вѣдшаго вида, то все же имѣютъ собственную протяженность или свой объемъ. Сказаннаго не слѣдуетъ понимать такъ, что жидкости вообще не могутъ измѣнять своей протяженности; при опредѣленномъ давленіи и опредѣленной температурѣ протяженность жидкостей имѣетъ опредѣленную величину, а при измѣненіи этихъ условій она тоже измѣняется, но въ самой незначительной степени. Если, на примѣръ, удвоится давленіе, подъ которымъ на земной поверхности находятся всѣ тѣла вслѣдствіе тяжести воздуха, то протяженность воды измѣнится только на сорокъ три милліонныхъ части всей своей величины. Слѣдовательно, вслѣдствіе увеличенія давленія на одну атмосферу литръ воды сожмется только на 43 кубическихъ милліметра, а это такая величина, которую обнаружить и опредѣлить можно только съ помощью чувствительныхъ измѣрительныхъ приборовъ.

Остальныя жидкости въ этомъ отношеніи вполне подобны водѣ, но только въ большинствѣ случаевъ онѣ легче сжимаются. Степень этой легкости для различныхъ жидкостей различна, такъ что каждая изъ нихъ имѣетъ свою собственную величину сжатія.

Мѣрою для сжимаемости служитъ та часть всей протяженности, на которую уменьшается протяженность жидкости вслѣдствіе увеличенія давленія на единицу. Если вычислить уменьшеніе для единицы протяженности, то полученная числовая величина прямо даетъ коэффициенты сжимаемости или уплотненія. Такъ какъ въ качествѣ единицы давленія пользуются атмосферой, то сжимаемость воды, какъ показываетъ выше приведенное число, равняется 0,000043. Эта величина измѣняется въ зависимости отъ температуры, а также въ зависимости отъ давленія.

Измѣненіе протяженности, занимаемой жидкостью, въ зависимости отъ температуры совершается по правилу, по которому протяженность становится тѣмъ больше, чѣмъ выше температура.

Равныя протяженности различныхъ жидкостей подъ вліяніемъ нагрѣванія до одной и той же температуры увеличиваются въ весь-

на различной степени. Следовательно, расширение отъ теплоты является, подобно сжимаемости, также специфическимъ свойствомъ различныхъ жидкостей. Измѣряется оно здѣсь такъ же, какъ и въ твердыхъ тѣлахъ, той частью протяженности при  $0^{\circ}$ , на которую жидкость расширяется при повышеніи температуры на одинъ градусъ. Въ общемъ эта часть измѣняется съ измѣненіемъ температуры, потому что расширение оказывается тѣмъ больше, чѣмъ выше становится температура. И только одна ртуть въ предѣлахъ отъ  $0^{\circ}$  до  $100^{\circ}$  расширяется почти такъ же пропорціонально, какъ и газы, на расширеніи которыхъ основывается измѣреніе температуры, и потому ее расширеніемъ также можно пользоваться, какъ мѣрой температуры. Это дѣлается посредствомъ *ртутнаго термометра*, состоящаго изъ сравнительно широкаго наполненнаго ртутью сосудика и тонкой, соединенной съ нимъ трубки (стр. 21). Смотря по температурѣ, ртуть занимаетъ большую или меньшую протяженность и стоитъ въ трубкѣ на различной высотѣ, а по ее положенію въ трубкѣ, опредѣляемому по находящейся тутъ же табллицѣ или шкалѣ, можно уже судить и о температурѣ. Въ промежуткѣ между  $0^{\circ}$  и  $100^{\circ}$  ртуть увеличиваетъ свой объемъ на 0,0181, следовательно, ее коэффициентъ расширения равняется 0,000181.

Въ дѣйствительности, въ термометрѣ наблюдаютъ расширеніе не одной ртути, а разность между расширеніемъ ртути и расширеніемъ стекляннаго сосуда, въ которомъ она заключена. Но такъ какъ расширеніе стекла несравненно меньше расширенія ртути, то послѣдняя и поднимается въ трубкѣ, если температура возрастаетъ. Если бы, наоборотъ, расширеніе стекла было больше расширенія ртути, то съ повышеніемъ температуры она падала бы въ термометрѣ; наконецъ, въ случаѣ одинаковаго расширенія стекла и ртути, не наступало бы никакого измѣненія состоянія подѣ влияніемъ температуры.

**Свойства воды.** Правило, по которому съ повышеніемъ температуры объемъ жидкости увеличивается, въ одномъ очень важномъ случаѣ допускаетъ исключеніе. Въ промежуткѣ между  $0^{\circ}$  и  $4^{\circ}$  вода не расширяется, но сжимается. При  $4^{\circ}$  она принимаетъ свой минимальный объемъ, а при дальнѣйшемъ нагрѣваніи проявляетъ то же отношеніе, что и другія жидкости, потому что съ возрастаніемъ температуры ее объемъ непрерывно увеличивается. По этой причинѣ зимой, когда температура опускается ниже нуля, пруды и озера охлаждаются только до  $4^{\circ}$ , потому что, вслѣдствіе соприкосновенія съ холоднымъ воздухомъ или вслѣдствіе лучеиспусканія теплоты на поверхности, охлажденныя массы воды опус-

каются на дно, такъ какъ онѣ тяжелѣе, чѣмъ болѣе теплая вода. Но когда температура всей воды доходить до  $4^{\circ}$ , то болѣе холодная вода остается на поверхности, потому теперь она дѣлается легче и начинаеть въ концѣ концовъ замерзать. Появившійся ледъ также легче жидкой воды и потому также остается на поверхности. Вотъ та причина, почему зимой дѣло не доходитъ до полного замерзанія стоячихъ водъ, а ограничивается только образованіемъ ледяного слоя на поверхности.

Если налить воды въ сосудъ, подобный термометру, и слѣдить за ея состояніемъ, то предѣломъ пониженія столбика воды окажется положеніе ея не при  $4^{\circ}$ , а приблизительно при  $8^{\circ}$ . Это происходитъ оттого, что въ такомъ аппаратѣ можно наблюдать только *разность* между расширеніемъ жидкости и расширеніемъ сосуда. Напримѣръ, если аппаратъ нагрѣть отъ  $4^{\circ}$  до  $5^{\circ}$ , то вода хотя и расширяется, но мало, а увеличеніе объема стекляннаго сосуда совершается въ относительно большей степени, и потому водяной столбикъ опускается въ трубку. Только при  $8^{\circ}$  расширеніе воды беретъ, наконецъ, перевѣсъ, и водяной столбикъ начинаеть подниматься, по мѣрѣ повышенія температуры.

Такъ какъ плотность и емкость или удѣльный объемъ воды бываютъ нужны для многочисленныхъ измѣреній и вычисленій, то ниже дается таблица этихъ величинъ:

Температура.	Удѣл. объемъ.	Плотность.	Температура.	Удѣл. объемъ.	Плотность.
$0^{\circ}$	1.000132	0.999868	$15^{\circ}$	1.000874	0.999126
$1^{\circ}$	1.000073	0.999927	$16^{\circ}$	1.001031	0.998970
$2^{\circ}$	1.000032	0.999968	$17^{\circ}$	1.001200	0.998801
$3^{\circ}$	1.000008	0.999992	$18^{\circ}$	1.001380	0.998622
$4^{\circ}$	1.000000	1.000000	$19^{\circ}$	1.001571	0.998432
$5^{\circ}$	1.000008	0.999992	$20^{\circ}$	1.001773	0.998230
$6^{\circ}$	1.000032	0.999968	$30^{\circ}$	1.00435	0.99567
$7^{\circ}$	1.000071	0.999929	$40^{\circ}$	1.00782	0.99224
$8^{\circ}$	1.000124	0.999876	$50^{\circ}$	1.01207	0.98807
$9^{\circ}$	1.000192	0.999808	$60^{\circ}$	1.01705	0.98324
$10^{\circ}$	1.000273	0.999727	$70^{\circ}$	1.02270	0.97781
$11^{\circ}$	1.000368	0.999632	$80^{\circ}$	1.02899	0.97183
$12^{\circ}$	1.000476	0.999525	$90^{\circ}$	1.03590	0.95838
$13^{\circ}$	1.000596	0.999404	$100^{\circ}$	1.04343	0.95838
$14^{\circ}$	1.000729	0.999271			

**Измѣреніе плотности.** Измѣреніе *плотности* и *протяженности* производится гораздо легче въ жидкостяхъ, чѣмъ въ твер-

дыхъ тѣлахъ, поэтому послѣднее почти всегда основано на первомъ. Это зависитъ оттого, что жидкости заполняютъ данный имъ сосудъ легко и вполне, а потому позволяютъ просто и точно опредѣлять ихъ объемъ, между тѣмъ какъ у твердыхъ тѣлъ, особенно съ неправильной вѣшной формой, производить это гораздо труднѣе.

Простейшій способъ состоитъ въ томъ, что жидкость наливаютъ въ сосудъ опредѣленнаго объема и опредѣляютъ ее вѣсъ.

Такимъ путемъ для рѣшенія уравненій  $d = \frac{G}{V}$  и  $v = \frac{V}{G}$  получаютъ величины какъ  $V$ , такъ и  $G$ . Сосудомъ для этой цѣли служатъ, напримѣръ, колба съ длиннымъ горломъ, на которомъ сдѣлана черта, или же его наливаютъ жидкостью до верху и закрываютъ хорошо протшлифованной пробкой. Если разъ навсегда опредѣлить вѣсъ пустой колбы, такъ называемую „тару“, и ее объемъ, то для вычисленія плотности или протяженности жидкости требуется опредѣлить только вѣсъ колбы, наполненной жидкостью.

Объемъ колбы находятъ, наполняя ее жидкостью съ заранѣе извѣстной плотностью и опредѣляя вѣсъ послѣдней; частное отъ дѣленія вѣса на плотность и дастъ объемъ. Но вполне понятнымъ соображеніямъ предпочитаютъ пользоваться съ этой цѣлью водой, потому что ее вѣсъ (если только операція производится при 4°) непосредственно даетъ искомый объемъ.

Работа облегчается, если выбрать объемъ сосуда такимъ образомъ, чтобы онъ равнялся круглому числу кубическихъ сантиметровъ, напримѣръ, 1, или 10, или 100. При этомъ условіи, въ первомъ случаѣ вѣсъ взятаго количества жидкости непосредственно опредѣляетъ ее плотность, а въ прочихъ—величину, въ десять или сто разъ большую.

При опредѣленіи вѣса слѣдуетъ имѣть въ виду, что благодаря давленію воздуха примѣшивается посторонняя сила, съ вліяніемъ которой необходимо считаться.

Другое широко применяемое средство для опредѣленія плотности жидкостей состоитъ въ томъ, что въ жидкость помещаютъ *поплавокъ* съ длинной цилиндрической шейкой и наблюдаютъ, до какой точки онъ погружается въ жидкость. По закону Архимеда онъ погружается до тѣхъ поръ, пока вѣсъ вытѣсненной имъ жидкости не сдѣлается равнымъ его собственному. Такимъ образомъ, въ то время какъ первый способъ даетъ возможность опредѣлять вѣса равныхъ объемовъ, съ помощью послѣдняго способа получаютъ объемы одинаковыхъ вѣсовъ. Сдѣлавши отсчетъ на шейкѣ поплавокъ или ареометра, находятъ объемъ, занимаемый жидкостью, которая вѣситъ столько же, сколько и поплавокъ.

Если на шейкѣ поплавокъ сдѣлать дѣленія, соответствующія опредѣленнымъ частямъ полного его объема, то получается непосредственно протяженность жидкости, подобно тому какъ посредствомъ предыдущей операціи прямо получается ея плотность.

Но принципомъ Архимеда можно воспользоваться также и для непосредственнаго опредѣленія плотности. Съ этой цѣлью поплавокъ устраиваютъ такимъ образомъ, чтобы онъ *весь погрузился* въ жидкость и всегда вытѣснялъ бы одинаковые объемы жидкости. Въ этомъ случаѣ опредѣляютъ силу, съ какой онъ стремится подняться, т. е. опредѣляютъ, насколько онъ становится легче въ жидкости, чѣмъ въ воздухѣ. Сила, выталкивающая поплавокъ вверхъ, равняется вѣсу вытѣсненной жидкости, объемъ которой равняется объему поплавка. Если объемъ поплавка выражается круглымъ числомъ кубическихъ сантиметровъ, то уменьшеніе его вѣса, вследствие погруженія въ жидкость, непосредственно или почти непосредственно выражаетъ плотность послѣдней.

Это производится слѣдующимъ образомъ. Поплавокъ привязываютъ на тонкой нити или проволоцѣ къ вѣсамъ и затѣмъ взвѣшиваютъ его сначала въ воздухѣ, а потомъ въ изслѣдуемой жидкости. Для опредѣленія его объема взвѣшиваютъ въ водѣ; уменьшеніе вѣса при погруженіи въ воду равняется объему тѣла, если считать первое въ граммахъ, а послѣдній въ кубическихъ сантиметрахъ.

Описанные способы примѣняются также и для опредѣленія плотности и протяженности *твердыхъ* тѣлъ. Если, на примѣръ, пользуясь первымъ способомъ, взвѣсить колбу сначала пустую, затѣмъ съ какимъ-либо количествомъ помѣщеннаго въ нее твердаго тѣла, то прежде всего получится  $G$ , вѣсъ твердаго тѣла. Наполнивши затѣмъ колбу до черты водой и снова взвѣсивши ее послѣ этого, по увеличенію вѣса находятъ равный этому увеличенію вѣсъ воды, занимающей въ колбѣ пространство, не занятое твердымъ тѣломъ. Если вычестъ этотъ вѣсъ изъ полного вѣса воды, который вмѣщается въ пустой колбѣ, то получаютъ разность, равную вѣсу воды, вытѣсненной твердымъ тѣломъ, а этотъ вѣсъ численно равняется объему  $V$ .

Наилучшее примѣненіе принципа Архимеда для опредѣленія плотности *твердыхъ* тѣлъ состоитъ въ подвѣшиваніи тѣла къ вѣсамъ на волоскѣ или на очень тонкой проволоцѣ и въ послѣдующемъ опредѣленіи его вѣса въ воздухѣ и въ водѣ, въ которую тѣло погружается. Первое число прямо даетъ  $G$ , а второе число равняется  $G$  минусъ сила, выталкивающая тѣло изъ воды, т. е. минусъ вѣсъ вытѣсненной воды. Посредствомъ вычитанія второго

числа изъ перваго находится вѣсь вытѣсненной воды, который равняется объему  $V$  твердаго тѣла.

**Жидкіе кристаллы.** На стр. 32 описанъ переходъ между жидкостями и твердыми тѣлами, который основывается на томъ, что внутреннее треніе становится весьма значительнымъ, при чемъ одновременно появляется измѣримая упругость, т.-е. небольшія деформации уничтожаются вслѣдъ за прекращеніемъ дѣйствія вызвавшихъ ихъ силъ; кромѣ такого перехода, существуетъ еще другой родъ перехода, до известной степени прямо противоположнаго характера. Въ то время, какъ въ первомъ случаѣ твердыя тѣла, возникающія изъ жидкостей въ процессѣ непрерывнаго измѣненія свойствъ, оказывались аморфными и изотропными, тѣла, о которыхъ сейчасъ идетъ рѣчь, будучи кристаллическими, тѣмъ не менѣе отличаются соответственно ничтожнымъ внутреннимъ треніемъ, а также едва измѣримой или скорѣе совершенно неизмѣримой упругостью. Поэтому они вполне заслуженно называются *жидкими кристаллами* и *кристаллическими жидкостями*. Ихъ кристаллическая природа сказывается, главнымъ образомъ, въ оптическихъ свойствахъ; свѣтъ распространяется въ нихъ, въ зависимости отъ направленія, съ различной скоростью, чѣмъ обуславливаются далѣе специфическія особенности преломленія свѣта, проявляющіяся относительно поляризованнаго свѣта. Во всѣхъ прочихъ отношеніяхъ они обнаруживаютъ свойства жидкостей, потому что образуютъ капли подъ вліяніемъ поверхностнаго натяженія. При этомъ обнаруживается цѣлый рядъ постепенныхъ переходовъ: формы, наиболѣе близко стоящія къ твердымъ тѣламъ, даютъ еще до известной степени кристаллическія образования, но только вслѣдствіе пластичности ихъ массы ребра и углы округлены дѣйствіемъ поверхностнаго натяженія. Въ другихъ случаяхъ эта способность кристаллизоваться выражается только при благоприятныхъ условіяхъ; наконецъ, разнovidности, ближе всего стоящія къ жидкостямъ, не обнаруживаютъ ничего подобнаго, а образуютъ лишь круглыя капли.

Жидкіе кристаллы встрѣчаются сравнительно рѣдко; изъ тѣхъ многихъ тысячъ различныхъ веществъ, которыя изучены, на ихъ долю приходится лишь нѣсколько десятковъ.

**Газы.** Газы отличаются отъ жидкостей тѣмъ, что они не имѣютъ ни своего собственнаго вѣснаго вида, ни объема. Поэтому всякій объемъ, въ которомъ газы находятся, заполняется ими не частично, какъ жидкостями, но цѣлкомъ.

Причина, вслѣдствіе которой данное количество газа сплотно наполняетъ всякій объемъ, въ какомъ бы оно ни находилось,



называется его *давленіемъ*. Давленіе представляетъ собой напряженіе объемной энергіи (стр. 17). Твердыя и жидкія тѣла не обнаруживали подобнаго свойства, потому что они имѣютъ опредѣленный объемъ и благодаря этому наполняютъ занимаемое ими пространство лишь настолько, насколько это соотвѣтствуетъ ихъ объему.

**Законъ Бойля.** Чѣмъ больше объемъ даннаго количества газа, тѣмъ меньше его давленіе или стремленіе занять еще большее пространство. Отношеніе между обѣими величинами самое простое, какое только можно представить; онѣ обратно пропорціональны другъ другу. Если объемъ увеличивается въ  $n$  разъ, то давленіе уменьшается до  $\frac{1}{n}$  части своей первоначальной величины. По

имени того, кто первый открылъ этотъ законъ, онъ называется закономъ Бойля. Если обозначить измѣренное опредѣленными единицами давленіе черезъ  $P$ , то законъ Бойля выражается формулой:  $PV = K$ , въ которой  $K$  означаетъ постоянную величину, зависящую отъ количества испытываемаго газа и пропорціональную этому количеству.

Такимъ образомъ, въ то время какъ количества твердыхъ и жидкихъ тѣлъ можно обозначать какъ по вѣсу, такъ и по объему, потому что оба эти фактора пропорціональны другъ другу, въ газахъ объемъ бываетъ пропорціоналенъ количеству газа только при постоянномъ давленіи. При различныхъ давленіяхъ вѣсъ даннаго объема газа оказывается пропорціональнымъ давленію, другими словами, въ одно и то же пространство входитъ тѣмъ больше газа, чѣмъ больше давленіе, подъ которымъ онъ находится. Эти отношенія выражаются уравненіемъ  $PV = K$ , вслѣдствіе чего величиной  $K$  можно пользоваться, какъ мѣрой для опредѣленія количества, т. е. вѣса газовъ.

Значеніе постоянной  $K$  обнаруживается, если предположить, что  $P = 1$ . Это значитъ: константа  $K$  равняется объему газа при давленіи, равномъ единицѣ. Тѣмъ же самымъ путемъ, предполагая  $V = 1$ , находятъ, что  $K$  равняется давленію газа при объемѣ, равномъ единицѣ.

За единицу давленія физики согласились принимать гидростатическое давленіе столба ртути въ 76 сантиметровъ высоты, и эту единицу называютъ *атмосферой*, потому что она равняется приблизительно среднему давленію воздуха на поверхности земли (стр. 16). Слѣдовательно, подъ этимъ давленіемъ находятся всѣ газы, если между ними и окружающимъ воздухомъ имѣется равновѣсіе. Въ томъ случаѣ, когда газы отдѣляются отъ вѣшняго

воздуха посредством подвижного слоя воды или ртути, необходимо бывает принимать въ расчетъ гидростатическое давленіе этихъ жидкостей, насколько оно обнаруживается изъ разности уровней жидкости по отношенію къ газу и по отношенію вѣшному воздуху, и притомъ приходится прибавлять его или отнимать, смотря по тому, увеличиваетъ ли оно или уменьшаетъ атмосферное давленіе. Такъ какъ плотность ртути равняется 13,6, то высота водяного столба въ 13,6 сантиметра эквивалентна столбу ртути высотой въ 1 сантиметръ.

Давленіе воздуха, насколько оно измѣряется состояніемъ барометра, не представляетъ постоянной величины, но подвергается постояннымъ колебаніямъ; поэтому, его нужно всякій разъ опредѣлять особо, если желаютъ измѣрить давленіе газа, который не со всѣхъ сторонъ отдѣляется отъ вѣшняго воздуха неподвижными стѣнками. Для этой цѣли служитъ барометръ, который позволяетъ прочесть это давленіе обыкновенно прямо въ сантиметрахъ высоты ртутнаго столба.

Когда излагается законъ Бойля, то допускаютъ, что *температура* не измѣняется, но ничего не говорятъ относительно *высоты* этой температуры. Это свойство закона Бойля является закономъ природы, по которому онъ сохраняетъ свое значеніе для *всякой* температуры. Само собой разумѣется, измѣненіе температуры влечетъ за собой соответствующее измѣненіе давленія или объема газа; тѣмъ не менѣе для любой постоянной температуры законъ Бойля сохраняется во всей своей силѣ.

**Законъ Гей-Люссана.** Какъ только что было сказано, объемъ газовъ также измѣняется вмѣстѣ съ температурой. А именно, съ повышеніемъ температуры всѣ газы измѣняютъ свой объемъ (или въ случаѣ его постоянства—свое давленіе) въ томъ же самомъ направленіи, т.-е. увеличиваютъ его, причемъ *всѣ газы совершенно одинаково*. Следовательно, въ то время какъ всякое твердое или жидкое тѣло имѣетъ свой особенный коэффициентъ расширенія, въ газахъ это свойство совершенно не зависитъ отъ природы вещества. Точно такимъ же характеромъ отличается и свойство сжимаемости газовъ; дѣйствительно, закону Бойля точно также подчиняются всѣ газы, совершенно независимо отъ всѣхъ ихъ вещественныхъ различій.

Такимъ образомъ, если измѣрить извѣстный объемъ какого нибудь газа при опредѣленномъ давленіи и при 0° или при температурѣ талющаго льда, а затѣмъ этотъ газъ при томъ же давленіи нагрѣть до 100°, т.-е. до температуры кипящей воды, то, съ какимъ бы газомъ ни производился этотъ опытъ, расширеніе

объема всегда будетъ одно и то же. Это увеличеніе объема всегда составляетъ  $\frac{100}{273}$  частей того объема, который газъ занималъ при  $0^\circ$ , или  $0,367$  этого объема. Если этотъ температурный интервалъ раздѣлить на 100 частей, такъ чтобы каждой такой части соответствовало одно и то же увеличеніе объема, и назвать каждую полученную часть градусомъ, то увеличеніе объема на каждый градусъ окажется равнымъ  $\frac{1}{273}$ , или  $0,00367$  объема при нулѣ.

**Абсолютная точка нуля и абсолютная температура.** Температура таящаго льда представляетъ произвольно выбранную точку, ниже которой можно идти еще очень далеко. Если, согласно предварительному условію, считать градусы температуры внизъ и отъ этой точки такимъ же порядкомъ, чтобы на каждый градусъ приходилась  $\frac{1}{273}$  часть объема при таеніи льда, то, какъ это ясно, можно спуститься внизъ еще на 273 такихъ градуса; но при  $-273^\circ$  объемъ газа сдѣлался бы равнымъ нулю, а при еще болѣе низкой температурѣ превратился бы даже въ отрицательную величину, что являлось бы ирраціональнымъ предположеніемъ. Однако посмотримъ, что говорить объ этомъ предположеніи непосредственные опыты полученія очень низкихъ температуръ?

Они отвѣчаютъ на этотъ вопросъ, что до сихъ поръ не удалось только на 10 приблизительно градусовъ дойти до той температуры, при которой объемъ газа сдѣлался бы равнымъ нулю, или  $263^\circ$  ниже  $0^\circ C$  составляютъ предѣлъ, потому что всякій дальнѣйшій шагъ ниже этой точки представляетъ чрезвычайно большія затрудненія. Весьма вѣроятно, что можетъ быть даже и совсѣмъ не будутъ достигнуты болѣе низкія температуры, а потому за начальную нулевую точку для счета температуръ можно принять ту, которая лежитъ на  $273^\circ$  ниже точки таящаго льда, не считаясь съ тѣмъ, что въ будущемъ удастся получить отрицательныя температуры. Если за нуль принять именно эту температуру, по Цельзію равную  $-273^\circ$ , а систему новаго счета температуръ въ отличіе отъ общепринятаго назвать *абсолютной*, во всемъ же остальномъ пользоваться прежними равными градусами, то при точкѣ таящаго льда получится бы 273 такихъ градуса, а при точкѣ кипѣнія воды 373. Другими словами, абсолютныя градусы можно получить, прибавляя къ обыкновеннымъ или градусамъ Цельзія по 273, т. е., съ помощью формулы:  $T^0 = t^\circ + 273$ . Въ данномъ случаѣ  $T^0$  обозначаетъ градусы абсолютной температуры, а  $t^\circ$  — градусы Цельзія. Кроме того, абсолютныя температуры обозначаютъ, прибавляя букву *A*, а температуры Цельзія отмѣчаютъ буквой *C*.

Указанный способъ счета температуръ имѣеть крупныя научныя преимущества, въ разсмотрѣніе которыхъ здѣсь пока еще можно не входить. Только объ одномъ изъ нихъ надо упомянуть, а именно, о большей простотѣ, которую приобретаетъ, при употребленіи такого счета, выраженіе отношенія газомъ къ измѣненіямъ температуры.

Если обозначить черезъ  $V_0$  объемъ газа при точкѣ тающего льда, а черезъ  $V_t$  — объемъ газа при температурѣ  $t^\circ C$ , то послѣдній будетъ больше перваго на  $t/273$  частей объема при  $0^\circ C$ . Въ формулѣ мы имѣемъ  $V_t = V_0 + V_0 t/273$ , или  $V_t = V_0 (1 + t/273)$ . Если отсчитывать температуру отъ той точки, при которой объемъ газа сдѣлался бы равнымъ нулю, то объемъ станетъ прямо пропорціоналенъ числу градусовъ температуры или абсолютной температурѣ, а по формулѣ у насъ получится, что  $V_t = rT$ , гдѣ  $V_t$  является объемомъ при абсолютной температурѣ  $T$ , а  $r$  — объемомъ при абсолютной температурѣ единица.

Такъ какъ уже установлено, что эта послѣдняя температура находится на  $273^\circ$  ниже точки тающего льда и до сихъ поръ эта температура еще не была получена, то неизбежно является вопросъ, какимъ образомъ опредѣляется  $r$ ? Отвѣтъ получается посредствомъ преобразованія уравненія  $V_t = rT$  въ уравненіе  $r = V_t/T$ ; значить, просто наблюдаютъ объемъ при какой нибудь температурѣ  $T^0$ , а затѣмъ дѣлятъ его на число, обозначающее эту температуру и получающееся по способу вычисленія абсолютной температуры. Если, напримѣръ, объемъ наблюдаютъ при точкѣ тающего льда, то нужно раздѣлить его на абсолютную температуру тающего льда или на 273.

Благодаря этому выраженіе зависимости объема отъ температуры получаетъ видъ, сходный съ выраженіемъ зависимости его отъ давленія, потому что для великой температуры мы имѣемъ формулу  $V/T = r$ , гдѣ  $r$  въ свою очередь представляетъ постоянную величину. Какъ тамъ (стр. 39) константа обозначала объемъ при давленіи, равномъ единицѣ, такъ и здѣсь при температурѣ, равной единицѣ, константа обозначаетъ тоже объемъ. Слѣдовательно, если мы имѣемъ какое нибудь количество известнаго газа при абсолютныхъ температурахъ  $T_1$  и  $T_2$ , то получаютъ уравненія  $r = V_1/T_1$  и  $r = V_2/T_2$ , откуда слѣдуетъ, что  $V_1/T_1 = V_2/T_2$ , или  $V_1/V_2 = T_1/T_2$ , другими словами, объемы опредѣленнаго количества известнаго газа при различныхъ температурахъ (по при постоянномъ давленіи) относятся другъ къ другу такъ же, какъ абсолютныя величины этихъ температуръ.

Въ только что изложенныхъ разсужденіяхъ мы исходили изъ

предположенія, что давленіе можетъ быть какииъ угодно, если только оно остается постояннымъ, т.-е. согласно нашей предпосылкѣ данное измѣненіе температуры всегда сопровождается однимъ и тѣмъ же измѣненіемъ объема, подъ какииъ бы давленіемъ ни производили этотъ опытъ. Эта предпосылка справедлива, какъ показываетъ не только опытъ, но и слѣдующее разсужденіе. Допустимъ, что мы опредѣляли расширеніе для единицы давленія. Если теперь при той и другой температурѣ удвоить давленіе, то по закону Бойля какъ въ томъ, такъ и въ другомъ случаѣ объемъ будетъ равенъ половинѣ своей прежней величины. Слѣдовательно, *отношеніе* обоеихъ объемовъ, останется безъ перемѣны, потому что отъ умноженія обоеихъ членовъ отношенія на одну и ту же величину отношеніе не измѣняется. А законъ расширенія касается отношенія объемовъ при различныхъ температурахъ, а не ихъ абсолютной величины.

**Уравненіе газовъ.** Теперь надо отвѣтить еще на послѣдній вопросъ, какъ измѣняется объемъ газа подъ вліяніемъ одновременнаго измѣненія какъ температуры, такъ и давленія.

Исходнымъ пунктомъ является для насъ формула для постоянной температуры (стр. 39)  $PV = K$ , гдѣ  $K$  обозначаетъ объемъ подъ давленіемъ одной атмосферы. Эта формула сохраняетъ свое значеніе при всякой температурѣ, потому что законъ Бойля не зависитъ отъ температуры. Обозначимъ эту температуру черезъ  $T$ ; тогда  $K$  будетъ объемъ при давленіи, равномъ единицѣ, и при температурѣ  $T$ . Но для этого объема имѣется уравненіе  $K = rT$  (стр. 42), а при подстановкѣ полученнаго значенія  $K$  въ предыдущее уравненіе получаютъ выраженіе  $PV = rT$ . Здѣсь  $P$ ,  $V$  и  $T$  обозначаютъ какія угодно величины давленія, объема и температуры, въ то время, какъ  $r$  не что иное, какъ объемъ при температурѣ, равной единицѣ, и при давленіи, равномъ единицѣ; при данномъ количествѣ газа первыя величины являются переменными въ какииъ угодно предѣлахъ, а послѣдняя—постоянной. Такимъ образомъ,  $r$ , являясь мѣрой для количества газа, при всякомъ давленіи и всякой температурѣ выражается формулой  $r = PV/T$ .

Уравненіе  $PV = rT$  называется *уравненіемъ газовъ* и имѣеть въ высшей степени важное значеніе какъ въ физикѣ, такъ и въ химіи.

## ТРЕТЬЯ ГЛАВА.

### Смѣси, растворы и чистыя вещества.

**Классификація веществъ.** Если на основаніи специфическихъ свойствъ твердыхъ тѣлъ, все равно естественнаго ли происхожденія или искусственнаго производства, распределять ихъ въ группы, то при этомъ обнаруживается слѣдующій фактъ. Всегда оказывается большое число различныхъ тѣлъ, имѣющихъ одни и тѣ специфическія свойства. Вслѣдствіе этого возможно распределить по классамъ многія тѣла такимъ образомъ, что въ каждомъ классѣ всѣ относящіяся къ нему тѣла имѣютъ одни и тѣ специфическія свойства или состоятъ изъ одного и того же вещества. Значитъ, различныхъ веществъ оказывается гораздо меньше, чѣмъ различныхъ тѣлъ.

Возможность дѣлать такія различія основывается, какъ указано, на разнообразіи специфическихъ свойствъ. Поэтому мы рассмотримъ подробнѣе эти свойства, и должны прежде всего задать слѣдующій вопросъ. Положимъ, мы сопоставляемъ различныя тѣла, *одинаково* имѣющія *одно* опредѣленное специфическое свойство. Будутъ ли въ такомъ случаѣ прочія ихъ свойства различными, такъ что могли бы получаться совершенно различныя дѣленія, смотря по тому, какое изъ этихъ свойствъ будетъ положено въ основу классификаціи?

На этотъ вопросъ можно дать апріорный отвѣтъ. Такъ какъ въ общемъ нами свидѣнія о веществѣ, изъ котораго состоятъ различныя тѣла, могутъ имѣть только одинъ опредѣленный смыслъ, то должна существовать также одна опредѣленная классификація тѣлъ по ихъ специфическимъ свойствамъ. Какимъ образомъ это достигается, надо выяснять болѣе точно. Съ помощью непосредственнаго наблюденія мы можемъ замѣтить различія между извѣстными свойствами только въ грубой формѣ; такъ, на примѣръ, существуетъ множество разнообразныхъ тѣлъ, которыя всѣ *блѣзго* цвѣта, а въ остальномъ имѣютъ весьма различныя свойства. Значитъ, въ разсматриваемомъ случаѣ специфическое свойство, *блѣзый* цвѣтъ, одно и то же, а всѣ другія могутъ быть различными. Но *вѣдъ* *блѣзый* цвѣтъ находится въ связи съ извѣстными оптическими свойствами, а въ особенности съ *лучепреломленіемъ*. Если опредѣлить лучепреломленіе этихъ различныхъ *блѣзыхъ* тѣлъ, то оно окажется у нихъ вообще *различнымъ*. Если раздѣлить тѣла по ихъ лучепреломленію, то окажется, что *такія тѣла, ко-*

которыя обладают одинаковыми лучепреломлениями, сходны между собой также и во всѣхъ остальныхъ свойствахъ.

Еще въпрѣдѣ, если изслѣдовать нѣсколько свойствъ. Въ этомъ случаѣ можно высказать слѣдующее общее положеніе: *если въ двухъ тѣлахъ нѣсколько специфическихъ свойствъ одинаковы, то и всѣ остальные ихъ специфическія свойства одинаковы.* Такимъ образомъ, получаютъ одну и ту же классификацію тѣлъ, какими бы свойствами ни пользовались для этого.

Что этой характерной особенностью дѣйствительно обладаютъ всѣ тѣла, какъ естественнаго происхожденія, такъ и искусственнаго приготовленія, объ этомъ свидѣлствуютъ самыя разнообразныя опыты. Такимъ образомъ, существуетъ законъ природы, по которому тѣла распадаются на опредѣленные классы, и притомъ такъ, что въ каждомъ классѣ всѣ специфическія свойства одни и тѣ же, откуда бы и какими бы способомъ эти тѣла ни получались. Во всякомъ другомъ классѣ обнаруживаются нныя комбинаціи для величинъ различныхъ свойствъ.

Въ этомъ отношеніи тѣла обнаруживаютъ сходство съ растеніями и животными. Последнихъ также можно сгруппировать въ классы по той же самой схемѣ: по сходству свойствъ у всѣхъ отдѣльныхъ экземпляровъ въ предѣлахъ одного и того же класса и по различію этихъ свойствъ въ различныхъ классахъ.

И подобно тому, какъ различныя классы растеній и животныхъ отличаютъ другъ отъ друга такимъ образомъ, что подвергаютъ изслѣдованію и опредѣленію ихъ признаки, такъ и классы различныхъ тѣлъ характеризуютъ соотвѣтственно ихъ свойствамъ. Для этой цѣли нужно только опредѣлить *всѣ* свойства *всѣхъ* тѣлъ, — задача, очевидно, неразрѣшимая. Но она облегчается точно такимъ же образомъ, какъ въ ботаникѣ и зоологіи. Если, напримеръ, изслѣдованы свойства нѣсколькихъ тополей и вороновъ, то слѣдуетъ заключить, что тѣ же самыя свойства будутъ повторяться у всѣхъ остальныхъ тополей и вороновъ. Законность же подобнаго умозаключенія можетъ быть провѣрена во всякое время и въ какихъ угодно предѣлахъ, если изслѣдовать еще нѣсколько экземпляровъ изъ того же самаго класса и установить, дѣйствительно ли эти свойства повторяются. Тожественный методъ применяется и къ свойствамъ мертвыхъ тѣлъ, и съ помощью его нашли самое широкое подтвержденіе выше формулированнаго закона природы.

Поэтому нѣтъ необходимости изучать всѣ свойства *всѣхъ* тѣлъ, но было бы достаточно изслѣдовать по *одному* тѣлу изъ каждаго класса во *всѣхъ* его свойствахъ. Но и это также невыполнимая

задача, вслѣдствіе непрерывно совершающихся въ естествознаніи открытій какъ въ области познанія новыхъ свойствъ, такъ и въ сферѣ изысканія новыхъ тѣлъ. Разрѣшеніемъ этой задачи, состоящей въ возможно полномъ описаніи свойствъ всѣхъ веществъ, занимается химія, которая оказывается сходной со всѣми другими науками о природѣ въ томъ отношеніи, что окончательное рѣшеніе этой задачи представляетъ идеаль, къ которому можно постоянно приближаться, но котораго никогда нельзя достичь.

Существенное облегченіе всѣхъ этихъ задачъ дается *законами природы*. Это мы видѣли уже при только что указанномъ законѣ природы, на основаніи котораго мы могли, зная нѣкоторыя немногія свойства, опредѣлить принадлежность какого нибудь тѣла къ соответствующему классу, а затѣмъ *предсказать*, что и всѣ остальные свойства этого тѣла будутъ такими, какіи присущи этому веществу. Вслѣдствіе этого изслѣдованіе *всѣхъ* тѣлъ едѣлалось излишнимъ, и работа свелась къ изслѣдованію одного какого нибудь тѣла изъ cadaго класса. Другіе законы природы дадутъ намъ возможность дѣлать еще болѣе широкія предсказанія и еще больше сберечь труда. Однако, несмотря на всѣ эти облегченія, задача химіи, равно какъ и всякой другой науки, остается безграничной.

**Смѣси.** Только что описаннымъ постоянствомъ свойствъ обладаютъ далеко не всѣ твердыя тѣла какъ естественнаго происхожденія, такъ и искусственнаго приготовленія. При разсмотрѣваніи многихъ тѣлъ даже невооруженнымъ глазомъ уже можно убѣдиться, что одинъ и тотъ же кусокъ имѣетъ совершенно различныя свойства. Такъ, большинство горныхъ породъ въ природѣ, входящихъ въ составъ земной коры, состоитъ изъ сросшихся обломковъ различнаго цвѣта и разнообразныхъ свойствъ. Палримпъръ, въ гранитѣ можно замѣтить рядомъ свѣтлосѣрыя зерна, красноватая призма и блестящія пластинки.

Но можно себѣ представить всякій кусокъ гранита размельченнымъ до такой степени, что каждая крупинка не будетъ уже больше являться соединеніемъ частей съ разнообразными свойствами, но каждая будетъ состоять изъ одного и того же вещества. Затѣмъ, всѣ однородныя крупинки можно сложить отдѣльно и получить въ концѣ концовъ три составныя части гранита: сѣрыя твердыя зерна, называющіяся кварцемъ, красноватая призма или полевой шпатъ и блестящія пластинки или слюда. Въ каждой изъ этихъ составныхъ частей свойства постоянны, и потому каждую изъ нихъ можно охарактеризовать, какъ *вещество*. Благодаря такому механическому разъединенію гранитъ оказывается



смѣсью трехъ различныхъ твердыхъ веществъ, и мы должны теперь принять во вниманіе на ряду съ *веществомъ*, также и существованіе *смѣсей*.

Для распознаванія смѣсей въ простыхъ случаяхъ, когда составныя части имѣютъ различный внѣшній видъ и по величинѣ оказываются по крайней мѣрѣ не меньше 0,1 мм., достаточно наблюденія невооруженнымъ глазомъ. Если приходится имѣть дѣло съ болѣе мелкими частицами, то съ помощью микроскопа можно еще различать зернышки, при томъ же самомъ условіи различія ихъ формъ, но величины равныя приблизительно половинѣ свѣтовой волны, т. е. около  $1/4000$  миллиметра. Но очень трудно различать еще меньшія частячки смѣсей, хотя съ помощью очень сильнаго боковаго освѣщенія можно видѣть частички, которыя разл. въ сто еще меньше, т. е. такія, діаметръ которыхъ составляетъ отъ 3 до 6 миллионныхъ частей миллиметра, если только помѣстить ихъ въ какую нибудь прозрачную среду.

Далѣе, можно узнавать смѣси, потому что онѣ разсѣиваютъ свѣтъ и въ зависимости отъ этого кажутся *мутными*. Чистыя же вещества, наоборотъ, и въ оптическомъ отношеніи являются однородными, т. е. свѣтъ по известнымъ законамъ проходитъ черезъ сплошныя массы. Если же однородное твердое вещество превратить въ порошокъ, то полученный продуктъ даетъ смѣсь изъ вещества и воздуха и вслѣдствіе этого кажется непрозрачнымъ. Если какое нибудь твердое тѣло или жидкость мутны, то можно съ увѣренностью признать ихъ за смѣси. Газы могутъ давать мутныя смѣси только временно, потому что они во всякихъ отношеніяхъ образуютъ однородные растворы.

Изложенный способъ распознаванія смѣсей въ свою очередь становится непримѣнимымъ, если линейные размѣры частичекъ смѣси не превышаютъ величины свѣтовыхъ волнъ. На этой границѣ начинается область особенныхъ и новыхъ явленій, и начинаетъ играть главную роль энергія поверхностнаго натяженія поверхностей соприкосновенія, имѣющихъ относительно очень большіе размѣры. Поэтому въ данномъ элементарномъ изложеніи эти явленія пока приходится исключить.

**Методы раздѣленія.** Для раздѣленія смѣси на ея составныя части мы прежде всего пользовались различіемъ ихъ внѣшняго вида (цвѣтъ, блескъ), чтобы затѣмъ произвести это раздѣленіе механически, нашими руками. Другими словами, изъ всѣхъ имѣющихся свойствъ мы воспользовались тѣми, которыя могутъ восприниматься глазомъ, т. е. оптическими свойствами. Въ случаѣ невозможности этого, для достиженія той же цѣли можно воспользо-

зоваться также и другими свойствами, если только можно различить части размѣстить въ разныхъ мѣстахъ и такимъ образомъ механически раздѣлить ихъ. Въ качествѣ такого средства для раздѣленія пользуются напимѣръ, различіемъ плотностей. Всякое тѣло, по закону Архимеда, въ болѣе плотной жидкости плаваетъ на его поверхности, а въ менѣе плотной — тонетъ. Если помѣстить смѣсь двухъ различныхъ твердыхъ веществъ съ достаточно различною плотностью въ жидкость съ промежуточной плотностью, то одно, болѣе плотное тѣло, упадетъ на дно, а другое, менѣе плотное, поднимается на поверхность. Черезъ нѣкоторое время оба вещества будутъ раздѣлены, и каждое изъ нихъ совершенно отдѣльно можно взять и сохранить, или подвергнуть изслѣдованію.

Для производства этого опыта не требуется даже заранѣе знать плотности обоихъ веществъ. Если смѣсь помѣстить въ жидкость съ болѣею плотностью, чѣмъ у каждаго изъ двухъ веществъ, то оба они будутъ плавать на ея поверхности. Если теперь осторожно прибавлять маленькими порціями какую нибудь другую менѣе плотную жидкость, которая растворяется первой во всѣхъ пропорціяхъ, то плотность раствора начнетъ уменьшаться, и наконецъ наступитъ такой моментъ, когда его плотность сдѣлается меньше плотности одного изъ веществъ, но останется больше, чѣмъ плотность другого. Тогда первое вещество опустится на дно, въ то время какъ второе продолжитъ оставаться на поверхности, и раздѣленіе такимъ образомъ произведено.

*Изъ составныхъ частей снова можно составить смѣсь.* Само собою разумѣется, кусокъ гранита уже не сдѣлается однимъ цѣлымъ, если мы смѣшаемъ крупинки кварца, полевого шпата и слюды, полученныя съ помощью операціи раздѣленія. Но такъ какъ съ нашей химической точки зрѣнія безразлично, какую величину и вгнѣшнюю форму имѣютъ тѣла (стр. 4), то смѣсь изъ трехъ составныхъ частей въ видѣ зеренъ для химика ничѣмъ не отличается отъ камня, въ которомъ эти составныя части еще сдѣлены между собою. Отсюда слѣдуетъ, что мы можемъ приготовить какую угодно смѣсь изъ ся составныхъ частей, равно какъ и обратно раздѣлить ее на составныя части посредствомъ отбора или съ помощью какой нибудь другой операціи.

**Свойства смѣсей.** Сомѣщеніе различныхъ тѣлъ въ смѣси совершенно не измѣняетъ специфическихъ свойствъ этихъ тѣлъ. Поэтому, свойства смѣси могутъ быть вычислены на основаніи свойствъ составныхъ частей съ помощью правила смѣшенія. Если, напимѣръ, въ составъ нѣкоторой смѣси входятъ  $x$  частей однороднаго тѣла  $A$  и  $1-x$  частей тѣла  $B$  и, если далѣ

величина определеннаго специфическаго свойства въ тѣлѣ *A* равна *a*, а въ тѣлѣ *B* соответственно *b*, то величина этого свойства въ смѣси равняется:  $ax + (1-x)b$ . Для смѣси изъ трехъ составныхъ частей аналогичнымъ образомъ имѣемъ:  $xa + yb + (1-x-y)c$  и т. д. При этомъ слово „части“ обозначаетъ или части по вѣсу въ томъ случаѣ, когда специфическое свойство отнесено къ вѣсовымъ единицамъ, или же части по объему, если свойство отнесено къ объемнымъ единицамъ.

Съ помощью уравненія для смѣси изъ двухъ составныхъ частей можно рѣшать задачи двухъ родовъ. Если известны величины свойствъ составныхъ частей, то можно вычислить или величину свойства въ смѣси, разъ только дана доля *x* одной составной части (а тѣмъ самымъ и доля  $1-x$  другой), — или же можно вычислить *x* при условіи, что известна величина свойства смѣси, скажемъ, на основаніи опыта. Если эту послѣднюю величину назвать черезъ *m*, то получаемъ:  $m = xa + (1-x)b$ , а отсюда  $x = (m - b)/(a - b)$ . Вторая формула употребляется иногда для определенія составныхъ частей смѣси изъ двухъ тѣлъ посредствомъ измѣренія какого-нибудь ея свойства. Можно также воспользоваться ею для разрѣшенія въ затруднительныхъ случаяхъ вопроса, имѣютъ ли дѣло со смѣсью или же нѣтъ.

Съ этой цѣлью опредѣляютъ количественное отношеніе двухъ составныхъ частей и величины ихъ свойства, а изъ полученныхъ результатовъ вычисляютъ величину свойства въ смѣси. Если вычисленная величина не совпадаетъ (въ предѣлахъ погрѣшностей измѣренія) съ найденной посредствомъ измѣренія, то, навѣрное, имѣютъ дѣло *не* со смѣсью. Если же оказывается совпаденіе, то очень вѣроятно, что имѣется смѣсь, хотя есть нѣсколько случаевъ, въ которыхъ и однородныя вещества обнаруживаютъ величины свойствъ, совпадающія съ величинами, вычисленными вышеописаннымъ способомъ по формулѣ смѣшенія.

**Жидкіе растворы.** Кроме механическихъ свойствъ, жидкости особенно рѣзко отличаются отъ твердыхъ тѣлъ своими химическими свойствами. Въ то время, какъ твердыя тѣла подчиняются (съ небольшими исключеніями, которыя будутъ изложены позднѣе) *закону веществъ* (стр. 44), — у жидкостей обнаруживаются болѣе разнообразныя отношенія. А именно, въ то время, какъ почти всѣ твердыя тѣла можно распределить въ классы такимъ образомъ, что ихъ свойства при переходѣ отъ одного класса къ другому измѣняются *скачками*, а въ каждомъ отдѣльномъ классѣ оказываются постоянными, — съ жидкостями дѣло обстоитъ иначе. Хотя многія изъ нихъ также подчиняются тому же самому закону,

однако еще большіе жидкостей, свойства которыхъ въ определенныхъ границахъ могутъ принимать всевозможныя величины. Такіе промежуточные или переходные члены можно приготовить, смѣшивая другъ съ другомъ двѣ различныя жидкости въ какихъ угодно пропорціяхъ. Хотя при этомъ не всегда получаются новыя однородныя жидкости, но во многихъ случаяхъ это явленіе все таки наступаетъ. Тогда говорятъ, что такія жидкости взаимно *растворяются*, а продукты этого взаимнаго растворенія называютъ *растворами*.

Такіе растворы, подобно веществамъ, изъ которыхъ они получены, однородны или гомогенны, и открыть въ нихъ составныя части смѣси, при самомъ тщательномъ оптическомъ изслѣдованіи, совершенно невозможно; поэтому ихъ нельзя ставить на одну доску съ тѣми смѣсями, какія описаны при твердыхъ тѣлахъ (стр. 47). Но, съ другой стороны, у нихъ нѣтъ также и ни одного такого непосредственнаго свойства, съ помощью котораго ихъ можно было бы отличать отъ жидкостей, подчиняющихся закону веществъ. Существенныя и принципиальныя различія проявляются только тогда, когда растворы подвергаются *превращеніямъ*, обуславливающимъ, напримѣръ, измѣненіе ихъ формы состоянія. Поэтому сейчасъ мы ограничимся однимъ лишь указаніемъ на существованіе *растворовъ* на ряду съ *веществами въ тѣсномъ смыслѣ* или *чистыми веществами*, а выясненіе различій между тѣми и другими предоставимъ послѣдующему изложенію.

**Растворы у другихъ формъ состоянія.** У твердыхъ тѣлъ также встрѣчаются растворы, т. е. однородныя тѣла съ непрерывно измѣняющимися въ извѣстныхъ границахъ свойствами, но только гораздо рѣже. Чаще всего это явленіе наблюдается въ аморфныхъ (стр. 26) веществахъ, которыя можно разсматривать, какъ жидкости съ очень большимъ внутреннимъ треніемъ, значительно рѣже—въ кристаллическихъ. Въ послѣднемъ случаѣ это преимущественно вещества съ сходственными кристаллическими формами или „изоморфныя“ вещества, которыя образуютъ твердые растворы.

Въ газахъ дѣло происходитъ какъ разъ наоборотъ; *все* газы въ какихъ угодно пропорціяхъ образуютъ другъ съ другомъ растворы, а потому здѣсь не всегда можно было отвѣтить на вопросъ, представляетъ ли данный газъ растворъ или чистое вещество. Основные способы, примѣняемые съ этой цѣлью, будутъ разсматриваться въ слѣдующей главѣ.

**Смѣси жидкостей съ твердыми тѣлами.** Если смѣшивать твер-

для тѣла съ жидкостями, то возникаютъ отношенія, совершенно аналогичныя съ тѣми, которыя мы выше разсматривали для нѣсколькихъ твердыхъ тѣлъ. Получающіяся при этомъ системы обнаруживаютъ преобладаніе свойства той или другой составной части, смотря по тому, какая изъ нихъ была взята въ избытъ. Такимъ образомъ, сюда принадлежатъ, во-первыхъ, мутныя жидкости, содержащія лишь ничтожныя количества твердыхъ веществъ сравнительно въ очень большихъ количествахъ жидкости; во-вторыхъ, массы, похожія по своей консистенціи на кашу и на глину; и состоящія приблизительно изъ одинаковыхъ количествъ обѣихъ составныхъ частей (разумѣется, съ очень широкими колебаніями отношенія между ними), и, наконецъ, видимо-мутнымъ образомъ твердыя массы съ ничтожнымъ содержаніемъ жидкой составной части.

Для глаза и эти смѣси характерны благодаря ихъ мутности или непрозрачности. Помутненіе исчезло бы только въ томъ случаѣ, если бы у обѣихъ составныхъ частей оказалось случайное совпаденіе показателей преломленія. Однако, вообще такое совпаденіе можетъ быть достигнуто для лучей только одного какого нибудь опредѣленнаго цвѣта съ единственной длиной волны, но не для лучей другихъ цвѣтовъ. Отсюда происходятъ своеобразныя явленія окраски, въ детальное описаніе которыхъ мы не можемъ здѣсь входить.

Для раздѣленія такихъ смѣсей существуетъ нѣсколько способовъ. Самымъ распространеннымъ является *фильтрованіе*. Общій принципъ его состоитъ въ пропусканіи смѣси черезъ *сито*. Это сито можетъ имѣть крупныя отверстія, если приходится отдѣлять какія нибудь крупныя твердыя тѣла, и размѣръ его отверстій долженъ быть тѣмъ меньше, чѣмъ мельче становятся отдѣляемая зернышки; въ химической практикѣ вмѣсто сита употребляютъ большей частью *фильтровальную бумагу*, представляющую собою сплетеніе капиллярныхъ волоконцевъ; черезъ поры между ними можетъ проходить жидкость, а твердыя частички задерживаются. Бумагу употребляютъ съ порами различной величины, въ зависимости отъ свойствъ твердыхъ крупинокъ. Потому что чѣмъ мельче поры, тѣмъ медленнѣе проходитъ жидкость черезъ фильтръ. Такъ какъ вообще желательнѣе производить фильтрацію, насколько возможно, быстрѣе, то употребляютъ тѣмъ менѣе плотную бумагу, чѣмъ крупнѣе задерживающійся порошокъ и наоборотъ. Просачиваніе жидкости зависитъ только отъ силы тяжести, подъ вліяніемъ которой она и проходитъ черезъ фильтръ. Если увеличить разницу давленій или путемъ увеличенія давленія со

стороны фильтруемой жидкости, или же путем уменьшения его на противоположной сторонѣ, то раздѣленіе смѣси происходитъ быстрѣе. Первый приемъ практикуется больше въ крупномъ масштабѣ, а послѣдній—въ маломъ (въ лабораторіяхъ).

Второй способъ раздѣленія состоитъ въ непосредственномъ дѣйствіи силы тяжести на такія смѣси. Въ большинствѣ случаевъ твердое тѣло плотнѣе жидкости, слѣдовательно, спокойное состояніе такой смѣси само по себѣ уже приводитъ къ отдѣленію твердаго тѣла, осаждающагося на дно, отъ жидкости, въ чистомъ и прозрачномъ видѣ отстаивающейся сверху. Это самостоятельное просвѣтленіе мутныхъ жидкостей практикуется въ очень широкихъ размѣрахъ, а также самопроизвольно происходитъ повсемѣстно въ природѣ. Если подвергнуть смѣсь дѣйствію *центробѣжной силы*, то въ связи съ большей плотностью относительно бѣльшая масса твердыхъ частицъ приводитъ къ тому же самому результату, съ тѣмъ лишь различіемъ, что онѣ падаютъ не внизъ, но направляются въ сторону, наружу отъ центра вращенія. Здѣсь сила возрастаетъ пропорціонально квадрату скорости, слѣдовательно, увеличивая скорость, процессъ раздѣленія можно очень значительно ускорить. Отсюда вытекаетъ, что съ помощью центрифуги раздѣленіе смѣси можно произвести гораздо быстрѣе и полнѣе, чѣмъ посредствомъ простаго отстаиванія.

Эти операціи раздѣленія остаются все таки далеко несовершенными, если твердое тѣло смачивается жидкостью, — явленіе, встрѣчающееся почти, какъ правило. Жидкость отдѣляется, хотя и въ чистомъ видѣ, но *не сплошн*, а твердое тѣло отдѣляется хотя и сплошн, но не въ чистомъ видѣ, т. е. не освобождается окончательно отъ жидкости. Количество послѣдней съ помощью прессованія, центрифугированія и т. п. операцій можетъ быть уменьшено, но не можетъ быть доведено до нуля.

Если въ смѣси преобладаетъ твердое тѣло, то получаютъ кашице- или гѣстообразныя массы, похожія по своимъ свойствамъ на жидкости съ болѣе значительнымъ внутреннимъ треніемъ, но все же отличающіяся отъ нихъ нѣкоторыми механическими свойствами. Способность такихъ пластическихъ массъ, подъ влияніемъ механической обработки принимать какую угодно внѣшнюю форму, обуславливаетъ ихъ практическое примѣненіе, какъ это видно на примѣрѣ цемента и глины.

Если, наконецъ, количество жидкости въ смѣси очень ничтожно, то вся она, какъ одно цѣлое, входитъ въ составъ поверхности твердаго тѣла, на которой и удерживается энергіей поверхностнаго натяженія. Всѣ, побывавшіе, на примѣръ, во влажномъ воздухѣ

твердые тѣла оказываются покрытыми такимъ слоемъ воды, которая ведетъ себя, не какъ жидкость, и, слѣдовательно, не можетъ быть стерта. Подъ вліяніемъ сильнаго прокаліванія эта вода испаряется, но всетаки труднѣе обыкновенной. Знаніе этого факта имѣетъ важное значеніе для опредѣленія вѣса твердыхъ тѣлъ; а именно, если въ массивныхъ тѣлахъ съ небольшою поверхностью количество фиксированной въ такой формѣ воды ничтожно, за то въ тѣлахъ, являющихся въ видѣ мелкаго порошка или тонкихъ чешуекъ, оно возрастаетъ пропорціонально ихъ поверхности.

Присутствіе такого слоя, напримѣръ, на стеклѣ доказывается слѣдующимъ опытомъ. Съ помощью паяльной лампы растягиваютъ стеклянную трубочку или палочку, разламываютъ полученную стеклянную нить и труть однимъ кускомъ о другой. При этомъ обнаруживается явственное сцепленіе или взаимное прилипаніе между двумя свѣже приготовленными поверхностями. Но если оба куска нѣкоторое время полежать на воздухѣ, то послѣ этого поверхности скользятъ одна по другой безъ всякаго прилипанія. Чистыя поверхности какаго бы то ни было твердаго тѣла обнаруживаютъ взаимное сцепленіе, потому что онѣ подѣ вліяніемъ энергіи поверхностнаго натяженія, подобно жидкостямъ, проявляютъ тенденцію къ уменьшенію своей поверхности. Получающійся же на воздухѣ поверхностный слой препятствуетъ соприкосновенію поверхностей, поэтому прежняго дѣйствія и не обнаруживается.

**Жидкія смѣси.** При смѣшваніи двѣ различныя жидкости или соединяются въ однородный растворъ (стр. 49), или же остаются въ обособленномъ состояніи. Иногда это зависитъ отъ количественнаго отношенія между жидкостями, потому что хотя многія жидкости и соединяются въ растворы, если смѣшать незначительное количество одной изъ нихъ съ большимъ количествомъ другой, но только не дальше опредѣленнаго отношенія между ихъ количествами; если же увеличивается количество первой жидкости, то она образуетъ съ другой жидкостью смѣсь.

При этомъ можетъ быть два случая: или обѣ жидкости остаются совершенно обособленными другъ отъ друга; въ этомъ случаѣ менѣе плотная жидкость плаваетъ надъ болѣе плотной, и на границѣ между ними наблюдается горизонтальная поверхность раздѣла, или же одна жидкость болѣе или менѣе тонко распредѣляется въ другой. Тогда въ силу энергіи поверхностнаго натяженія первая жидкость образуетъ шаровидныя капельки, которыя взвѣшены въ другой жидкости. При этомъ обнаруживаются вышеописанныя дѣйствія (стр. 47) разностей показателей преломленія,

и смѣсь пріобрѣтаетъ болѣе или менѣе непрозрачный видъ. Оба явленія легко наблюдать, если налить въ сосудъ сначала воды, а затѣмъ масла и послѣ этого, энергично взбалтывая, тщательно смѣшать ихъ. Смѣсь двухъ жидкостей, въ которой образовались маленькія капельки одной изъ нихъ, называется *эмульсіей*.

Относительно *раздѣленія* жидкихъ смѣсей остаются въ силѣ тѣ же самыя соображенія, которыя были представлены для смѣсей жидкостей съ твердыми тѣлами. Но здѣсь фильтрованіе обыкновенно оказывается дѣйствительнымъ только въ томъ случаѣ, если можно устранить смачиваніе фильтра задерживаемой жидкостью; въ противномъ случаѣ она накапливается въ порахъ фильтра въ большихъ количествахъ и также начинаетъ просачиваться. Напротивъ того, съ помощью центрифугированія возможно въ высшей степени тщательно раздѣлить даже эмульсіи съ мельчайшими капельками и съ самой ничтожной разностью плотностей, какъ это, напримѣръ, наблюдается въ молокѣ, которое представляетъ собой эмульсію жира въ водномъ растворѣ молочнаго сахара и казеина.

Чѣмъ больше степень распыленія эмульсирующей жидкости, тѣмъ труднѣе и труднѣе становится операція раздѣленія, потому что и въ этомъ случаѣ проявляется противодѣйствіе со стороны энергіи поверхностнаго натяженія въ формѣ, не поддающейся здѣсь конкретному описанію.

**Смѣси съ газами.** Такъ какъ всѣ газы въ какихъ угодно пропорціяхъ растворяются другъ въ другѣ, то смѣсей, состоящихъ изъ двухъ или большаго числа различныхъ газовъ, нѣтъ и быть не можетъ, а существуютъ только смѣси газовъ съ жидкими и твердыми тѣлами. Въ каждой изъ этихъ двухъ комбинацій надо отличать два различныхъ случая. Въ схемѣ всякая такая смѣсь вслѣдствіе поверхностнаго натяженія состоитъ изъ болѣе или менѣе шаровидныхъ частицъ одного вещества вѣдренныхъ въ связную массу другого вещества. Въ зависимости отъ того, какую роль играетъ газъ, представляетъ ли онъ связную массу или вѣдренныя частицы, обнаруживаются совершенно различныя явленія.

Въ одномъ случаѣ, когда газъ образуетъ связную массу, въ которой взвѣшены мелкія частицы твердаго вещества, мы имѣемъ передъ собой пыльный газъ; если же частички, вѣдренныя въ газъ, состоятъ изъ жидкости, то мы имѣемъ *туманъ*. Такъ какъ плотность взвѣшенныхъ частичекъ, безразлично твердыхъ или жидкихъ, всегда несравненно больше плотности газа, то онѣ должны обладать самыми ничтожными размѣрами, для того чтобы смѣсь была сколько нибудь прочной. Извѣстно, что сопротивленіе паденію со стороны давленія какого нибудь тѣла уве-



личивается пропорціонально его поперечному сѣченію, которое возрастаетъ въ обратномъ отношеніи къ квадрату линейныхъ измѣреній. Поэтому, очень сильное размельченіе до такой степени увеличиваетъ это сопротивленіе, что такія смѣси могутъ держаться не только часы, но даже цѣлые дни, не разъединяясь подѣ влияніемъ силы тяжести. Вообще говоря, оказывается легче привести въ первоначальное состояніе тонко раздробленную жидкость, нежели твердое тѣло.

**Пѣны.** Во-второмъ случаѣ, когда газъ образуетъ изолированныя частицы въ массѣ другого вещества, соответствующія смѣси называются *пѣнами*. Это названіе прежде всего имѣеть въ виду смѣсь, главная составная часть которой состоитъ изъ жидкости; но если она затвердѣваетъ, то возникаетъ смѣсь изъ твердаго тѣла съ газомъ, вполне аналогичнаго строенія, и потому также сохраняющая право на такое названіе пѣны. Представителемъ твердой пѣны является обыкновенная пемза, обязанная своимъ происхожденіемъ процессу затвердѣванія горной породы, которая первоначально была въ жидкомъ состояніи.

Въ пѣнахъ влияніе энергіи поверхностнаго натяженія обыкновенно очень сильно, и имѣ обуславливается значительная въ нѣкоторыхъ случаяхъ прочность пѣны. Эта прочность, вообще говоря, увеличивается, по мѣрѣ усложненія состава жидкой составной части, если, напримѣръ, въ ней одновременно находятся составныя части съ малымъ и большимъ поверхностнымъ натяженіемъ. Чистыя же жидкости, напротивъ того, образуютъ въ большинствѣ случаевъ только очень непрочныя пѣны.

---

## ЧЕТВЕРТАЯ ГЛАВА.

### Превращеніе формъ состоянія; равновѣсія.

#### а) Равновѣіе между жидкостью и газомъ.

**Условія состоянія.** Различныя вещества сохраняютъ свои свойства неизмѣнными только въ томъ случаѣ, если остаются неизмѣнными тѣ условія, въ которыхъ они находятся.

Эти условія могутъ быть чрезвычайно разнообразными, такъ какъ всѣ раньше указанныя произвольно-перемѣнныя свойства представляютъ такія условія. Но мы рассмотримъ исключительно только два изъ нихъ, а именно, *давленіе и температуру*, какъ факторы напряженія объемной и тепловой энергіи. Уже при опи-

санія различныхъ формъ состоянія все время приходилось говорить о вліяніи этихъ двухъ условій, и оказалось, что разсмотрѣнное на первомъ планѣ специфическое свойство, плотность или протяженность, характернымъ образомъ зависитъ отъ давленія и отъ температуры. Это вліяніе простирается еще дальше, если взять болѣе широкіе предѣлы давленія и температуры, такъ какъ оно можетъ заставлятъ вещества *переходить изъ одной формы состоянія въ другую*.

Если мы изслѣдуемъ отношеніе какого нибудь вещества при различныхъ температурахъ и давленіяхъ, то мы можемъ, измѣняя эти два напряженія, провести вещество черезъ какой угодно рядъ состояній. Легче всего получить полную картину всѣхъ явленій, если, съ одной стороны, разсмотрѣть состоянія, вызываемыя измѣненіями температуры, въ то время какъ давленіе остается постояннымъ (*изобарныя* измѣненія) или, съ другой стороны, такія состоянія, при которыхъ измѣняется давленіе, а температура остается постоянной (*изотермическія* измѣненія).

**Сжиженіе газовъ.** Прежде всего разсмотримъ какой нибудь газъ. Если при постоянномъ давленіи повышать температуру газа, то измѣненія формы его состоянія никогда не наблюдается: онъ всегда остается газомъ, измѣняется только его объемъ по закону расширенія Гей Люссака. *Напротивъ того, при пониженіи температуры мы находимъ точку, при которой газъ превращается въ жидкость.*

Въ зависимости отъ природы вещества эта точка можетъ лежать въ самыхъ различныхъ частяхъ знакомаго уже намъ температурнаго интервала. Для превращенія нѣкоторыхъ газовъ въ жидкое состояніе приходится преодолѣвать величайшія затрудненія, чтобы получить достаточно низкія температуры; однако, въ настоящее время удалось почти окончательно преодолѣть эти затрудненія, и только что высказанное положеніе имѣетъ единственное исключеніе (гелій).

Такой переходъ газа въ жидкость происходитъ *сразу* или съ *перерывомъ постепенности*; это значитъ, что выше опредѣленной температуры вещество обладаетъ свойствами газа, а ниже этой температуры оно принимаетъ свойства жидкости, при чемъ обыкновенно его плотность очень сильно увеличивается. Такому измѣненію въ формѣ скачка и въ большинствѣ случаевъ очень сильному подвергаются точно также и всѣ остальные свойства; наконецъ, возникаютъ нѣкоторыя новыя свойства (напримѣръ, поверхностное натяженіе).

Согласно нашему общему опредѣленію, мы должны рассматри-

вать явленіе такого перехода какъ *химическій* процессъ, потому что здѣсь одно вещество, газъ съ его свойствами, исчезаетъ и появляется другое вещество, жидкость, уже съ другими свойствами. До сихъ поръ по большей части такое измѣненіе формы состоянія считали физическимъ измѣненіемъ на основаніи его чрезвычайно легкой обратимости. Однако, во-первыхъ, существуетъ очень много химическихъ явленій, точно также легко обратимыхъ, а затѣмъ, во вторыхъ, общіе законы, которымъ подчиняются эти измѣненія, настолько сходны съ законами, которымъ подчиняются заведомо химическія явленія, что въ методологическомъ отношеніи гораздо послѣдовательнѣе разсматривать *измѣненія формъ состоянія*, какъ *химическіе процессы простѣйшаго типа*.

**Чистыя вещества и растворы.** При такихъ превращеніяхъ мы можемъ различать два случая, характеристика которыхъ представляетъ весьма важное значеніе: *когда началось сжиженіе газа, то все количество газа целикомъ превращается въ жидкость безъ всякаго дальнѣйшаго измѣненія температуры (при сохраняющемся постоянствѣ давленія) или же, по мѣрѣ сжиженія газа, температуру приходится понижать для окончательнаго сжиженія остающейся еще газообразной части.*

Газы перваго рода съ постоянной точкой сжиженія называются *чистыми веществами* или *веществами* въ узкомъ смыслѣ, а газы втораго рода носятъ названіе *растворовъ*.

Такъ какъ раньше названіе растворовъ примѣняли обыкновенно только къ извѣстнымъ жидкостямъ, то газы втораго рода назывались газовыми смѣсями. Однако, изученіе этихъ отношеній съ болѣе широкой точки зрѣнія привело къ необходимости распространить понятіе раствора на всѣ три формы состоянія и разсматривать на ряду съ жидкими растворами еще и газообразные, а также твердые.

Опытъ показываетъ, что *растворы, съ одной стороны, всегда состоятъ изъ чистыхъ веществъ, а, съ другой, всегда могутъ быть разложены на тѣ же самыя чистыя вещества.* Слѣдовательно, ключемъ для изслѣдованія растворовъ является знаніе чистыхъ веществъ. Съ другой стороны, напримѣръ, изъ двухъ чистыхъ веществъ можно приготовить неограниченное множество различныхъ растворовъ, если измѣнять, какъ угодно, отношенія между количествами обѣихъ составныхъ частей; такимъ образомъ, число растворовъ бесконечно больше числа чистыхъ веществъ. По той и другой причинѣ знаніе чистыхъ веществъ гораздо важнѣе знанія растворовъ, а потому сначала мы займемся однимъ только чистыми веществами.

**Обратимость.** Только что описанныя явленія — *обратимы*. Значить, если взять жидкость, полученную путем сжатія газа, и нагрѣвать ее подъ тѣмъ же самымъ давленіемъ, то она переходитъ въ газъ при той же самой температурѣ, при которой происходило сжатіе газа. Получающіеся изъ жидкостей газы обыкновенно называютъ *парами*. До тѣхъ поръ, пока думали, что существуютъ газы, которые нельзя перевести въ жидкости, имѣло нѣкоторый смыслъ дѣлать такое различіе. Въ настоящее время не находятъ больше этого различія и употребляютъ названіе „газъ“ вообще для веществъ въ этой формѣ состоянія, а слово паръ — для обозначенія ихъ отношенія къ жидкой или твердой формѣ состоянія.

Превращеніе жидкости въ газъ (или паръ) называютъ *испареніемъ* или *кипѣніемъ*. Оба термина обозначаютъ въ сущности одно и то же, тѣмъ не менѣе говорятъ о кипѣніи, если образованіе пара происходитъ въ нижнемъ слое жидкости, такъ что пузырьки пара поднимаются черезъ жидкость, а испареніемъ называютъ образованіе пара на поверхности жидкости.

По отношенію къ испаренію различіе между *чистыми веществами и растворами* проявляется въ совершенно той же формѣ, какъ и по отношенію къ явленію сжатія; чистыя вещества при испареніи отъ начала до конца сохраняютъ *постоянную температуру*, а испареніе растворовъ совершается при *переменной температурѣ*. Только при этомъ измѣненіе принимаетъ форму, противоположную той, въ какой оно происходило при сжатіи: послѣ того, какъ при определенной температурѣ начался процессъ испаренія, приходится все больше и больше *повышать* температуру для того, чтобы довести испареніе до конца. Это зависить, понятнo, отъ того, что здѣсь мы исходили изъ жидкаго раствора для полученія газообразнаго, тогда какъ раньше у насъ былъ газообразный растворъ, который мы превращали въ жидкій.

Изъ такого обоюднаго соотношенія вытекаетъ слѣдующій важный выводъ: *чистое вещество сохраняетъ свой характеръ чистаго вещества, независимо отъ формы состоянія*, а жидкій *растворъ превращается въ газообразный растворъ или наоборотъ*.

**Равновѣсіе.** Далѣе, мы въ правѣ сдѣлать слѣдующій выводъ относительно чистыхъ веществъ. Такъ какъ при данномъ давленіи чистое вещество сплошь переходитъ изъ одной формы состоянія въ другую при постоянной температурѣ, то при тѣхъ же самыхъ условіяхъ температуры и давленія жидкость и паръ могутъ находиться въ непосредственномъ соприкосновеніи другъ съ другомъ въ какомъ угодно количествѣ и безъ какого бы то ни было взаимно-

дѣйствія. Такое состояніе называютъ *равновѣсіемъ*, потому что при неизмѣнности условій состоянія (въ данномъ случаѣ давленія и температуры) оно совершенно не измѣняется во времени и въ этомъ отношеніи приобретаетъ сходство съ механическимъ равновѣсіемъ. Можно сказать, что при этихъ условіяхъ равновѣсіе совершенно не зависитъ отъ абсолютнаго и относительнаго количества пара и жидкости. Въ случаѣ растворенья дѣло обстоитъ иначе, потому что здѣсь для всякаго отношенія между жидкостью и паромъ имѣется своя температура.

Такъ какъ чистое вещество остается таковымъ, независимо отъ того, превращается ли оно въ жидкость или въ паръ, то обыкновенно обоимъ состояніямъ даютъ одно и то же названіе, прибавляя къ нему, въ случаѣ надобности, подразумеваемую форму состоянія. Напримеръ, словомъ *вода* (въ химическомъ смыслѣ) называютъ не только вѣдмъ известную жидкость, но также и получающійся изъ нея паръ, отличая, смотря по надобности, жидкую воду и пары воды. Какъ известно, существуетъ также и твердая вода или ледъ.

Обратно, признакомъ чистаго вещества считаютъ тотъ фактъ, что его превращеніе изъ одной формы состоянія въ другую при данномъ давленіи происходитъ при постоянной температурѣ. Легче всего наблюдать это явленіе при кипѣніи въ процессѣ превращенія жидкой формы въ газъ. Напримеръ, при нагреваніи воды въ сосудѣ при обыкновенномъ давленіи воздуха образованіе пара начинается при температурѣ  $100^{\circ} \text{C}$ , которая остается неизмѣнной, сколько бы ни находилось въ сосудѣ воды и сколько бы времени она ни испарялась. Здѣсь мы имѣемъ вѣрное средство для полученія опредѣленной температуры, и при установкѣ основныхъ точекъ термометра (стр. 21) оно было уже использовано. Почему для этой цѣли взяли именно воду, а не какое нибудь другое вещество, это объясняется тѣмъ, что чистую воду легче всего готовить и сохранять. *Плаваъ*, чистыя вещества имѣютъ постоянную точку кипѣнія, а въ растворахъ она является перемѣнливой, при чемъ она непрерывно повышается во время кипѣнія. Эта измѣнчивость, наоборотъ, является признакомъ растворенья.

**Насыщеніе.** Если разсматривать состояніе пара съ точки зрѣнія возможности получить изъ него жидкость при помощи охлажденія или увеличенія давленія, то можно различать слѣдующіе случаи; прежде всего, существуетъ такая область низкихъ давленій и высокихъ температуръ, въ которой паръ ведетъ себя, какъ газъ, и не можетъ превращаться въ жидкость. Принимая

во вниманіе понятіе о насыщеніи, которое предстоитъ сейчасъ опредѣлить, это состояніе называютъ *ненасыщеннымъ* и соотвѣтственно этому говорятъ о *ненасыщенномъ парѣ*. Если увеличивать давленіе или понижать температуру настолько, чтобы жидкость могла существовать въ присутствіи пара, то такое состояніе пара называютъ состояніемъ *насыщенія*, а парь—*насыщеннымъ*. Вообще, *подъ насыщеніемъ* понимаютъ состояніе одной фазы, которая *оказывается въ равновѣсіи по отношенію къ другой*. Само собой разумѣется, можно было-бы называть жидкость насыщенной по отношенію къ пару; однако это не принято, потому что плотности жидкостей отъ измѣненія температуры и давленія измѣняются въ большинствѣ случаевъ лишь очень мало, между тѣмъ какъ въ газахъ это измѣненіе бываетъ, напротивъ того, значительнымъ. Значитъ, выраженіемъ „насыщеніе“ пользуются для такихъ фазъ, въ которыхъ легко констатировать результатъ подобныхъ измѣненій (или измѣненій концентраціи).

Если же при пониженіи температуры или повышеніи давленія, что равносильно повышенію концентраціи, переходятъ за точку насыщенія, то достигаютъ области *пересыщенія*.

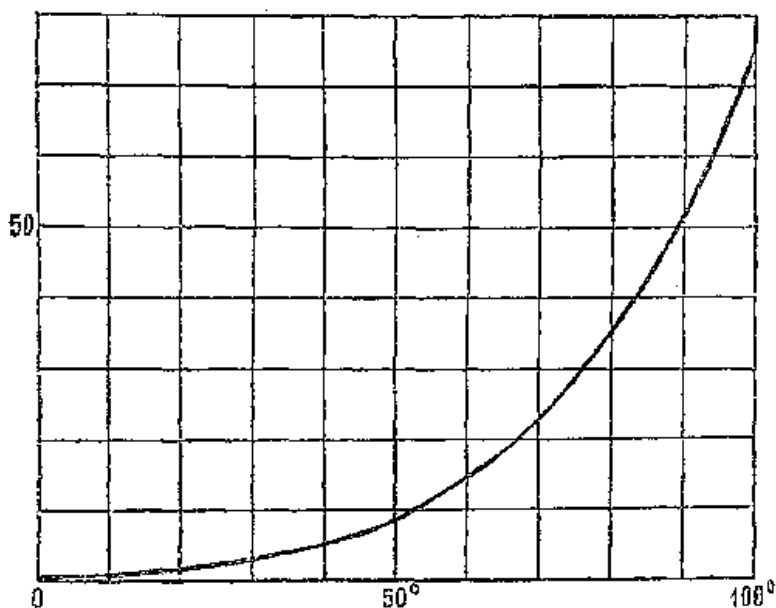
**Вліяніе давленія.** Если описанныя взаимныя превращенія изслѣдуются при какомъ нибудь другомъ давленіи, то въ общемъ получаютъ слѣдующіе результаты. Вещества, которыя оказались при какомъ нибудь давленіи чистыми, вообще оказываются чистыми и при другихъ давленіяхъ. Но температура, при которой совершается превращеніе, въ случаѣ измѣненія давленія, также измѣняется, а именно, болѣе высокому давленію всегда соотвѣтствуетъ и болѣе высокая температура. Съ другой стороны, вещества, которыя при опредѣленномъ давленіи оказывались растворами, оказываются растворами и при другихъ давленіяхъ. Съ повышеніемъ давленія у растворовъ точно также происходитъ и повышеніе температуры, какъ той, при которой начинается превращеніе въ другую форму состоянія, такъ и той, при которой этотъ процессъ заканчивается.

Итакъ, для *чистыхъ веществъ* существуетъ совершенно опредѣленное отношеніе между *давленіемъ и температурой*, при которыхъ жидкость и парь могутъ находиться въ равновѣсіи рядомъ другъ съ другомъ, и притомъ температура и давленіе одновременно повышаются или понижаются; поэтому, эти давленія называются *упругостями пара* вещества при соотвѣтствующихъ температурахъ, а температуры—*точками кипѣнія* вещества при соотвѣтствующихъ давленіяхъ. Если называютъ точку кипѣнія безъ всякихъ оговорокъ, то всегда имѣется въ виду точка кипѣнія, соотвѣтствующая давленію въ одну атмосферу, слѣдовательно, кипѣнію, совершающемуся въ открытомъ сосудѣ.

**Упругость водяного пара.** Въ качествѣ примѣра, въ ниже-  
 слѣдующей таблицѣ указано отношеніе между температурой и  
 упругостью пара для воды. Температуры выражены въ градусахъ  
 Цельзія, и давленія—въ сантиметрахъ ртутнаго столба. Двойныя  
 значенія величинъ давленія ниже нуля относятся: первыя къ твер-  
 дой водѣ (льду), вторыя къ жидкой (перехожденной) водѣ.

Температура.	Д а в л е н і е.		Температура.	Давленіе.
	Ледь.	Жидкая вода.		
— 15°	0,126 см.	0,145 см.	+ 18°	1,538 см.
— 14	0,138 "	0,157 "	+ 19	1,637 "
— 13	0,151 "	0,171 "	+ 20	1,741 "
— 12	0,165 "	0,185 "	+ 21	1,850 "
— 11	0,181 "	0,200 "	+ 22	1,966 "
— 10	0,197 "	0,216 "	+ 23	2,088 "
— 9	0,215 "	0,234 "	+ 24	2,218 "
— 8	0,235 "	0,252 "	+ 25	2,355 "
— 7	0,256 "	0,272 "	+ 30	3,156 "
— 6	0,279 "	0,294 "	+ 35	4,185 "
— 5	0,303 "	0,317 "	+ 40	5,497 "
— 4	0,330 "	0,341 "	+ 45	7,150 "
— 3	0,359 "	0,368 "	+ 50	9,217 "
— 2	0,389 "	0,396 "	+ 55	11,78 "
— 1	0,422 "	0,426 "	+ 60	14,92 "
— 0	0,458 "	0,458 "	+ 65	18,75 "
+ 1	—	0,492 "	+ 70	23,38 "
+ 2	—	0,529 "	+ 75	28,93 "
+ 3	—	0,568 "	+ 80	35,55 "
+ 4	—	0,609 "	+ 85	43,38 "
+ 5	—	0,653 "	+ 90	52,60 "
+ 6	—	0,700 "	+ 95	63,40 "
+ 7	—	0,802 "	+ 100	76,00 "
+ 8	—	0,918 "	+ 110	107,5 "
+ 9	—	0,858 "	+ 120	149,1 "
+ 10	—	0,917 "	+ 130	203,0 "
+ 11	—	0,981 "	+ 140	272 "
+ 12	—	1,048 "	+ 150	358 "
+ 13	—	1,119 "	+ 160	465 "
+ 14	—	1,194 "	+ 170	596 "
+ 15	—	1,273 "	+ 180	755 "
+ 16	—	1,357 "	+ 190	944 "
+ 17	—	1,445 "	+ 200	1,169 "

**Графическое изображение.** Отношеніе между температурой и соответствующими упругостями водяного пара можно представить въ наглядной формѣ, если въ плоскости чертежа провести прямую линію; на ней слѣва направо отложить величины температуры, и въ точкѣ каждой температуры возставить перпендикуляры, по величинѣ соответствующіе давленію (въ сантимет. ртутнаго столба). Для обѣихъ величинъ выбираютъ произвольныя единицы длины соответственно тому масштабу, въ какомъ намѣреши сдѣлать чертежъ. Если затѣмъ соединить вершины перпендикуляровъ, то получится непрерывная кривая линія, называющаяся *кривой упругости пара* или *кривой насыщеннаго пара* (стр. 59). Общій видъ кривыхъ упругостей пара всѣхъ веществъ



Черт. 1.

аналогиченъ изображенной на черт. 1 кривой упругости водяного пара; возмущою стороною онѣ обращены вверхъ, и въ то же время по мѣрѣ повышенія температуры онѣ поднимаются. Въ частности же положеніе и ходъ этихъ кривыхъ у различныхъ веществъ очень различны, и нѣтъ двухъ различныхъ во всѣхъ отношеніяхъ веществъ съ тождественными кривыми упругости ихъ пара. Поэтому эти кривыя представляютъ собой такіе же специфическія свойства различныхъ веществъ, какъ плотности и т. п.

Однако бываетъ и такъ, что два различныхъ вещества имѣютъ одинаковую упругость пара при какой нибудь определенной температурѣ. Но тогда при всякой другой температурѣ ихъ упругости пара оказываются различными, а въ результатѣ обѣ линіи,



изображающія упругость пара, при указанной температурѣ только пересѣкаются. Случай, вообще говоря, рѣдкій.

Большей частью для установления различія между веществами не требуется опредѣлять кривыя упругости пара на всемъ ихъ протяженіи, а бываетъ достаточно опредѣлить одну только точку, а именно, точку кипѣнія при атмосферномъ давленіи, потому что ее легче всего опредѣлять, и вообще для характеристики и распознаванія различныхъ веществъ принято указывать ихъ точки кипѣнія.

**Измѣненіе объема при испареніи.** Если регулировать температуру и давленіе такимъ образомъ, чтобы одновременно могли существовать рядомъ жидкость и паръ, то для протяженности обѣихъ фазъ имѣетъ мѣсто слѣдующая зависимость.

Жидкость расширяется съ повышеніемъ температуры. Разумѣется, увеличеніе объема, вслѣдствіе одновременно возрастающаго давленія, оказывается меньше, чѣмъ оно было бы при постоянномъ давленіи, но влияніе давленія настолько слабо, что въ результатѣ наступаетъ увеличеніе объема, хотя оно и не очень значительно, соответственно незначительному расширенію жидкостей отъ теплоты.

Совершенно иначе обстоитъ дѣло съ паромъ. По закону Бойля, его объемъ обратно пропорціоналенъ давленію; а это значить, что при небольшихъ упругостяхъ пара, соответствующихъ низкимъ температурамъ, объемъ у него большой, но по мѣрѣ повышенія температуры, сопровождающагося быстрымъ увеличеніемъ упругости пара, объемъ его быстро уменьшается. Въ этомъ случаѣ также существуетъ противодѣйствіе, такъ какъ вслѣдствіе повышенія температуры удѣльный объемъ по закону Гей-Люссака увеличивался бы, если бы давленіе оставалось постояннымъ. Однако, влияніе измѣненій давленія до такой степени превѣшиваетъ, что находящійся въ равновѣсін съ жидкостью паръ подвергается измѣненіямъ совершенно противоположнаго характера, чѣмъ жидкость: при повышеніи температуры его протяженность уменьшается и притомъ въ очень сильной степени.

Измѣреніе удѣльнаго объема или емкости какого нибудь пара даетъ средство опредѣлить для этого пара константу  $r$  газоваго уравненія  $pv/T = r$ , путемъ простой подстановки въ эту формулу наблюдаемыхъ значеній для объема, давленія и температуры; а знаніе  $r$  даетъ возможность обратно вычислить объемъ для какихъ угодно величинъ давленія и температуры также просто, по формулѣ  $v = rT/p$ . Этимъ путемъ очень легко вычислить удѣльный объемъ насыщеннаго пара, если только извѣстна линия упругости

пара, т. е. одновременныя значенія давленія и температуры для равновѣсія между паромъ и жидкостью.

Впрочемъ, газовое уравненіе даетъ вѣрныя величины только до тѣхъ поръ, пока удѣльный объемъ является большимъ. По мѣрѣ уменьшенія его при повышеніи температуры, вслѣдствіе быстрого увеличенія давленія, результаты вычисленія съ помощью простой газовой формулы становятся все менѣе точными. А именно, отклоненія таковы, что дѣйствительный объемъ становится все меньше, по сравненію съ вычисляемымъ, по мѣрѣ того какъ повышается давленіе.

Для выраженія этихъ отклоненій были выработаны поправки къ газовому уравненію, но разсматривать ихъ здѣсь мы не можемъ. Нижеслѣдующая таблица воспроизводитъ некоторыя отношенія между жидкой водой и водянымъ паромъ въ томъ видѣ, какъ они были получены, въ качествѣ результатовъ непосредственнаго измѣренія. Первый столбецъ содержитъ температуры въ градусахъ Цельсія, второй—упругость водяного пара въ сантиметрахъ ртутнаго столба, а третій и четвертый—величины емкости насыщеннаго пара и жидкой воды въ куб. сант. Причемъ сразу же бросается въ глаза, какъ быстро съ повышеніемъ температуры уменьшаются величины въ третьемъ столбцѣ, и какъ постепенно возрастаютъ онѣ въ послѣднемъ, точь въ точь такъ, какъ это только что было изложено въ общихъ разсужденіяхъ.

Температура.	Упругость пара.	Удѣльный объемъ.	
		Пара.	Жидкой воды.
0°	0,46	203500	1,00
20°	1,74	57800	1,002
50°	9,20	12030	1,012
100°	76,00	1681	1,043
120°	149,10	945	1,060
160°	465,00	317	1,101
180°	765,00	203	1,127
200°	1169,00	140	1,158

Какъ показываютъ эти числа, превращеніе жидкой воды въ паръ сопровождается очень сильнымъ увеличеніемъ объема. Но въ то время какъ при 0° объемъ увеличивается приблизительно въ 200000 разъ, при 200°—только въ 120 разъ.

**Теплота испаренія.** Если при переходѣ жидкости въ газъ температура должна оставаться постоянной, другими словами, процессъ превращенія долженъ быть изотермичнымъ, то это явленіе сопровождается не однимъ только измѣненіемъ объема,

но въ то же самое время—*поглощеніемъ* очень значительнаго количества теплоты. Эту теплоту называютъ скрытой или невидимой, потому что она, поступая въ систему нисколько не повышаетъ ея температуры. Но такое названіе представляетъ собой лишь выраженіе нѣкотораго затрудненія, потому что не знали, какъ слѣдуетъ понимать это явленіе, т. е. какъ привести его въ связь съ прочими фактами.

Съ болѣе широкой же точки зрѣнія всякое химическое превращеніе даннаго тѣла въ другое тѣло съ иными свойствами неразрывно связано съ измѣненіемъ энергіи этого тѣла. Эта энергія можетъ проявляться въ самыхъ разнообразныхъ формахъ. Измѣненіе объема при опредѣленномъ давленіи представляетъ работу, измѣряемую произведеніемъ давленія на объемъ. Слѣдовательно, въ самомъ широкомъ смыслѣ энергіей будетъ или работа, или все то, что изъ работы возникаетъ и въ работу же превращается. Такъ какъ работу всегда можно превратить въ пропорціональное ей количество теплоты, то теплота также является одной изъ формъ энергіи (стр. 20). Доказательствомъ служитъ превращеніе теплоты въ механическую работу съ помощью паровыхъ и газовыхъ машинъ. Поэтому выше формулированное положеніе можно выразить также слѣдующимъ образомъ: безъ затраты работы ни одно тѣло ни въ какомъ случаѣ не можетъ быть превращено въ другое. Эта работа можетъ быть какъ положительной, такъ и отрицательной, т. е. сопровождаться какъ поглощеніемъ, такъ и освобожденіемъ энергіи. Такъ, напримѣръ, при испареніи жидкости теплота поглощается, а при сжиганіи газа она освобождается въ томъ же самомъ количествѣ.

Если процессъ испаренія изслѣдовать при различныхъ условіяхъ давленія и температуры, то оказывается, что при возрастаніи величинъ обѣихъ факторовъ, теплота испаренія уменьшается и тѣмъ сильнѣе, чѣмъ выше дѣлаются температура и давленіе.

**Количественное измѣреніе теплоты.** Будучи одной изъ формъ энергіи, теплота является величиной въ узкомъ смыслѣ слова, допускающей сложеніе, а слѣдовательно, и непосредственное измѣреніе, разъ только выбрана единица. Наиболѣе цѣлесообразно было бы пользоваться одной и той же единицей для всѣхъ формъ энергіи и съ помощью этой единицы выражать однимъ и тѣмъ же числомъ такіа количества энергіи, которыя возникаютъ одни изъ другихъ или же превращаются другъ въ друга. Но такая система единицъ, называемая *абсолютной*, далеко еще не общепринята, и для измѣренія теплоты до сихъ поръ въ употребленіи особенно архаическая единица, установленная въ то время, когда

о взаимномъ превращеніи различныхъ формъ энергіи не могло быть еще и рѣчи.

Эта единица, подобно единицамъ вѣса и плотности, заимствована изъ свойствъ самаго извѣстнаго изъ всѣхъ чистыхъ веществъ, а именно, воды. За единицу теплоты принимаютъ то ея количество, посредствомъ котораго одинъ граммъ воды нагревается на одинъ градусъ. Но такъ какъ эта единица нѣсколько измѣнилась бы въ зависимости отъ температуры, то соглашеніемъ затѣмъ отнесли опредѣленіе къ 18° или къ обыкновенной комнатной температурѣ. Эта единица теплоты называется *калорійей*, сокращенно *cal*.

Теперь, если, наиримѣръ, пропуститъ 1 граммъ водяного пара подъ атмосфернымъ давленіемъ въ какое-нибудь предварительно взвѣшенное количество воды, то послѣдняя значительно нагреется, притомъ гораздо сильнѣе, чѣмъ въ томъ случаѣ, если влить въ нее жидкой воды также въ количествѣ 1 гр. при той же стоградусной температурѣ. Разность, которая представляетъ собой теплоту сжигенія 1 гр. водяного пара при данныхъ условіяхъ, составляетъ 536 *cal*. Это число находятъ посредствомъ умноженія вѣса воды въ граммахъ на полученное повышеніе температуры въ градусахъ Цельсія, потому что количество теплоты пропорціонально какъ количеству нагрѣтой воды, такъ и степени повышенія температуры, а тѣмъ самымъ, значитъ, и произведенію обоихъ факторовъ.

Тотъ отдѣлъ химіи, который изучаетъ количественныя измѣненія тепла, сопровождающія превращеніе веществъ, называется *термохиміей*. Если произвести всѣ требующіяся измѣренія, то можно указать соответственную величину тепла для всякаго химическаго процесса совершенно такъ же, какъ и для превращенія водяного пара въ жидкую воду или обратно.

**Энтропія.** Сходство между двумя формами энергіи, принимающими участіе въ процессѣ испаренія, между объемной энергіей и теплотой идетъ очень далеко. Подобно тому какъ объемная энергія представляется въ видѣ произведенія двухъ факторовъ, увеличенія объема и давленія, подъ которымъ оно совершается, такъ и процессъ измѣненія тепловой энергіи можно представить въ видѣ произведенія двухъ факторовъ, однимъ изъ которыхъ служатъ температура. Послѣдняя соответствуетъ давленію, потому что оба эти фактора являются не величинами, а накрываемыми. Эта особенность температуры сразу видна въ томъ, что при соприкосновеніи двухъ тѣлъ съ одинаковой температурой получается не удвоенная, хотя бы приблизительно, но та же самая температура.

Второй факторъ тепловой энергіи, который долженъ быть величиной въ узкомъ смыслѣ и отличаться свойствомъ суммированія, во всякомъ случаѣ не такъ хорошо извѣстенъ, какъ объемъ, аналогичный факторъ объемной энергіи.

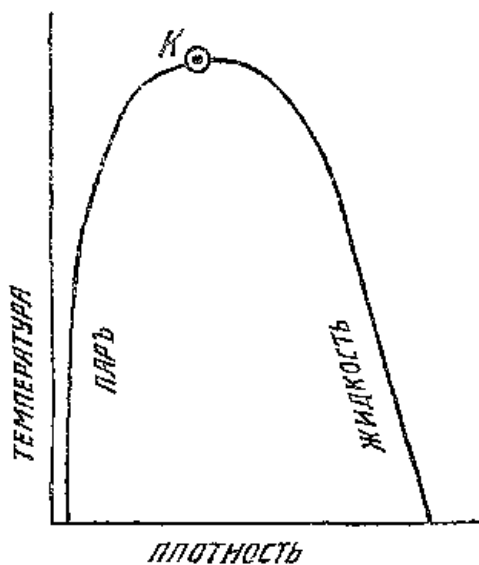
Это объясняется традиціей считаться въ области тепловыхъ явленій только съ самой энергіей, а именно, съ количествомъ теплоты и съ однимъ изъ ея факторовъ, температурой. Что же касается до втораго фактора тепловой энергіи, то до сихъ поръ съ нимъ оперируетъ почти исключительно математическая физика, хотя пониманіе его представляетъ не больше затрудненій, чѣмъ хотя бы понятіе о количествѣ электричества или о количествѣ движенія. Съ объемной энергіей случилось обратное; здѣсь оба ея фактора, давленіе и объемъ являются ходячими понятіями, а понятіе о самой объемной энергіи оказывается далеко еще не общепринятымъ.

Факторъ емкости тепловой энергіи называется *энтропией*. Такъ какъ отъ умноженія температуры на энтропію должна получиться энергія, то отъ дѣленія энергіи на температуру, наоборотъ, получается энтропія. Значитъ, если 1 граммъ воды при испареніи подъ атмосфернымъ давленіемъ поглощаетъ 536 единицъ тепла (стр. 66), то получающееся при этомъ увеличеніе энтропіи составляетъ  $\frac{536}{373} = 1,44$  единицъ энтропіи, потому что температура кипѣнія воды  $100^{\circ}\text{C}$  или  $373^{\circ}\text{A}$ .

**Критическая точка.** Только что разсмотрѣнныя отношенія наводятъ на нѣсколько общихъ вопросовъ. Во-первыхъ, при повышеніи температуры всегда увеличивается упругость пара; но происходитъ ли это безпредѣльно? Во-вторыхъ, подъ вліяніемъ возрастающей температуры сближаются непрерывно удѣльные объемы жидкости и пара, и непрерывно уменьшается измѣненіе удѣльнаго объема при испареніи; но доходитъ ли оно въ концѣ концовъ до нуля? Въ-третьихъ, при повышеніи температуры, происходитъ, кромѣ того, непрерывное уменьшеніе теплоты испаренія или измѣненія энтропіи, но становится ли она въ концѣ-концовъ также равной нулю? Наконецъ, если оба послѣдніе измѣненія доходятъ до нуля, то совершается ли это одновременно или можетъ быть въ разные моменты?

На эти вопросы опытъ даетъ слѣдующіе отвѣты. При повышеніи температуры упругость пара, т. е. давленіе пара, находящагося въ равновѣсіи съ жидкостью, увеличивается не безконечно, но линия упругости пара при максимальныхъ условіяхъ температуры и давленія имѣетъ опредѣленную конечную точку. Эти

величины получаются въ тотъ моментъ, когда удѣльный объемъ пара дѣлается равнымъ удѣльному объему жидкости. Въ этой же точкѣ теплота испаренія и изменение энтропiи становятся равными нулю, и всякое различіе между жидкостью и паромъ совершенно исчезаетъ. Выше съ этимъ, естественно, исчезаетъ также и возможность соуществованія для жидкости и пара, а этимъ и оканчивается линия упругости пара. Выше отъ этой точки нѣтъ больше превращенія жидкости въ паръ и тогда можно осуществить какія угодно величины давления и температуры.



Черт. 2.

На чертѣ 2-мъ эти отношенія изображены графически слѣдующимъ образомъ. Величины плотностей (но не емкостей) пара и жидкости нанесены выше съ другомъ такъ, что для возрастающихъ температуръ соответствующія величины будутъ лежать все выше. Съ повышеніемъ температуры плотности пара увеличиваются, а плотности жидкости уменьшаются; разность между тѣми и другими непрерывно уменьшается и въ концѣ-концовъ въ определенной точкѣ совершенно исчезаетъ.

Эту точку называютъ *критической точкой*. Она характеризуется определенной температурой и определеннымъ давлением, которыя называются *критической температурой* и *критическимъ давлением*; общій удѣльный объемъ въ критической точкѣ называется *критическимъ объемомъ*. Согласно этому представленію критическая точка лежитъ тамъ, гдѣ жидкость и паръ становятся тождественными.

Въ остальномъ критическія величины находятся въ зависимости отъ природы вещества. А именно, критическія температуры разбросаны на всемъ протяженіи температурной шкалы. Критическія давления заключены въ болѣе узкихъ предѣлахъ и, смотря по природѣ вещества, лежатъ въ промежуткѣ отъ 25 до 100 атмосферъ. Наконецъ, величины критическихъ объемовъ колеблются въ предѣлахъ отъ 1,5 до 5, слѣдовательно также не обнаруживаютъ значительныхъ различій. Въ общемъ, ихъ величины тѣмъ больше, чѣмъ выше лежитъ критическая температура.

Если выбрать какую нибудь подходящую, легко летучую жид-

кость и запаять ее безъ воздуха въ стеклянной трубкѣ такъ, чтобы она занимала тамъ приблизительно половину объема, а затѣмъ нагрѣть, то можно непосредственно наблюдать самое существенное явленіе въ критической точкѣ, когда жидкость и паръ становятся тождественными. Чѣмъ выше становится температура, тѣмъ меньше дѣлается различіе между лежащей внизу жидкостью и находящимся надъ ней паромъ, а при наступленіи критической температуры исчезаетъ граница между ними и внутренность трубки наполняется совершенно однообразно. При охлажденіи до критической температуры сразу появляется своеобразный, красно-бураго цвѣта, густой туманъ, и тотчасъ же болѣе плотная жидкость собирается въ нижней части трубки, а болѣе легкій паръ—въ верхней.

**Фазы.** Описанныя измѣненія формъ состоянія, которыя подвергаются вещества вслѣдствіе измѣненія температуры и давленія, можно описывать, какъ процессы, при которыхъ изъ однородныхъ веществъ получаются смѣси. При сдвливаніи и охлажденіи газа изъ однороднаго газа возникаетъ смѣсь газа и жидкости, а вслѣдствіе охлажденія однородной жидкости возникаетъ смѣсь жидкости и твердаго тѣла. При продолженіи охлажденія смѣсь въ концѣ концовъ опять переходитъ въ однородное вещество <sup>1)</sup>, потому что составная часть первой формы состоянія исчезаетъ, а сохраняется только вновь полученная.

Составныя части смѣсей, возникающихъ въ процессѣ такихъ превращеній, называются *фазами*. *Слѣдовательно, фазы представляютъ собою однородныя вещества, входящія въ составъ смѣсей.* Фазы могутъ быть какъ чистыми веществами, такъ и растворами. Подобно тому, какъ при опредѣленіи веществъ, такъ и вообще при опредѣленіи фазъ, не обращаютъ вниманіе на случайныя внѣшнюю форму и количество, а считаютъ *одной* фазой тѣ составныя части смѣси, которыя обладаютъ одинаковыми специфическими свойствами.

Двѣ и болѣе фазъ находятся въ равновѣсіи, если онѣ существуютъ одновременно, взаимно не измѣняя своихъ свойствъ.

Для этого прежде всего требуется, чтобы онѣ находились въ одинаковыхъ условіяхъ давленія и температуры, потому что въ противномъ случаѣ неизмѣнное совмѣстное существованіе заранѣе

---

<sup>1)</sup> Изъ растворовъ на этой стадіи могутъ получаться опять таки смѣси, потому что, напримѣръ, растворъ соли въ концѣ концовъ образуетъ при этихъ условіяхъ смѣсь изъ твердой воды и твердой соли. Для чистыхъ же веществъ, вообще говоря, остается въ силѣ сдѣланное въ текстѣ, а что касается до относящихся сюда свойствъ растворовъ, то они будутъ рассмотрѣны позднѣе въ соответствующей главѣ.

исключается. Но кромѣ того требуется еще нѣкоторыя другія условия, о которыхъ сейчасъ придется говорить. Если привести въ соприкосновеніе два или нѣсколько гомогенныхъ веществъ, то вообще они образуютъ не фазы, которыя находятся въ равновѣсіи, но они вступаютъ во взаимодѣйствіе, несмотря даже на одинаковыя условия температуры и давленія. Наступающіе при этомъ процессы и составляютъ главное содержаніе химіи.

**Степени измѣнчивости (Freiheiten).** Благодаря тому, что мы принимаемъ давленіе и температуру за переменныя, можно воздѣйствовать на состояніе веществъ двоякимъ образомъ, и разъ только даны опредѣленные значенія температуры и давленія, то этимъ опредѣлено состояніе. Въ выборѣ соответствующихъ величинъ для давленія и температуры у насъ остается *свобода* (ограниченная только предѣлами, за которыми возникаютъ другія формы состоянія). Поэтому говорятъ, что при этихъ условіяхъ всякое вещество имѣетъ двѣ *свободы* или двѣ степени измѣнчивости. При этомъ совершенно безразлично, будетъ ли вещество находиться въ чистомъ состояніи, или въ состояніи раствора, является ли оно твердымъ, жидкимъ или газообразнымъ, хотя въ первомъ случаѣ вліяніе давленія и температуры ничтожно, а въ последнемъ весьма велико.

Въ присутствіи второй фазы эти отношенія, какъ мы уже видѣли, измѣняются. Создавая такое условіе, что одновременно существуютъ жидкость и паръ, мы тѣмъ самымъ воспользовались уже одной „свободой“ измѣнчивости и сохранили только другую. Дѣло въ томъ, что каждой температурѣ соответствуетъ только одна вполне опредѣленная упругость пара, находящаяся всецѣло въ зависимости отъ природы жидкости. Слѣдовательно, если въ этомъ случаѣ воспользоваться свободой выбора температуры, то у насъ нѣтъ больше свободы для выбора давленія. Если же мы сначала выберемъ опредѣленное давленіе, то, наоборотъ, теряемъ возможность свободно выбрать температуру, которая въ этомъ случаѣ можетъ имѣть только одну опредѣленную величину, а именно, точку кипѣнія жидкости при данномъ давленіи. Всякая же попытка ввести тѣмъ не менѣе какую нибудь другую температуру или какое нибудь иное давленіе приводитъ къ исчезновенію одной изъ двухъ фазъ.

Отсюда мы можемъ заключить, что прибавленіе условія, вызывающаго существованіе второй фазы вмѣстѣ съ данной первой, равносильно использованію одной степени измѣнчивости, и, значитъ, сумма фазъ и степеней измѣнчивости представляетъ собой вполне опредѣленное число. Это число зависитъ отъ того, является



ли вещество чистымъ или представляеть растворъ. Такъ какъ простѣйшія отношенія мы встрѣчаемъ у чистыхъ веществъ, то прежде всего разсмотримъ ихъ въ этомъ направленіи.

Если отъ соотвѣтствующаго измѣненія давленія и температуры изъ чистаго вещества возникаетъ вторая фаза, то свойства обѣихъ фазъ удерживаются. Потому что, хотя черезъ измѣненіе объема или энтропій (стр. 66) мы измѣняемъ, какъ угодно, количества, въ которыхъ одновременно существуютъ двѣ фазы, однако *качественная* сторона каждой фазы черезъ это не измѣняется. Дѣло въ томъ, что опредѣленіе чистыхъ веществъ и состоитъ, именно, въ томъ, что они совершенно не измѣняютъ своей качественной природы при частичномъ превращеніи одной фазы въ другую. Слѣдовательно, больше не существуетъ никакой другой свободы или степени измѣнчивости.

Число свободъ или степеней измѣнчивости для *отдѣльной* фазы равняется *двумъ*, потому что она можетъ находиться подъ любымъ давленіемъ и имѣть какую угодно температуру (въ тѣхъ границахъ, въ которыхъ вещество сохраняетъ свою форму состоянія). Если же ставится условіе, чтобы на ряду съ первой фазой находилась въ состояніи равновѣсія также и *вторая* фаза, то это равносильно использованию одной степени измѣнчивости, и, слѣдовательно, остается только одна. Это лишь новая форма выраженія для описаннаго уже раньше (стр. 60) факта: при равновѣсіи двухъ фазъ чистаго вещества для всякаго давленія существуетъ только одна опредѣленная температура (и обратно), при которой возможно совместное существованіе обѣихъ фазъ. Если прибавить еще третью фазу, то тѣмъ самымъ использована и послѣдняя степень измѣнчивости, и мы увидимъ, что у чистаго вещества фактически могутъ существовать три фазы только при единственномъ значеніи давленія и температуры.

Если въ каждомъ изъ разсмотрѣнныхъ случаевъ взять сумму фазъ и свободъ или степеней измѣнчивости, то всегда получается число *три*. Дѣйствительно, одна фаза имѣеть двѣ свободы, двѣ фазы, — одну свободу, а въ случаѣ трехъ фазъ нѣтъ ни одной свободы, ни одной степени измѣнчивости. Такимъ образомъ, чистыя вещества подчиняются закону, по которому *сумма фазъ и свободъ или степеней измѣнчивости равняется тремъ*; этотъ законъ называется *закономъ фазъ*.

Для растворовъ этотъ законъ не приложимъ. Это происходитъ оттого, что въ случаѣ раствора при данномъ давленіи двѣ фазы могутъ находиться въ состояніи равновѣсія не при одной только температурѣ, но при бесконечно многихъ температурахъ. Дѣйстви-

тельно, вѣдь растворъ характеризуется тѣмъ, что его точка кипѣнія при постоянномъ давленіи не остается постоянной, если все больше и больше образуется второй фазы, но непрерывно повышается по мѣрѣ того, какъ идетъ превращеніе. То же самое касается и давленія, если только температура остается постоянной. Слѣдовательно, въ случаѣ раствора число степеней измѣнчивости больше, чѣмъ въ случаѣ чистаго вещества. Насколько именно оно больше, это зависитъ отъ природы раствора, и въ дальнѣйшемъ будетъ выяснено болѣе подробно. Однако, и сейчасъ уже слѣдуетъ замѣтить, что по числу степеней измѣнчивости, которыми обладаютъ растворы въ присутствіи остальныхъ фазъ, они раздѣляются на различныя классы. Пока растворъ не имѣетъ второй фазы на ряду съ нимъ самимъ, онъ обладаетъ только двумя степенями измѣнчивости, а именно, по отношенію къ давленію и температурѣ, т.-е., ничѣмъ не отличается отъ чистаго вещества.

**Возгонка (сублимація).** Въ нѣкоторыхъ немногочисленныхъ случаяхъ при пониженіи температуры газъ переходитъ не въ жидкость, а сразу въ *твердое тѣло*, и обратно, при нагреваніи такіа твердыа тѣла переходятъ сразу въ газъ или паръ. Законы, которыми подчиняются эти процессы превращенія, формально ничѣмъ не отличаются отъ законовъ, управляющихъ переходомъ газовъ въ жидкости и обратно. Это значитъ, всякой температурѣ въ случаѣ чистаго вещества соответствуетъ особое давленіе, при которомъ возможно существованіе пара вмѣстѣ съ твердымъ тѣломъ. Выдѣленіе твердыхъ тѣлъ изъ паровъ обыкновенно называютъ *сублимаціей*.

Если продолжить кривую упруности пара для какого нибудь твердаго тѣла въ область болѣе высокихъ давленій и температуръ, то до критической точки не доходитъ, потому что во всѣхъ до сихъ поръ извѣстныхъ случаяхъ сначала наступаетъ превращеніе твердаго тѣла въ жидкое или процессъ плавленія. А возникающая такимъ путемъ жидкость имѣетъ свою собственную линію упруности пара, оканчивающуюся въ критической точкѣ.

Въ случаѣ растворовъ здѣсь наступаютъ особенныя отношенія, такъ какъ всѣ газы неограниченно растворимы другъ въ другъ, тогда какъ у твердыхъ тѣлъ взаимная растворимость представляетъ явленіе сравнительно рѣдкое; поэтому, если изъ газообразнаго раствора, благодаря охлажденію и повышенію давленія, осаждаются различныя твердыа тѣла, то послѣднія въ большинствѣ случаевъ образуютъ совсѣмъ не растворъ, а смѣсь изъ многихъ твердыхъ тѣлъ; соответствующія общія отношенія будутъ изложены въ дальнѣйшемъ при общемъ изслѣдованіи растворовъ.

**Состоянія за предѣлами равновѣсія.** Предыдущія разсужденія были основаны на не высказанной предпосылкѣ, что новая фаза образуется тотчасъ же, какъ только возникаютъ тѣ условія температуры и давленія, при которыхъ она можетъ существовать. Однако, это предположеніе не совсемъ вѣрно, потому что извѣстны случаи, когда новая фаза при этихъ условіяхъ все-таки не образуется. Но, конечно, можно утверждать, что если при такихъ обстоятельствахъ присутствуетъ сколько нибудь новой фазы, то образование ея во всякомъ случаѣ происходитъ, и притомъ въ той мѣрѣ, въ какой это соотвѣтствуетъ даннымъ условіямъ. Отсюда выводитъ, что именно въ отсутствіи слѣдовъ новой фазы и лежитъ причина того, что новая фаза не возникаетъ, несмотря на наличность условій, при которыхъ она могла бы существовать.

Такъ, напримѣръ, при особыхъ мѣрахъ предосторожности можно нагревать воду выше  $100^{\circ}$ , и тѣмъ не менѣе она не кипитъ и не превращается въ паръ. Если въ горячій жиръ или масло внести каплю воды, не содержащую воздуха, то температуру можно поднять на много градусовъ выше ея точки кипѣнія, и все-таки газообразная фаза не образуется. Если нагреваніе становится все сильнѣе и сильнѣе, то въ концѣ концовъ, обыкновенно, наступаетъ мгновенное испареніе, и вслѣдствіе очень высокой температуры сразу, со всѣми признаками взрыва, образуется очень большое количество пара.

Точно также водяной паръ можетъ существовать при давленіяхъ, превышающихъ ту упругость, при которой онъ находится въ равновѣсіи съ жидкой водой. Разумѣется, произвести въ лабораторіи соотвѣтствующій опытъ не легко, но въ природѣ такіе феномены часто происходятъ въ тѣхъ случаяхъ, когда массы воздуха, содержащія водяной паръ, охлаждаются подъ влияніемъ различныхъ условій погоды. Если затѣмъ такой водяной паръ приходитъ въ соприкосновеніе съ жидкой водой (въ формѣ дождя или тумана), то въ этомъ случаѣ также совершается мгновенное измѣненіе состоянія, вызывающее ливни и грозы.

Указанные факты находятся въ полномъ соотвѣтствіи съ закономъ фазъ и служатъ для объясненія его. Жидкая вода безъ пара представляетъ только одну фазу съ совершенно свободно измѣняющимися температурой и давленіемъ. А зародышъ второй фазы тотчасъ же создаетъ новое условіе, означающее совместное существованіе двухъ фазъ и исчезновеніе одной изъ наличныхъ степеней измѣнчивости.

Такія состоянія возможнаго, но не фактическаго существованія новой фазы возникаютъ въ томъ случаѣ, если перейти за пре-

дѣлы состоянія насыщенія или равновѣсія (стр. 60), и поэтому такія состоянія называются *пересыщенными*. Они могутъ существовать и сами по себѣ, но подвергаются мгновенному превращенію, какъ только вполнитъ сколько нибудь возможной фазы; поэтому такія состоянія нельзя считать постоянными или устойчивыми (*stabil*) въ строгомъ смыслѣ слова, и потому они называются *метастабильными* или полустойчивыми. Чѣмъ больше удаляемся отъ состоянія равновѣсія, тѣмъ легче подъ вліяніемъ всевозможныхъ обстоятельствъ образуется новая фаза, и существуетъ нѣкоторый предѣлъ, за которымъ новая фаза возникаетъ *самопроизвольно*, т.-е., безъ внесенія малаго количества этой фазы. Такое состояніе называется *лабильнымъ* (неустойчивымъ).

Проходя всѣ эти состоянія, паръ сохраняетъ свои специфическія свойства или измѣняетъ ихъ *непрерывно*, соответственно вліянію температуры и давленія. Дѣло въ томъ, что всѣ эти состоянія характерны лишь въ связи съ возникновеніемъ другой фазы, и поэтому являются не состояніями пара самаго по себѣ, но лишь состояніями пара по отношенію къ новой фазѣ. Соответственно этому, точка насыщенія пара, напримѣръ, нисколько не отличается какой нибудь особенностью его специфическихъ свойствъ. Подчеркнуть это необходимо въ виду того, что относительно этой точки существуетъ множество ошибочныхъ взглядовъ.

#### б) Равновѣсіе между твердымъ тѣломъ и жидкостью.

**Затвердѣваніе и плавленіе.** Предыдущее изложеніе выяснило отношеніе жидкостей при повышеніи температуры или пониженіи давленія: онѣ переходятъ въ газы. Поэтому теперь намъ предстоитъ изслѣдовать, что получается изъ жидкостей, если температуру ихъ понижаютъ, а давленіе повышаютъ. Сначала займемся первымъ случаемъ.

При охлажденіи, жидкости вообще переходить въ твердыя тѣла или *затвердѣваютъ*. Благодаря выработанной въ теченія послѣднихъ лѣтъ техники полученія очень низкихъ температуръ это положеніе можно считать вообще вполне доказаннымъ.

Подобное превращеніе изъ одной формы состоянія въ другую совершенно аналогично процессу перехода изъ газообразнаго состоянія въ жидкое. Здѣсь мы также имѣемъ два случая: или все превращеніе сполна совершается при *одной определенной температурѣ*, при *точкѣ затвердѣванія*, или же температура во время превращенія непрерывно понижается, такъ что затвердѣваніе происходитъ въ предѣлахъ какой-нибудь температурной области,

хотя и конечной, но иногда весьма значительной. Въ первомъ случаѣ мы имѣемъ дѣло съ *чистыми веществами*, во второмъ — съ *растворами*.

Въ связи съ этимъ тотчасъ же является вопросъ такого рода. Если вещество при испареніи оказалось растворомъ, такъ какъ оно давало переменную точку кипѣнія, то ведетъ ли оно себя, какъ растворъ, и при затвердѣваніи, коль скоро его точка затвердѣванія оказывается переменной? Отвѣтъ въ утвердительномъ смыслѣ говоритъ слѣдующее: *вещество, признанное растворомъ на основаніи одного приѣма, оказывается также растворомъ и на основаніи другого приѣма*. Слѣдовательно, этотъ характеръ чистаго вещества или раствора вообще поддается опредѣленію.

Процессомъ, обратнымъ затвердѣнію, является *плавление*, переходъ изъ твердаго состоянія въ жидкое. Здѣсь также имѣютъ значеніе совершенно тѣ же самыя законы: или процессъ плавленія во всемъ объемѣ совершается при постоянной температурѣ, т. е. при *точкѣ плавленія*, и мы имѣемъ передъ собой чистое вещество, или же оно происходитъ при возрастающей температурѣ въ предѣлахъ нѣкоторой конечной области, и мы имѣемъ дѣло съ растворомъ.

Тотъ фактъ, что чистыя вещества, напримѣръ, чистая вода плавятся и затвердѣваютъ при совершенно опредѣленной температурѣ, былъ замѣченъ уже давно и привелъ къ мысли воспользоваться точкой плавленія воды въ качествѣ нижней кардинальной точки для устройства термометровъ и для опредѣленія температуръ. А точка плавленія и точка кипѣнія (стр. 59) играютъ обратную роль; а именно, показателей чистоты вещества, или средства для того, чтобы убѣдиться, имѣемъ ли мы чистое вещество или же растворъ. Въ чистомъ веществѣ точки затвердѣванія и плавленія совпадаютъ, потому что въ обоихъ случаяхъ дѣло идетъ о температурѣ, при которой жидкая фаза находится въ равновѣсіи съ твердой.

**Вліяніе давленія.** Такъ какъ во время плавленія или затвердѣванія система состоитъ изъ двухъ фазъ, то по закону фазъ можно ожидать еще *одну* степень измѣчивости, потому что сумма фазъ и степеней измѣчивости должна равняться тремъ. Другими словами, можно ожидать, что точка плавленія зависить отъ давленія.

Первоначальныя результаты наблюденія оказывались въ противорѣчій съ этимъ предположеніемъ. Хотя давно было уже извѣстно, что колебанія барометра очень замѣтно отражаются на

точкѣ кипѣнія воды, но не удавалось обнаружить ихъ вліяніе на точку плавленія. Наблюдать колебанія точки плавленія удалось только тогда, когда стали примѣнять чрезвычайно сильныя измѣненія давленія. Отъ явленій, сопровождающихъ процессы испаренія жидкостей, эти явленія отличаются, кромѣ своихъ незначительныхъ размѣровъ, еще и тѣмъ, что при повышеніи давленія точка плавленія иногда повышается, а иногда понижается, тогда какъ точка кипѣнія при увеличеніи давленія всегда повышается.

Оба факта, какъ ничтожное вліяніе давленія на точку плавленія, такъ и противоположность направленій этого вліянія объясняется слѣдующимъ обстоятельствомъ. При испареніи объемъ жидкости непрерывно *увеличивается*, притомъ въ большинствѣ случаевъ въ очень значительной степени; на примѣръ, вода при точкѣ кипѣнія и при атмосферномъ давленіи образуетъ приблизительно въ 1200 разъ большій объемъ пара. Между тѣмъ какъ при плавленіи измѣненіе объема всегда очень ничтожно; въ большинствѣ случаевъ оно едва замѣтно, а въ отдѣльныхъ случаяхъ, особенно же у воды, происходитъ, наоборотъ, уменьшеніе объема, потому что плотность льда меньше, чѣмъ у воды, поэтому ледъ и плаваетъ на водѣ. Но вліяніе, оказываемое давленіемъ на состояніе равновѣсія, зависитъ отъ знака и степени измѣненія объема. Поэтому, при кипѣніи это вліяніе выражается рѣзко и всегда въ положительномъ смыслѣ, т. е. давленіе и температура возрастаютъ одновременно. Съ другой стороны, при плавленіи это вліяніе оказывается незначительнымъ, и бываетъ положительнымъ у большинства веществъ, которыя нѣсколько увеличиваютъ свой объемъ при плавленіи, отрицательнымъ же оно оказывается у воды, которая уменьшаетъ свой объемъ при плавленіи. Повышеніе давленія на одну атмосферу понижаетъ точку плавленія воды на  $0,0073^{\circ}\text{C}$ ; изъ этого вполне ясно, почему колебанія барометра не позволяютъ наблюдать замѣтнаго вліянія на точку плавленія воды, такъ какъ эти колебанія сводятся большей частью къ десятнымъ долямъ атмосферы.

Подобно тому, какъ существуетъ линія упругости пара, выражающая связь между упругостью пара и температурой для какого нибудь опредѣленнаго чистаго вещества, такъ имѣется и *линія упругости плавленія*. Она обнимаетъ даже при значительныхъ измѣненіяхъ давленія лишь очень небольшую температурную область вблизи обыкновенной точки плавленія, такъ какъ затруднительно получать и измѣрять давленія свыше нѣсколькихъ тысячъ атмосферъ. Поэтому нельзя сказать ничего опредѣленнаго также и относительно возможныхъ критическихъ явленій (стр. 68) при превращеніи твердаго тѣла въ жидкое и обратно.

**Переохлаждение.** При переходѣ изъ жидкаго состоянія въ твердое также очень легко наблюдать состоянія за предѣлами равновѣсія; эти явленія въ данномъ случаѣ называются *переохлаждением*. Это значитъ, что жидкости могутъ охлаждаться ниже ихъ точки затвердѣванія, продолжая оставаться въ жидкомъ состояніи, если только тщательно избѣгать всякихъ слѣдовъ твердой фазы; такое переохлаждение можно продолжать только до известной степени, но въ концѣ концовъ метастабильное состояніе переходитъ въ лабильное, и затвердѣваніе наступаетъ самопроизвольно.

Обратное явленіе—нагрѣваніе твердаго тѣла выше его точки плавленія безъ перехода въ жидкость, до сихъ поръ не удалось съ несомнѣннымъ успѣхомъ воспроизвести ни въ одномъ простомъ случаѣ. По существу нельзя видѣть какойнибудь общей причины, почему бы этого не могло быть, но, конечно, легко понять, что здѣсь все дѣло въ трудности создать условія, исключающія всякіе слѣды жидкой фазы.

**Законъ противодѣйствія.** Только что изложенныя соотношенія между измѣненіями объема при измѣненіяхъ формы состоянія и вліяніемъ давленія на состояніе равновѣсія, представляютъ собой частные случаи общаго закона, управляющаго всеми равновѣсіями такого рода, такъ какъ онъ является наиболее общимъ выраженіемъ самаго понятія о равновѣсіи. А именно, для того, чтобы состояніе системы не измѣнялось, въ ней должна быть причина, которая въ случаѣ какихъ-либо измѣненій обратно приводитъ систему къ первоначальному состоянію. Напримѣръ, подвѣшенный на веревкѣ грузъ принимаетъ такое положеніе равновѣсія, что всякое нарушеніе его связано съ затратой работы, и при всякомъ движеніи изъ этого положенія возникаетъ противодѣйствіе, возвращающее грузъ въ прежнее положеніе равновѣсія.

Совершенно также дѣло обстоитъ и въ разсмотрѣнныхъ нами до сихъ поръ равновѣсіяхъ. Всякая попытка насильственно измѣнить ихъ состояніе приводитъ къ возникновенію процесса, противодѣйствующаго этому насилію. Слѣдовательно, при искусственномъ уменьшеніи объема смѣси изъ воды и льда въ ней возникнутъ измѣненія, которыя стремятся парализовать вызванное повышеніе давленія, т. е. обнаружатся процессы, связанные съ уменьшеніемъ объема. Въ разсматриваемомъ случаѣ часть льда должна расплавиться, потому что его объемъ больше, чѣмъ объемъ полученной изъ него воды. Но при плавленіи поглощается теплота, и температура понижается до тѣхъ поръ, пока не установится новое равновѣсіе. Такимъ образомъ, болѣе высокому

давленію соотвѣтствуетъ болѣе низкая температура. Если про-  
извести опытъ съ другимъ веществомъ, которое при плавленіи  
расширяется, напримѣръ, съ парафиномъ, то уменьшеніе объема  
можетъ наступить только въ томъ случаѣ, если часть вещества  
затвердѣетъ. Но при этомъ освобождается теплота, и потому  
температура повышается. Следовательно, новое равновѣсіе для  
болѣе высокаго давленія лежитъ при болѣе высокой температурѣ.

При переходѣ жидкости въ паръ отношенія проще, въ виду  
того, что здѣсь всегда наступаетъ *увеличеніе объема*, и никогда  
не бываетъ обратнаго. Вслѣдствіе этого мы имѣемъ всегда вто-  
рой случай, потому что при уменьшеніи объема паръ долженъ  
исчезать, но благодаря этому освобождается теплота, и новое  
равновѣсіе для болѣе высокаго давленія лежитъ при болѣе высо-  
кой температурѣ.

### в) Равновѣсіе трехъ формъ состоянія.

**Тройная точка.** Такъ какъ въ системахъ, состоящихъ изъ  
двухъ фазъ, въ случаѣ чистыхъ веществъ, имѣется еще одна  
степень измѣнчивости, то мы можемъ использовать ее, допу-  
стивши существованіе, кромѣ того, еще *третьей* фазы. Такимъ  
образомъ, всѣ свободы измѣнчивости оказываются использован-  
ными, и поэтому нужно сдѣлать заключеніе, что подобное со-  
стояніе даннаго чистаго вещества возможно только при единствен-  
ныхъ условіяхъ температуры и давленія, такъ какъ для ихъ  
измѣненія не остается больше ни одной степени измѣнчивости.

Представимъ себѣ въ этомъ состояніи, напримѣръ, воду. Если  
мы имѣемъ жидкую воду вмѣстѣ съ паромъ, то они могутъ на-  
ходиться совмѣстно при самыхъ различныхъ температурахъ. Но  
пусть сюда прибавится еще твердая вода или ледъ, тогда тем-  
пература можетъ лежать только вблизи  $0^{\circ}$ , потому что даже  
весьма сильныя измѣненія давленія лишь очень мало измѣня-  
ютъ точку плавленія. Условіе же непрерывнаго присутствія пара  
приводитъ къ тому, что давленіе должно быть очень слабымъ,  
потому что въ присутствіи жидкой воды около  $0^{\circ}$  водяной паръ  
можетъ существовать только подъ давленіемъ, равнымъ 0,458 сантим.  
ртути (стр. 61). А при такомъ давленіи температура плавленія  
льда равняется  $+0,0074^{\circ}$ . Дѣло въ томъ, что за точку плавленія  
при атмосферномъ давленіи принимается температура въ  $0^{\circ}$ , и  
такъ какъ уменьшеніе давленія повышаетъ точку таянія льда,  
именно, на  $0,0074^{\circ}$  для каждой атмосферы, то при нулевомъ  
давленіи точка плавленія льда находится при  $+0,0074^{\circ}$ , а подъ



давленіемъ въ 0,458 сент. она находилась бы ниже на  $0,458/76$  указанной температуры; какъ легко вычислить, эта поправка въ общей сложности такъ мала, что число  $0,0074^{\circ}$  отъ введенія ея не вѣдѣвается.

Такимъ образомъ, ледъ, вода и водяной паръ существуютъ въ присутствіи другъ друга подъ давленіемъ 0,458 сент. и при температурѣ  $+0,0074^{\circ}$ . Такая точка, при которой всѣ три фазы чистаго вещества существуютъ рядомъ другъ съ другомъ, называется *тройной* точкой. Вообще говоря, каждому чистому веществу свойственна своя такая тройная точка, хотя во многихъ случаяхъ наши экспериментальныя средства не позволяютъ получить ее.

**Законъ равновѣсія.** Противъ предыдущихъ разсужденій можно все такъ выставить одно возраженіе, разъясненіе котораго приводитъ насъ къ важнымъ общимъ взглядамъ. Какъ уже было указано, упругость пара воды при тройной точкѣ составляетъ 0,458 сентим.; такъ какъ упругость пара льда также имѣетъ опредѣленную величину, то неизбежно возникаетъ вопросъ о ея размѣрахъ при той же самой температурѣ. Очевидно, въ этомъ случаѣ можетъ быть одно изъ двухъ: искомая величина или равняется упругости пара воды, или же отличается отъ нея.

Предположимъ, что при тройной точкѣ упругость пара льда разнится отъ упругости пара жидкой воды. Въ такомъ случаѣ мы должны признать невозможность какого бы то ни было равновѣсія при тройной точкѣ, другими словами, невозможность какой бы то ни было длительности разсматриваемаго состоянія. Если бы упругость пара воды была хотя немного больше упругости пара льда, то вода непрерывно испарялась бы и осаждалась въ видѣ льда. Въ самомъ дѣлѣ, если допустить, что пространство съ самаго начала было наполнено водянымъ паромъ съ упругостью жидкой воды, то оказалось бы, что по отношенію ко льду этотъ паръ былъ бы въ состояніи перемещенія, т. е. его было бы больше, чѣмъ соответствуетъ равновѣсію между паромъ и льдомъ, и потому этотъ паръ долженъ переходить въ ледъ до тѣхъ поръ, пока не установится свойственное ему давленіе. Но въ такомъ случаѣ пространство не будетъ насыщено паромъ относительно жидкой воды, и должно происходить испареніе все новыхъ и новыхъ количествъ воды. Такимъ образомъ, разъ температура остается постоянной, то вся вода должна была бы испариться, т. е. при этихъ условіяхъ вода вмѣстѣ съ паромъ и льдомъ не могла бы существовать.

То же самое разсужденіе можно провести и въ обратномъ случаѣ, если допустить, что при одной и той же температурѣ

упругость пара льда больше упругости пара жидкой воды. Тогда лед не могъ бы существовать рядомъ съ жидкой водой и паремъ.

Опытъ же показываетъ, что въ дѣйствительности возможно получать тройныя точки, которыя не зависятъ отъ времени, и представляютъ собой дѣйствительныя состоянія равновѣсія. Выводъ изъ этого эмпирически установленнаго факта тотъ, что въ тройной точкѣ упругость пара твердой и жидкой фазы должна быть одинаковой.

Приведенное разсужденіе можно формулировать въ общей формѣ. Если наблюдается фактическое существованіе какого нибудь равновѣсія, то отсюда всегда слѣдуетъ заключить, что для всякаго мыслимаго измѣненія этого состоянія имѣются условія, которыя исключаютъ фактическое измѣненіе. Дѣло въ томъ, что если бы не существовало такихъ условій для перехода тѣмъ или инымъ путемъ, то стоить только установить систему такъ, чтобы переходъ этотъ могъ наступить (обыкновенно, и безъ того она находится въ такомъ состояніи), и тогда по отсутствію перехода мы можемъ заключить, что на самомъ дѣлѣ существуютъ такія условія, не допускающія перехода. Въ настоящемъ случаѣ этими условіями является равенство упругости паровъ двухъ сосѣдствующихъ фазъ.

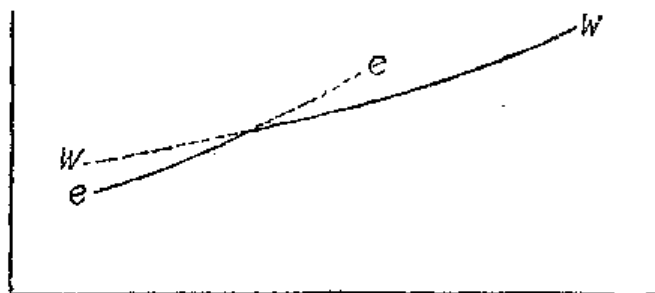
Эти разсужденія можно формулировать вкратцѣ такъ: *то, что находится въ равновѣсіи въ одномъ положеніи, будетъ въ равновѣсіи и во всѣхъ положеніяхъ.*

Это правило является очень полезнымъ для открытія численныхъ соотношеній. Разъ только мы констатировали въ какой нибудь системѣ, какъ бы сложна она ни была, состояніе равновѣсія, то для какого нибудь измѣненія системы можно испробовать соотвѣтствующіе пути и для каждаго пути поставить такое условіе, при которомъ опредѣляющія величины уравнивались бы такъ, чтобы процессъ не происходилъ. Такимъ образомъ, каждый путь приводитъ къ нѣкоторому уравненію между этими опредѣляющими величинами, а тѣмъ самымъ и къ установленію численныхъ соотношеній между соотвѣтственными свойствами. Ниже мы будемъ еще имѣть случай иллюстрировать эти нѣсколько абстрактныя разсужденія на примѣрахъ ихъ дальнѣйшаго приложенія.

Но примѣненіе этого основнаго положенія ни въ какомъ случаѣ не означаетъ возможности выводить существующія въ природѣ закономерныя отклоненія съ помощью чистой логики или математики и безъ всякаго содѣйствія со стороны опыта. Фактическое состояніе равновѣсія во всякомъ случаѣ можетъ быть доказано только съ помощью предварительнаго опыта, т. е. сна-

чала мы должны подвергнуть систему наблюдению, и только послѣ этого устанавливаемъ, что при постоянныхъ отношеніяхъ температуры и давленія ея состояніе не измѣняется. А частные выводы, вытекающіе изъ выше указаннаго основнаго положенія, представляютъ только различныя выраженія одного и того же эмпирическаго факта равновѣсія.

**Линія упругости паровъ при тройной точкѣ.** Вышеприведенными разсужденіями можно обратно воспользоваться для такого вывода, что *въ* тройной точки упругости паровъ льда и воды должны быть *различны*. Дѣйствительно, въ этой точки ледъ и вода не находятся въ равновѣсіи съ паромъ: при болѣе низкой температурѣ происходитъ замерзаніе и превращеніе воды въ ледъ, а выше тройной точки таетъ ледъ. Такъ какъ ниже тройной точки сосуществованіе воды со льдомъ становится невозможнымъ, и происходитъ ея превращеніе въ ледъ, то, слѣдовательно, упругость ея пара больше; поэтому, если въ какомъ-нибудь пространствѣ, наполненномъ паромъ, находится вода вмѣстѣ со льдомъ при температурѣ ниже  $+0,0074^{\circ}$



Черт. 3.

и безъ непосредственнаго соприкосновенія между ними, то уже вслѣдствіе болѣе высокой упругости ея пара она должна перегоняться въ ледъ, до тѣхъ поръ, пока вся вода не испарится и не превратится въ ледъ. Опытъ вполне подтверждаетъ это заключеніе. Наоборотъ, при температурѣ выше  $+0,0074$  ледъ имѣетъ болѣе высокую упругость пара, чѣмъ вода, и потому даже безъ непосредственнаго соприкосновенія съ водой ледъ сталъ бы испаряться и осаждаться въ видѣ воды до полного своего исчезновенія.

Совокупность изложеннаго представляется въ наглядной формѣ, если изобразить линіи упругости паровъ льда и воды въ ихъ зависимости отъ температуры, какъ это сдѣлано на черт. 3. Линіи для воды и льда обозначены соответствующими буквами *W* и *E* и пересѣкаются при  $+0,0074^{\circ}$ , потому что въ этой точкѣ упругости того и другого пара становятся одинаковыми.

То, что здѣсь изложено было ради наглядности для воды въ ея различныхъ формахъ состоянія, относится ко всѣмъ другимъ чистымъ веществамъ, насколько ихъ тройныя точки доступны полученію и измѣренію.

## г) Равновѣсіе между твердыми формами состоянія.

**Аллотропія.** Въ то время, какъ газообразныхъ или жидкихъ формъ состоянія даннаго вещества можетъ быть только по одной, число формъ его твердаго состоянія, напротивъ того, неограничено. Въ томъ случаѣ, если вещество можетъ являться въ различныхъ твердыхъ формахъ, эти формы относятся другъ къ другу точно такъ же, какъ и другія формы состоянія: подобно тому, какъ есть опредѣленная температура, при которой вещество плавится, такъ есть и опредѣленная температура, при которой одна твердая форма вещества переходитъ въ другую твердую форму.

Очень ясно это видно на примѣрѣ іодной ртути. При обыкновенной температурѣ это вещество имѣетъ ярко красный цвѣтъ и сохраняетъ его при нагреваніи безъ существеннаго измѣненія, пока температура не дойдетъ до  $126^{\circ}$ . Но если нагревать выше  $126^{\circ}$ , то красный цвѣтъ ея исчезаетъ и смѣняется желтымъ, какъ у сѣры. Одновременно съ измѣненіемъ цвѣта происходитъ измѣненіе и всѣхъ другихъ свойствъ: кристаллической формы, плотности, твердости и т. д. При пониженіи температуры процессъ измѣненія совершается въ обратномъ порядкѣ: желтое твердое вещество снова становится краснымъ, и снова появляются всѣ присущія последнему свойства.

Слѣдовательно, мы имѣемъ дѣло съ измѣненіемъ, вполне соответствующимъ обычнымъ измѣненіямъ формы состоянія. При болѣе тщательномъ изслѣдованіи также оказывается, что измѣненія этого рода ничѣмъ въ сущности не отличаются отъ раньше описанныхъ. На этомъ основаніи подобныя измѣненія, называемыя *аллотропическими*, слѣдуетъ отнести къ общимъ измѣненіямъ формы состоянія. Какъ уже указано, у аморфныхъ формъ, жидкихъ и газообразныхъ, такихъ различій не наблюдается, поэтому, вообще говорятъ: каждое вещество можетъ имѣть, по существу дѣла, одну газообразную, одну жидкую и нѣсколько твердыхъ формъ состоянія.

**Вліаніе давленія.** При той температурѣ, при которой происходитъ описанное сейчасъ аллотропическое превращеніе одной твердой формы въ другую, могутъ существовать одновременно обѣ формы, между тѣмъ какъ выше и ниже этой температуры, *температуры превращенія*, устойчивой является только одна или другая форма. Совершенно сходно съ тѣмъ, какъ при точкѣ кипѣнія и при точкѣ плавленія, слѣдуетъ ожидать, что и точка аллотропическаго превращенія перемѣщается въ зависимости отъ давленія. Такъ какъ при такихъ превращеніяхъ происходитъ вообще лишь незначительное измѣненіе объема, то можно ожидать также лишь незначитель-

наго вліянія давленія на эту температуру. Впрочемъ, какъ при кипѣніи и плавленіи, всегда поможается теплота въ тѣхъ случаяхъ, когда вещество изъ состоянія, устойчиваго при болѣе низкой температурѣ, переходитъ въ состояніе, устойчивое при болѣе высокой температурѣ. Слѣдовательно, давленіе имѣетъ совершенно то же самое вліяніе на точку превращенія, что и на точку плавленія: послѣдствіе повышенія давленія температура превращенія перемѣщается въ такомъ направленіи, что при болѣе высокой температурѣ болѣе устойчивой становится та форма, которая имѣетъ меньшій объемъ. Такимъ образомъ, если форма, принадлежащая болѣе высокой температурной области, имѣетъ меньшій объемъ, то температура превращенія понижается отъ давленія, если же она имѣетъ большій объемъ, то температура превращенія повышается съ давленіемъ. И то и другое вліяніе очень незначительны, однако удалось ихъ обнаружить, при чемъ они оказались такими, какъ позволяла предусматривать теорія.

**Явленія за предѣлами равновѣсія.** Аллотропическія превращенія количественно отличаются отъ явленій кипѣнія и плавленія, потому что они несравненно легче приводятъ къ явленіямъ, аналогичнымъ переохлажденію и перегрѣванію, такъ что и такія формы, которыя неустойчивы при наличныхъ условіяхъ, тѣмъ не менѣе могутъ существовать очень долго и только очень медленно превращаются даже въ соприкосновеніи съ устойчивой формой.

Благодаря этому сплошь и рядомъ удастся наблюдать неустойчивыя формы, и ихъ неустойчивость не обнаруживается. Законъ фазъ говоритъ, что вообще при данныхъ какихъ угодно условіяхъ давленія и температуры можетъ существовать только одна единственная форма состоянія; одновременное существованіе двухъ формъ связано съ цѣлымъ рядомъ сопряженныхъ величинъ давленія и температуры, а три могутъ существовать только при единственной температурѣ. Поэтому, двѣ аллотропическія формы должны наблюдаться только въ самомъ близкомъ сосѣдствѣ съ температурой превращенія, и между прочимъ устойчивой должна была бы быть только одна единственная твердая форма. Въмѣсто этого извѣстны, напримѣръ, три формы углерода: алмазь, графитъ и уголь, причемъ двѣ изъ этихъ формъ не обнаруживаютъ тенденціи переходить въ третью. Точно также фосфоръ извѣстенъ въ двухъ формахъ, въ формѣ краснаго и желтаго; обѣ формы могутъ очень долго сохраняться при обыкновенной температурѣ, не превращаясь другъ въ друга. Впрочемъ, желтый фосфоръ проявляетъ нѣкоторую склонность къ переходу въ красный (устойчивая форма), хотя этотъ переходъ совершается лишь очень медленно.

Здѣсь, дѣйствительно, дѣло идетъ о томъ, что такого рода превращенія никогда не совершаются мгновенно, но всегда требуютъ нѣкотораго времени. Между тѣмъ какъ при другихъ измѣненіяхъ формы состоянія это время превращенія очень коротко, а, напримѣръ, плавленіе зависитъ почти только отъ той скорости, съ которой поступаетъ необходимая для этого теплота, въ случаѣ аллотропическихъ превращеній время вообще больше, а въ отдѣльныхъ случаяхъ такъ велико, что скольконибудь замѣтное превращеніе совсѣмъ не наблюдается. Но такъ какъ такіе случаи можно включить въ одинъ непрерывный рядъ съ другими, у которыхъ превращеніе можно обнаружить, и такъ какъ иногда посредствомъ повышения температуры (общаго средства для увеличенія скорости превращенія) можно даже достигнуть измѣримой скорости превращенія, то мы вправѣ и въ этомъ случаѣ считать превращенія фактически совершающимися, но только для нашего наблюденія слишкомъ медленно. Такое предположеніе выходитъ, пожалуй, за предѣлы опыта, и если къ нему приближаются, то только по тому, что не находятъ никакого основанія дѣлать существенное различіе между указанными случаями и самыми обыкновенными.

**Законъ послѣдовательныхъ стадій.** Существуетъ два пути, дающіе возможность наблюдать такіе состоянія, которыя оказываются неустойчивыми при соприкосновеніи съ какойнибудь иной формой того же самаго вещества. Первый состоитъ въ томъ, что готовятъ сначала вещество въ той формѣ, въ которой оно устойчиво, а затѣмъ измѣняютъ температуру или давленіе, или же то и другое вмѣстѣ, выходя за предѣлы устойчивой области. Если затѣмъ устранить присутствіе новой фазы, которая была бы устойчивой въ этой области, то въ теченіе болѣе или менѣе долгаго времени, а иногда даже бесконечно долгаго—это смотря по обстоятельствамъ,—можно поддерживать менѣе устойчивое состояніе. Такое состояніе называется *метастабильнымъ* (стр. 74).

Второй путь даетъ формы, которыя не имѣютъ совсѣмъ области устойчивости въ предѣлахъ осуществимыхъ условій температуры и давленія, и все таки онѣ извѣстны. Такой формой является, напримѣръ, желтый фосфоръ. Насколько мы можемъ до сихъ поръ охватить эти отношенія, при всѣхъ условіяхъ, въ которыхъ мы знаемъ желтый фосфоръ, красный оказывается болѣе устойчивой формой, а между тѣмъ желтый фосфоръ не только намъ извѣстенъ, но даже сдѣлался извѣстнымъ гораздо раньше, чѣмъ красный. Дѣло въ томъ, что при химическомъ приготовленіи фос-

фора всегда получаютъ сначала желтый фосфоръ, а не красный. Нельзя допустить, чтобы эта форма осталась при нѣкоторомъ перемѣщеніи области устойчивости, но должна существовать причина, въ силу которой возникаютъ такія неустойчивыя формы, несмотря на то, что при тѣхъ же самыхъ условіяхъ возможны болѣе устойчивыя.

И на самомъ дѣлѣ, существуетъ общій законъ природы, согласно которому при превращеніи одной формы вещества въ другую сначала возникаютъ не самыя устойчивыя при новыхъ условіяхъ формы, но сперва такія, которыя являются болѣе устойчивыми только по сравненію съ непосредственно имъ предшествовавшей, а по отношенію ко всѣмъ возможнымъ, болѣе устойчивымъ формамъ, оказываются именно самыя неустойчивыя. Если обозначить различныя формы вещества, возможные при данныхъ условіяхъ, въ порядкѣ ихъ устойчивости цифрами: 1, 2, 3, 4, подразумѣвая подъ единицей самую неустойчивую форму, то, если вещество самопроизвольно оставляетъ состояніе 1, не возникаетъ, какъ можно было бы думать, самая устойчивая 4, но сначала получается состояніе 2. Смотри по тому, является ли оно метастабильнымъ или лабильнымъ, оно или останется неизмѣненнымъ, или перейдетъ въ стадію 3. Хотя по предположенію состояніе 4 при тѣхъ же самыхъ условіяхъ еще болѣе устойчиво, чѣмъ состояніе 3, однако изъ формы 2 возникаетъ сначала форма 3, и она уже превращается въ данномъ случаѣ въ состояніе 4.

Явленія, подчиняющіяся этому закону, можно наблюдать очень часто. Если, напримѣръ, налить воды въ небольшую стеклянную реторту, а затѣмъ кипяченіемъ вытѣснить изъ нея воздухъ и запаять ея горло, то при охлажденіи сѣуженной части, въ качествѣ дестиллята, получается жидкая вода, если даже горло помѣстить въ охладительную смѣсь при  $-5^{\circ}$ — $10^{\circ}$ . Такимъ образомъ, хотя при указанной температурѣ ледъ является болѣе устойчивой формой, однако онъ не получается, но получается жидкая вода, которая при данныхъ условіяхъ болѣе устойчива сравнительно съ водянымъ паромъ, но менѣе устойчива, чѣмъ ледъ. Тѣ же явленія наблюдаются и съ іодной ртутью, если возгонять ее въ безвоздушномъ пространствѣ при температурѣ ниже  $126^{\circ}$ ; сначала всегда появляется ея желтая форма, хотя болѣе устойчивой является красная. По той же самой причинѣ и фосфоръ изъ парообразной формы осаждается сначала въ видѣ неустойчивой формы желтаго фосфора, и только при подходящихъ условіяхъ (а именно, при достаточномъ увеличеніи скорости превращенія посредствомъ повышенія температуры) желтая форма превращается въ устойчивую красную.

Этимъ путемъ мы иногда приходимъ къ такимъ формамъ, для которыхъ совсемъ неизвестна область устойчивости. Если эти формы имѣютъ метастабильный характеръ, то онѣ могутъ сохраняться, какъ угодно долго, но переходя въ болѣе устойчивыя формы, если только онѣ защищены отъ соприкосновенія съ послѣдними. Если же онѣ лабильны, то онѣ будутъ сохраняться только нѣкоторое время; но, конечно, вслѣдствіе незначительной скорости превращенія это время можетъ производить на насъ впечатлѣніе вѣчности.

**Упругость пара аллотропическихъ формъ.** Вопросъ объ устойчивомъ состояніи имѣетъ огромное значеніе для пониманія аллотропическихъ формъ, а между тѣмъ непосредственная оцѣнка устойчивости на основаніи процессовъ превращенія благодаря возможнымъ замедленіямъ не дастъ несомнѣнныхъ выводовъ. Поэтому важно установить, не существуетъ ли какогонибудь другого критерія для опредѣленія устойчивости? На этотъ вопросъ можно дать утвердительный отвѣтъ: существуетъ нѣсколько такихъ приѣмовъ, изъ которыхъ самымъ простымъ является измѣреніе *упругости пара*.

Представимъ себѣ, что въ пустомъ пространствѣ находятся двѣ различныя формы какогонибудь вещества въѣтъ съ его паромъ. Тогда можетъ быть одно изъ двухъ: упругость пара для обѣихъ формъ *одинакова* или *различна*. Въ первомъ случаѣ обѣ формы находятся въ состояніи равновѣсія, потому что ни одна изъ нихъ не будетъ увеличиваться на счетъ другой. На основаніи уже высказаннаго принципа, — то, что находится въ равновѣсіи въ одномъ положеніи, оказывается въ равновѣсіи и во всѣхъ другихъ положеніяхъ, — двѣ формы, находящіяся въ равновѣсіи относительно пара, не должны вліять другъ на друга и при непосредственномъ соприкосновеніи.

Во второмъ случаѣ двѣ формы не могутъ быть въ равновѣсіи, и форма съ меньшей упругостью пара необходимо является болѣе устойчивой. Въ самомъ дѣлѣ, при только что предположенныхъ условіяхъ обѣ формы прежде всего будутъ выдѣлять каждая свой паръ; но какъ только достигнута меньшая упругость пара, соответствующая первой форме не можетъ уже больше испаряться, въ то время какъ испареніе второй формы еще будетъ продолжаться. Вслѣдствіе этого паръ для первой формы окажется пересыщеннымъ, и долженъ осаждаться на ней, а это обстоятельство является опять таки причиной того, что паръ для второй формы можетъ стать ненасыщеннымъ; поэтому ея испареніе должно непрерывно продолжаться. Очевидно, нѣтъ никакой другой воз-



возможности достичь какого нибудь длительного состоянія, кромѣ полного испаренія формы съ большей упругостью пара, и въ разсматриваемомъ пространствѣ останется исключительно только форма съ меньшей упругостью пара на ряду съ ея собственнымъ паромъ.

Подобное разсужденіе вполне приложимо и ко всякому процессу, благодаря которому для двухъ формъ образуется общая третья фаза; черезъ ея посредство, въ случаѣ отсутствія равновѣсія, и должно будетъ всегда стимулироваться превращеніе въ опредѣленномъ направленіи. Впрочемъ, описанный случай оказывается простѣйшимъ, такъ какъ другіе требуютъ вообще содѣйствія втораго вещества.

Изъ этихъ разсужденій мы должны заключить, что при точкѣ превращенія, когда двѣ аллотропическія формы находятся въ равновѣсіи другъ съ другомъ, упругости ихъ пара также равны между собой. Этотъ выводъ вполне согласуется и съ тѣми результатами, къ которымъ мы пришли при изслѣдованіи упругостей паровъ вещества въ твердомъ и жидкомъ состояніяхъ (стр. 80), а именно, эти упругости паровъ при точкѣ плавленія, соответствующей точкѣ превращенія, также равны, а внѣ точки плавленія большую упругость пара имѣетъ неустойчивая форма. Приведенный тамъ черт. 3 можетъ быть непосредственно отнесенъ и къ аллотропическимъ формамъ.

Въ случаѣ такихъ аллотропическихъ формъ, точка превращенія которыхъ неизвѣстна, но одна изъ которыхъ на протяженіи всей извѣстной области, (ограниченной со стороны высшихъ температуръ точкой плавленія), является неустойчивой по сравненію съ другой, эта неустойчивая форма во всѣхъ точкахъ имѣетъ большую упругость пара, чѣмъ устойчивая, а точки, при которой обѣ упругости паровъ становятся равными, не имѣется совсѣмъ.

---

## ПЯТАЯ ГЛАВА.

### Растворы.

**Общая характеристика.** Въ то время, какъ твердыя тѣла, природныя или искусственно приготовленныя, въ общемъ подчиняются формулированному на стр. 8 закону веществъ, такъ что образуютъ виды, вполне опредѣленные, резко различаемые и не связанные переходами, у жидкостей и газовъ мы часто находимъ инѣя свойства. Среди нихъ встрѣчаются вещества, свойства которыхъ въ извѣстныхъ предѣлахъ могутъ принимать всевоз-

возможны величины, и потому вмѣсто рѣзко различныхъ и обособленныхъ видовъ оказывается безчисленное множество промежуточныхъ формъ.

Такія промежуточныя формы называются *растворами*. Они часто встрѣчаются въ природѣ; но можно также готовить ихъ искусственно, комбинируя и смѣшивая различные газы или жидкости. Твердыя тѣла при этомъ даютъ неоднородныя смѣси, въ которыхъ составныя части легко распознаются или непосредственно, или же посредствомъ микроскопическаго изслѣдованія, и изъ которыхъ можно обратно выдѣлить эти составныя части чисто механическими приемами; не то бываетъ съ газами и жидкостями; изъ первыхъ всегда, а изъ вторыхъ хотя и не всегда, но часто, получаются *однородныя вещества*, въ которыхъ никакъ нельзя наблюдать составныя части, и тѣмъ болѣе нельзя механически обратно раздѣлять ихъ на вещества, изъ которыхъ они образовались. Такъ какъ свойства этихъ растворовъ отличаются отъ свойствъ *составныхъ частей*, изъ которыхъ они приготовлены, то, значить, въ данномъ случаѣ приходится имѣть дѣло съ *химическими* явленіями.

И въ этомъ случаѣ происходилъ продолжительный споръ о томъ, является ли раствореніе физическимъ или химическимъ процессомъ. Такія разногласія должны оставаться неразрѣшенными до тѣхъ поръ, пока не выработаны вполнѣ опредѣленныя правила отношенія къ пользованію соответствующей номенклатурой. Съ нашей общей точки зрѣнія химическіе процессы характеризуются тѣмъ, что изъ данныхъ веществъ съ одними свойствами возникаютъ новыя вещества съ другими свойствами, а потому и процессъ растворенія обозначается, какъ химическое явленіе. Сказаннаго, понятно, ни въ какомъ случаѣ не предпринимается, въ какихъ отношеніяхъ находятся растворы къ своимъ составнымъ частямъ, а особенно, въ какой степени составныя части еще могутъ считаться существующими безъ измѣненія, когда онѣ находятся въ растворахъ.

Отъ измѣненій формы состоянія процессъ растворенія весьма существенно отличается тѣмъ, что для образованія раствора всегда требуется по меньшей мѣрѣ два различныхъ вещества. Измѣняя форму состоянія, или общіе, образуя новую фазу, растворы, наоборотъ, можно раздѣлить тѣмъ самымъ на такія вещества, которыя съ своей стороны подчиняются общему закону веществъ. А вещества, подчиняющіяся этому закону, называются *чистыми веществами*; это тѣ самыя вещества, которыя совершаютъ свое превращеніе въ другія формы состоянія при постоянной темпера-

турѣ и постоянномъ давленіи (стр. 57). Такимъ образомъ, только и можно точно охарактеризовать растворъ, если указать, изъ какихъ чистыхъ веществъ и въ какихъ пропорціяхъ онъ былъ составленъ, или на какія вещества онъ можетъ быть разложенъ. Образование и разложеніе раствора являются процессами *обратимыми*, т. е. если, напримеръ, растворъ былъ составленъ изъ одной трети вещества *A* и двухъ третей вещества *B*, а затѣмъ разложенъ, то обратно получится опять таки одна треть *A* и двѣ трети *B*, если только разложеніе было доведено до конца.

Поэтому растворы могутъ состоять изъ двухъ, трехъ или болѣе составныхъ частей. т. е. могутъ быть парные, тройные и т. д. растворы. Мы займемся преимущественно парными растворами, которые отличаются наиболѣе простыми отношеніями.

**Виды растворовъ.** Бываютъ *растворы газообразные, жидкіе и твердые*. Выше было уже указано, что твердыя тѣла вообще подчиняются закону веществъ, другими словами, значить, они не образуютъ никакихъ растворовъ. Здѣсь слѣдуетъ сдѣлать оговорку въ виду того, что на самомъ дѣлѣ существуютъ, но сравнительно рѣдко, *твердые растворы*; причемъ они получаются почти исключительно только изъ твердыхъ веществъ, подобныхъ другъ другу. Слѣдовательно, въ то время какъ въ случаѣ жидкихъ и газообразныхъ веществъ всегда надо быть готовымъ къ тому, что мы имѣемъ дѣло съ растворомъ, въ случаѣ твердыхъ тѣлъ слѣдуетъ считать болѣе вѣроятнымъ, что данное тѣло является *чистымъ веществомъ*. Поэтому химикъ, желающій получать чистыя вещества старается всегда, гдѣ только возможно, перевести ихъ въ твердое состояніе. Вообще это производится посредствомъ пониженія температуры, но на основаніи изслѣдованія свойствъ растворовъ мы познакомимся кромѣ того еще и съ другими приемами для достиженія той же самой цѣли.

*Газообразные растворы* могутъ получаться изъ двухъ различныхъ газовъ; но они могутъ также образоваться, если газъ встрѣчается съ жидкостью или твердымъ тѣломъ, при ихъ испареніи. Случай возникновенія газообразнаго раствора отъ взаимодѣйствія между жидкимъ и твердымъ тѣлами абсолютно не исключаются, но требуютъ наличности такихъ особенныхъ условій, что пока мы не можемъ останавливаться на нихъ. Если въ дальнѣйшемъ изслѣдованіи обнаруживается возможность такого рода случаевъ, то мы отмѣтимъ ихъ.

**Газовые растворы.** Газы обладаютъ свойствомъ давать растворы всегда и въ какихъ угодно отношеніяхъ. Это значитъ, если взять вмѣстѣ два или нѣсколько какихъ угодно газовъ, въ

тѣхъ или иныхъ пропорційхъ, то непосредственнымъ результатомъ бываетъ возникновеніе однороднаго газообразнаго вещества изъ всѣхъ взятыхъ составныхъ частей.

Не рѣдко бываетъ, что отъ взаимодействія между газами образуются жидкости или твердыя тѣла, вслѣдствіе наступленія химическаго процесса въ болѣе узкомъ смыслѣ этого слова, приводящаго къ возникновенію новаго чистаго вещества. Этотъ процессъ всегда можно разсматривать, какъ вторичное явленіе, наступающее лишь послѣ того, какъ уже произошло взаимное раствореніе участвующихъ газовъ. Такіе процессы характеризуются появленіемъ теплоты, свѣта и другихъ формъ энергій. Напротивъ того, процессъ растворенія газовъ протекаетъ безъ измѣненій энергій, т. е. безъ измѣненія температуры и безъ появленія свѣта. Мы ограничимся первоначально изслѣдованіемъ только такихъ случаевъ, въ которыхъ не происходитъ указанные послѣдующіе химическіе процессы.

**Диффузія.** Если помѣстить два различныхъ газа въ одинъ и тотъ же сосудъ, то они сначала раздѣляются въ немъ по ихъ плотности, такъ что болѣе плотный газъ уходитъ въ нижнюю часть сосуда, а менѣе плотный занимаетъ верхнюю часть его. Но это состояніе не имѣетъ длительного характера; послѣ болѣе или менѣе продолжительнаго времени, въ зависящести отъ природы газовъ, температуры и формы сосуда, *оба газа оказываются равномерно распределенными во всемъ сосудѣ.* Такъ какъ мы уже узнали раньше, что всякій газъ цѣлкомъ заполняетъ сосудъ, въ который его помѣщаютъ, то мы видимъ, что это свойство сохраняется въ газахъ и тогда, когда сосудъ, въ который ихъ помѣщаютъ, былъ уже наполненъ другимъ газомъ. Разница только въ томъ, что заполненіе пустого сосуда помѣщаемымъ въ него газомъ совершается очень быстро, почти мгновенно, тогда какъ распространеніе газа въ сосудѣ, предварительно наполненномъ другимъ газомъ, происходитъ очень медленно. Это распространеніе можно ускорить чисто механическимъ перемѣшиваніемъ обоихъ газовъ, напримѣръ, если вращать въ сосудѣ какія-нибудь твердыя тѣла. Но это взаимное проникновеніе одного газа въ другой наступаетъ и безъ всякаго механическаго перемѣшиванія газовъ. Правда въ этомъ случаѣ, для равномернаго заполненія сосуда среднихъ размѣровъ, нужны дни и даже недѣли, тогда какъ съ помощью механическаго перемѣшиванія того же самаго можно достигнуть въ нѣсколько секундъ. Но это зависитъ отъ того, что при механическомъ перемѣшиваніи очень сильно сокращаются *пути*, которые должны проходить газы, чтобы равномерно перемѣшаться

и раствориться; собственно раствореніе происходитъ всегда съ помощью взаимнаго проникновенія, называемаго *диффузіей*.

Разъ только произошло равномѣрное взаимное раствореніе двухъ или нѣсколькихъ газовъ, то послѣ этого обратное самопроизвольное раздѣленіе на составныя части уже не наступать; особенно надо отмѣтить, что болѣе плотная составная часть никогда не соберется изъ газоваго раствора въ нижней части сосуда, а менѣе плотная—въ верхней части. Такимъ образомъ, состояніе раствора представляетъ собой такое состояніе, которое *самопроизвольно* принимаютъ нѣсколько газовъ въ одномъ и томъ же пространствѣ, но которое они не оставяютъ самопроизвольно. Следовательно; оно является *болѣе устойчивымъ* состояніемъ.

**Приложеніе законовъ.** Къ измѣненіямъ давленія и температуры растворы газовъ относятся совершенно такъ же, какъ и чистые газы, такъ что на всѣхъ свойствахъ, описанныхъ на стр. 39—43; нельзя основываться для характеристики и установленія различія между чистыми газами и газовыми растворами. Напротивъ того, въ процессѣ превращенія въ жидкости или твердыя тѣла, при пониженіи температуры или повышеніи давленія, газовые растворы ведутъ себя иначе, нежели чистые газы. Въ то время, какъ при этомъ чистые газы совершаютъ этотъ переходъ при *постоянныхъ* значеніяхъ давленія и температуры, въ случаѣ газовыхъ растворовъ между началомъ выдѣленія новой фазы и концомъ превращенія оказывается болѣе или менѣе широкая область давленій или температуръ. Этимъ общимъ фактомъ мы уже (стр. 57) воспользовались для предварительной характеристики растворовъ.

**Парціальное давленіе.** Если наполнить какое-нибудь пространство двумя газами съ одинаковымъ давленіемъ, такъ чтобы они какъ разъ заполняли это пространство, то, какъ сейчасъ сказано, оба газа, сначала не смѣшиваясь и не растворяясь, располагаются сообразно своимъ плотностямъ. Обозначимъ вообще одинаковое давленіе черезъ  $p$ , а объемы черезъ  $v_1$  и  $v_2$ . Если теперь довести оба газа до взаимнаго растворенія, или механически перемѣшавши ихъ, или дождавшись ихъ полной диффузии, то наблюденіе показываетъ, что давленіе  $p$  при этомъ не *измѣняется*. Такъ какъ при этомъ каждый изъ двухъ газовъ измѣнилъ свой объемъ, потому что теперь онъ заполняетъ все пространство въ сосудѣ, которое равняется  $v_1 + v_2$ , то и давленіе должно испытать измѣненіе въ соответствующей степени; значитъ, какъ это устанавливается наблюденіемъ, оба газа совместно производить во всемъ сосудѣ то же самое давленіе, какое до этого они производили каждый въ отдѣльности.

Отсюда слѣдуетъ, что законъ Бойля сохраняется свое значеніе также и въ случаѣ газовыхъ растворовъ. Если мы примѣнимъ его къ данному случаю, то для перваго газа, который сначала занималъ объемъ  $v_1$ , а потомъ занимаетъ объемъ  $v_1 + v_2$ , получимъ уравненіе:  $p v_1 = p_1 (v_1 + v_2)$ , въ которомъ  $p_1$  означаетъ первоначально неизвѣстное давленіе, производимое газомъ во всемъ пространствѣ. Отсюда слѣдуетъ:  $p_1 = \frac{p v_1}{v_1 + v_2}$ . Тѣмъ же самымъ порядкомъ мы находимъ и для послѣдующаго давленія втораго газа

$$p_2 = \frac{p v_2}{v_1 + v_2}.$$

Складывая оба уравненія, получаемъ:  $p_1 + p_2 = p$ . Значитъ, въ растворѣ двухъ газовъ каждому содержащемуся въ немъ газу можно приписывать особое давленіе, но величинѣ равное тому давленію, которое производилъ бы этотъ газъ, если бы онъ только одинъ находился въ сосудѣ. Такое давленіе называется *парціальнымъ давленіемъ* газа. Складывая вычисленныя такимъ путемъ парціальныя давленія обоихъ газовъ, получаютъ давленіе, которое газовый растворъ фактически производитъ.

Если изъ обоихъ равенствъ исключить давленіе  $p$ , то получится слѣдующее соотношеніе:  $p_1/p_2 = v_1/v_2$ ; это значитъ, парціальныя давленія относятся другъ къ другу такъ, какъ объемы двухъ смѣшиваемыхъ газовъ, взятыхъ (до смѣшиванія) при одномъ и томъ же давленіи.

Отсюда вытекаетъ, что *плотность* какого нибудь газоваго раствора равняется суммѣ плотностей, которыя имѣли бы его составныя части при парціальныхъ давленіяхъ въ данномъ общемъ пространствѣ. Въ самомъ дѣлѣ, плотность каждой составной части до растворенія относится къ ея плотности во всемъ данномъ пространствѣ послѣ растворенія такъ, какъ ея первоначальный объемъ къ общему объему; но совершенно также относятся и парціальныя давленія, а такъ какъ сумма парціальныхъ давленій равняется полному давленію, то и сумма парціальныхъ плотностей, вычисленныхъ при помощи парціальныхъ давленій, также равняется общей плотности.

Повторяя тѣ же самыя вычисленія для трехъ или большаго числа газовъ, получаютъ тотъ же самый результатъ. Значитъ, давленіе газоваго раствора всегда можетъ быть опредѣлено, какъ сумма парціальныхъ давленій составныхъ частей, входящихъ въ этотъ растворъ.

**Газовая константа для растворовъ.** Опытъ показываетъ да-  
лѣе, что *расширеніе* какого нибудь газоваго раствора *отъ теп-*

лоты происходить совершенно такъ же, какъ и въ чистомъ газѣ. Этого и слѣдовало ожидать, потому что расширение отъ теплоты совершенно не зависитъ отъ природы самаго газа (стр. 40).

Согласно этому мы можемъ точно также составить для газоваго раствора выраженіе  $PV/T = r$ , которое тоже не зависитъ ни отъ давления, ни отъ температуры. Температура  $T$  и объемъ  $V$  въ данномъ случаѣ для всѣхъ составныхъ частей являются общими, различными же для нихъ оказываются только парціальныя давления. Для парціальныхъ давленій существуетъ соотношеніе:

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots,$$

въ которомъ число членовъ равняется числу различныхъ газовъ, участвовавшихъ въ образованіи раствора. Обозначая соответствующія величины для  $r$  черезъ:  $r_1, r_2, r_3$  и т. д., мы можемъ вычислить ихъ для отдѣльныхъ газовъ, пользуясь парціальными давлениями послѣднихъ, и тогда получимъ рядъ уравненій:  $p_1 v/T = r_1, p_2 v/T = r_2$  и т. д. Складывая эти уравненія, въ результатъ имѣемъ:  $(p_1 + p_2 + p_3 + \dots) v/T = r_1 + r_2 + r_3 + \dots$ , и такъ какъ  $pv/T = r$ , то отсюда слѣдуетъ:  $r_1 + r_2 + r_3 + \dots = r$ . Значитъ, газовую константу  $r$  какого нибудь газоваго раствора можно разсматривать, какъ сумму газовыхъ константъ его составныхъ частей, если послѣднія вычислить съ помощью парціальныхъ давленій.

Законъ парціальныхъ давленій былъ открытъ Дж. Дальтономъ, который формулировалъ его въ такомъ видѣ, что газы не оказываютъ никакого давления другъ на друга. Роль наводящаго факта для него сыграла диффузія, показывающая, что присутствіе въ какомъ нибудь пространствѣ того или другого газа отнюдь не можетъ препятствовать распространенію въ томъ-же самомъ пространствѣ какого нибудь другого газа. Однако, то обстоятельство, что неперемѣшанные газы нѣкоторое время могутъ существовать рядомъ другъ съ другомъ, доказываетъ, что газы производятъ давление другъ на друга. Въ виду этого при опредѣленіи свойствъ газовыхъ растворовъ лучше избѣгать такого выраженія, которое можетъ вводить въ заблужденіе, и разсматривать законъ парціальныхъ давленій, какъ подходящее представленіе объ отношеніи смѣшанныхъ газовъ. Согласно съ описаннымъ на стр. 91 опытомъ, при переходѣ двухъ (или нѣсколькихъ) газовъ изъ состоянія механической смѣси въ состояніе раствора совершенно не освобождается никакой энергіи. Это обстоятельство является самымъ непосредственнымъ выраженіемъ отношенія

газовъ при образованіи раствора, а уравненіе  $r = r_1 + r_2 + r_3 + \dots$  служить самымъ общимъ выраженіемъ для термо-механическаго отношенія газоваго раствора къ его составнымъ частямъ.

**Прочія свойства газовыхъ растворовъ.** Что касается остальныхъ свойствъ, то газовые растворы обнаруживаютъ отношенія къ ихъ составнымъ частямъ, совершенно аналогичныя только что описаннымъ. *Вообще, каждое свойство газоваго раствора можно представлять себѣ, какъ сумму соответствующихъ свойствъ его составныхъ частей*, если только эти составныя части равномерно распределены по всему пространству, занимаемому растворомъ. Это касается, напримеръ, цвѣта, показателей преломленія, электрическихъ свойствъ и т. д.

Слѣдовательно, свойства газовыхъ растворовъ могутъ быть вычислены посредствомъ простаго суммированія свойствъ ихъ составныхъ частей. *Это единственный случай, въ которомъ возможно применять такое вычисленіе къ растворамъ*, потому что жидкіе (и, насколько хватаетъ незначительныхъ свѣдѣній, также твердые) растворы въ этомъ отношеніи имѣютъ иной характеръ, а именно, свойства такихъ растворовъ *отличаются* отъ тѣхъ, которыя заранѣе можно вычислить по правилу смѣшенія на основаніи свойствъ составныхъ частей. Слѣдовательно, въ этомъ отношеніи *газовые растворы обнаруживаютъ сходство съ механическими смѣсями*. Отсюда же одинъ только шагъ до предположенія, что при образованіи газообразныхъ растворовъ газы, кромѣ измѣненія своего объема, не подвергаются никакому дальнѣйшему измѣненію; поэтому мы не сдѣлаемъ ошибки, если, на основаніи этого предположенія, станемъ вычислять свойства газовыхъ растворовъ по свойствамъ ихъ составныхъ частей, и допущеніе, согласно которому чистые газы еще содержатся „какъ таковыя“ въ газовыхъ растворахъ, въ связи съ предыдущими разсужденіями, имѣетъ понятный смыслъ.

Слѣдовательно, свойства газовыхъ растворовъ, въ зависимости отъ состава, могутъ измѣняться какъ угодно и непрерывно, или: *названные свойства являются непрерывными функціями состава*. Если къ какому нибудь чистому газу прибавить безконечно малое количество другого, то и свойства его измѣнятся также въ безконечно малой степени. Такъ какъ ничто не мѣшаетъ комбинировать газы въ какихъ угодно пропорціяхъ, то возможно и свойствамъ раствора придавать какую угодно величину въ предѣлахъ свойствъ составныхъ частей. Въ особенности же, между какими нибудь двумя растворами различнаго состава можно помѣстить все еще сколько угодно другихъ растворовъ съ соста-



вомъ, измѣняющимся въ предѣлахъ двухъ исходныхъ растворовъ, и соответственно этому получить и какіе угодно промежуточные значенія для ихъ свойствъ. Все эти факты находятъ свое выраженіе въ слѣдующей формѣ: *свойства растворовъ представляютъ собой непрерывныя функціи ихъ состава*. Въ этомъ положеніи выражается общее свойство растворовъ, даже и въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ свойства не могутъ быть уже вычислены по свойствамъ ихъ составныхъ частей, какъ это было у газовъ.

### **Раздѣленіе газовыхъ растворовъ на ихъ составныя части.**

Образованіе газоваго раствора изъ различныхъ газовъ и равномерное распредѣленіе ихъ въ данномъ пространствѣ представляетъ процессъ, совершающійся самопроизвольно. Поэтому мы должны прийти къ такому заключенію, что самопроизвольное *раздѣленіе* такого раствора на газы, изъ которыхъ онъ возникъ, или на его составныя части не происходитъ. Дѣло въ томъ, что не извѣстно никакого процесса, который, протекая самопроизвольно, т. е. безъ участія внешней работы, могъ бы совершаться самопроизвольно и въ обратномъ направленіи. Слѣдовательно, для обратнаго полученія составныхъ частей изъ раствора, вообще говоря, требуется работа, причемъ сверхъ того должно быть указано, какимъ образомъ вообще могло бы быть произведено такое раздѣленіе.

Условіе, которое здѣсь должно быть выполнено, заключается, очевидно, въ томъ, чтобы заставить дѣйствовать на растворъ тѣ или иные движущіе факторы, которые сообщаютъ различнымъ составнымъ частямъ раствора различныя движенія, напримѣръ, различныя скорости. Цѣлесообразно используя эти различія, можно достигнуть того, что различныя составныя части собираются въ различныхъ мѣстахъ.

Существуетъ немного процессовъ, дѣйствующихъ въ такомъ смыслѣ. Ясное всего представляются эти отклоненія при прохожденіи черезъ пористыя твердыя стѣнки. Если различныя газы проталкивать черезъ перегородку изъ обожженной глины при одинаковыхъ условіяхъ давленія и температуры, то въ зависимости отъ ихъ природы, они проходятъ черезъ нее неодинаково быстро. Если изъ двухъ газовъ одинъ проходитъ при этихъ условіяхъ быстро, а другой медленно, то и изъ растворовъ, приготовленныхъ изъ нихъ, сначала будетъ уходить преимущественно болѣе подвижный газъ, а затѣмъ идетъ болѣе неподвижный.

Различныя стѣнки дѣйствуютъ различно, но большей частью такъ, что послѣдовательность, въ какой проходятъ газы, остается неизмѣнной. Мы имѣли бы идеальный предѣльный случай,

если бы существовала такая перегородка, которая свободно пропускала только одинъ газъ, а другой совершенно задерживала. Въ дѣйствительности, хотя и нѣтъ стѣнокъ съ точно такими свойствами, но имѣются приблизительно такія. Исследуемъ сначала идеальный предѣльный случай, а затѣмъ опредѣлимъ, какія измѣненія вызываюется благодаря неполнотѣ указаннаго различія.

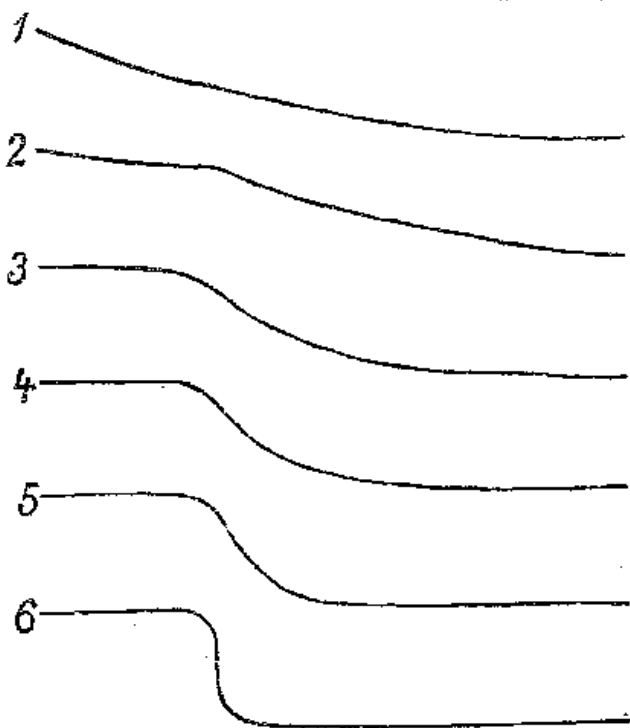
**Полупроницаемая стѣнка.** Положимъ, что у насъ имѣется газовый растворъ, приготовленный изъ газовъ *A* и *B* и помѣщенный въ сосудъ, въ которомъ одна сторона представляетъ собой стѣнку, свободно пропускающую *A*, но совершенно задерживающую *B*; такая стѣнка называется *полупроницаемой*. Газъ *A* тотчасъ же начнетъ уходить изъ раствора черезъ эту стѣнку, и если мы обезпечимъ дальнѣйшее удаленіе газа *A* по другую сторону стѣнки, по мѣрѣ того какъ газъ туда поступаетъ, то процессъ окончится тѣмъ, что въ сосудѣ останется только *B*, а весь газъ *A* будетъ находиться внѣ сосуда.

Необходимо обратить вниманіе на то, что для достиженія этой цѣли безусловно необходимо *удалять* газъ *A* по ту сторону стѣнки. Безъ этого условія прохожденіе *A* черезъ перегородку продолжалось бы только до тѣхъ поръ, пока парціальное давленіе *A* снаружки и внутри не сдѣлается одинаковымъ, а это обстоятельство парализовало бы дѣйствіе причины, подъ влияніемъ которой газъ *A* и проходилъ черезъ стѣнку. Въ этомъ удаленіи газа *A* снаружки сосуда и заключается та работа, о которой мы раньше говорили.

**Послѣдовательное раздѣленіе газоваго раствора.** Если вмѣсто такой идеальной стѣнки воспользоваться какой нибудь дѣйствительной, которая, хотя и обнаруживаетъ разницу въ проходимости, но не абсолютное различіе, то тотъ же самый приемъ не производитъ *полнаго* раздѣленія *A* и *B*, но, конечно, *A* пройдетъ сравнительно въ большемъ количествѣ, нежели *B*. Такимъ образомъ, прежде всего газовый растворъ можно раздѣлить на двѣ половины, изъ которыхъ въ одной будетъ больше *A*, а въ другой *B*. Если съ каждой изъ этихъ половинокъ опять повторить ту же операцію, то первая четверть будетъ еще богаче *A*, а послѣдняя четверть еще больше обогатится газомъ *B*. Обѣ среднія порціи будутъ приблизительно одинаковы какъ между собой, такъ и съ первоначальнымъ растворомъ. Теперь эти среднія фракціи можно соединить и снова раздѣлить на двѣ порціи, которыя послѣ раздѣленія каждой изъ нихъ распадаются на четыре фракціи: одну, съ преобладаніемъ *A*, другую—съ преобладаніемъ *B* и двѣ среднія. Путемъ дальнѣйшаго раздѣленія крайнихъ фракцій, полу-

чающихся посредством тщательнаго раздѣленія двухъ газовъ и повторенія этой операціи надъ послѣдовательно соединяемыми средними порціями можно шагъ за шагомъ сдѣлать раздѣленіе практически полнымъ.

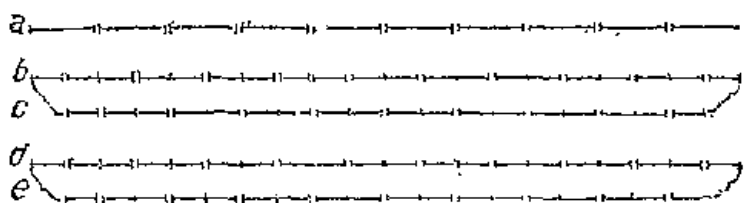
Для всесторонняго и систематическаго изученія метода раздѣленія газовыхъ растворовъ, въ предыдущемъ замѣчательнаго въ общемъ видѣ, можетъ служить нижеслѣдующее графическое изображеніе, очень близкое въ то же время и къ практическимъ отношеніямъ. Начнемъ раздѣленіе, собирая во время просачиванія по одной десятой части всего количества газоваго раствора, по мѣрѣ того какъ онѣ проходятъ. Если намѣнить скорость, съ которой прошла каждая десятая часть, вертикально на нѣкоторой горизонтальной линіи, раздѣленной на десять частей, то получится линія съ довольно однообразнымъ ходомъ, имѣющая приблизительно видъ 1 на черт. 4.



Черт. 4.

Теперь пусть каждая десятая часть подвергается отдѣльно той же операціи и раздѣлена на двѣ половины, которыя опять собраны отдѣльно. Первая половина первой десятой фракціи будетъ проходить уже болѣе равномерно и почти съ наибольшей скоростью, а вторая половина ея будетъ проходить медленнѣе. Подвергая затѣмъ такому же дѣленію на двѣ части и вторую десятую фракцію, мы найдемъ, что первая ея половина очень близко подходитъ ко второй половинѣ первой десятой фракціи, тогда какъ скорость прохожденія второй половины стала опять меньше. Соединивши вторую половину первой десятой фракціи съ первой половиной второй десятой, приступаютъ къ раздѣленію половинъ третьей десятой фракціи и опять соединяютъ смежныя половины. Повторяя этотъ пріемъ до послѣдней десятой фракціи, получаютъ части, представленныя на черт. 5 *b*, если *a* представляетъ первое дѣленіе. Двойными черточками обозначены

отдельными порціями, а одинарными — соединенными половинны. Раздѣлимъ снова пополамъ всѣ десятия фракціи, изображенныя на черт. 5 *b*, и соединимъ смежныя ихъ половинны; получающійся результатъ дѣленія представленъ на черт. 5 *c*. Теперь, соединимъ наиболѣе близкія между собою по свойствамъ крайнія двадцатая фракціи *b* и *c*, что и обозначено витыми скобками. Снова получаютъ десять порціи, надъ которыми и продѣлываютъ снова тѣ же самыя операціи раздѣленія. Результатъ этихъ дѣленій представляется линіями: 2, 3, 4, 5 на черт. 4-мъ; раздѣленіе продолжаютъ до тѣхъ поръ, пока вмѣсто одной линіи, однообразно направленной между двумя конечными величинами, не получится совершенно иная линія, состоящая въ сущности изъ двухъ горизонтальныхъ отрезковъ.



Черт. 5.

Съ теоретической точки зрѣнія идеальное разчлененіе газоваго раствора требуетъ бесконечнаго числа описанныхъ операцій; но такъ какъ имѣющіяся въ нашемъ распоряженіи средства для измѣренія свойствъ отличаются только приближительной точностью, то для практически полнаго раздѣленія достаточно бываетъ конечнаго числа операцій.

Въ результатѣ въ этомъ случаѣ у насъ будетъ два различныхъ газа, изъ которыхъ каждый проходитъ черезъ стѣнку съ особой, но постоянной скоростью, такъ что операція расчлененія не измѣняетъ свойствъ ни той составной части газоваго раствора, которая проходитъ черезъ стѣнку, ни остающейся въ остаткѣ. Въ этомъ именно и состоитъ различіе между первоначальными и промежуточными газовыми растворами и чистыми газами; потому что растворы въ процессѣ разчлененія непрерывно измѣнялись, причемъ болѣе подвижная часть проходила сначала и собиралась снаружи, тогда какъ менѣе подвижная, накопилась въ остаткѣ и тѣмъ самымъ дѣлала его все менѣе подвижнымъ.

**Сравненіе съ измѣненіемъ формы состоянія.** Какъ видно, здѣсь мы имѣемъ случай, совершенно аналогичный установленному на стр. 57 различію между чистымъ веществомъ и растворомъ. Только вмѣсто превращенія въ другую форму состоянія и обусловливаемаго имъ механическаго отдѣленія здѣсь разъединеніе шло

благодаря неодинаково проницаемой стѣнкѣ. Сходство оказывается самымъ полнымъ въ случаѣ идеальной перегородки, позволяющей производить раздѣленіе съ помощью однократной операціи совершенно такъ же, какъ въ случаѣ измѣненія формы состоянія. Въ обоихъ сравниваемыхъ процессахъ чистое вещество опредѣляется тѣмъ, что остающаяся порція при частичномъ переходѣ въ другую область не измѣняетъ своихъ свойствъ, и что поэтому она переходитъ при постоянныхъ условіяхъ. Наоборотъ, растворъ въ этомъ случаѣ непрерывно измѣняетъ свои свойства и переходитъ при непрерывно перемѣняемыхъ условіяхъ.

Опытъ показываетъ, что если такого рода раздѣленіе достигнуто съ помощью какой нибудь стѣнки, то полученные такимъ путемъ чистыя вещества ведутъ себя, какъ чистыя вещества, и по отношенію къ другимъ стѣнкамъ, т. е. проходятъ при постоянныхъ условіяхъ. Следовательно, опредѣленіе чистаго вещества является въ такой мѣрѣ *общимъ* и не зависитъ отъ особенностей стѣнки.

Точно также, если сначала мы получимъ и опредѣлимъ чистыя вещества съ помощью проницаемыхъ стѣнокъ, то они оказываются таковыми, если испытать ихъ и относительно измѣненія формы состоянія. *Слѣдовательно, это опредѣленіе является совершенно общимъ.*

**Чистыя вещества.** Съ этой точки зрѣнія (точно также и въ связи съ прежними разсужденіями) *чистыя вещества* являются *предѣльными случаями растворовъ*. Если расположить всѣ растворы по ихъ свойствамъ въ одинъ непрерывный рядъ такъ, чтобы каждый растворъ безконечно мало отличался отъ сосѣдняго съ нимъ, то чистыя вещества составляютъ крайніе члены такихъ рядовъ. При переходахъ въ другую ли форму состоянія, или же черезъ перегородки свойства растворовъ измѣняются въ неодинаковой степени. Если представить себѣ, что это измѣненіе становится все меньше и меньше, пока не исчезнетъ совсѣмъ, то вмѣсто раствора у насъ появилось чистое вещество.

Благодаря положенію на концахъ такихъ непрерывныхъ рядовъ, чистыя или постоянныя вещества особенно удобны, въ качествѣ критерія, для характеристич. свойствъ или состава растворовъ. Изъ двухъ чистыхъ веществъ можно составить безконечное множество растворовъ, всѣ свойства которыхъ въ совокупности измѣняются по безконечной массѣ ступеней въ предѣлахъ между величинами свойствъ обоихъ чистыхъ веществъ и могутъ быть выражены посредствомъ ихъ. Поэтому, если извѣстны свойства чистыхъ веществъ и тѣ отношенія, въ какихъ они вошли

при образованіи раствора, то мы можемъ выразить все, что требуется сказать относительно какого нибудь газоваго раствора. Отсюда вытекаетъ то научное значеніе, которое представляетъ знаніе свойствъ чистыхъ веществъ, и которое выступило передъ нами, какъ основная задача химіи, уже въ самомъ началѣ нашихъ разсужденій.

До сихъ поръ только ради простоты предполагалось, что растворъ состоитъ изъ *двухъ* чистыхъ веществъ, или что онъ можетъ быть раздѣленъ также на *два* такихъ вещества. Если взять вмѣсто двухъ чистыхъ веществъ или двухъ составныхъ частей три или еще больше, то разсужденія, хотя и усложнятся, но принципиально не измѣнятся.

**Газовые растворы съ жидкостями.** Газовые растворы могутъ получаться и въ томъ случаѣ, когда газъ встрѣчается съ какой нибудь жидкостью при томъ условіи, если жидкость можетъ испаряться, т. е. переходить въ газообразную форму. Законъ, которому подчиняется это явленіе, точно такъ же не сложенъ, какъ и общій законъ газовыхъ растворовъ.

Какъ уже было сказано на стр. 58, если жидкость помещена въ пустое пространство, которое больше, чѣмъ объемъ самой жидкости, то послѣдняя переходитъ въ парообразное состояніе или отчасти, или сплошн. Если въ этомъ пространствѣ находится какой нибудь газъ, то, согласно нашему закону, *жидкость будетъ вести себя такимъ образомъ, какъ будто бы газа совершенно не было.* Значитъ, жидкость будетъ переходить въ паръ, смотря по обстоятельствамъ, или отчасти, или же сплошн, и упругость пара суммируется, какъ парціальное давленіе, съ тѣмъ давленіемъ, которое производится присутствующимъ газомъ.

Подобно тому, какъ въ случаѣ газовъ (стр. 90), этотъ законъ выражаетъ только конечное состояніе, и, опытъ такі точно такъ же, какъ и у газовъ, это конечное состояніе достигается гораздо медленнѣе, если какой нибудь газъ уже находился въ пространствѣ, нежели въ томъ случаѣ, когда пространство пусто.

Разберемъ сначала такой случай, когда пространство настолько велико, что жидкость при существующей температурѣ *сплошн* можетъ перейти въ паръ. Если пространство пусто, то образовавшійся паръ будетъ оказывать опредѣленное давленіе, согласно уравненію:  $p/T = r$ . Если же въ пространствѣ находится газъ, давленіе котораго равно  $P$ , то по окончаніи испаренія жидкости полное давленіе образовавшагося газоваго раствора будетъ равняться:  $P + p$ .

Если же пространство настолько мало, что только *нѣкоторая*

часть жидкости можетъ испариться, то въ пустомъ пространствѣ она будетъ давать парь до тѣхъ поръ, пока не получится опредѣленной плотности, а также опредѣленнаго давленія, именно, упру-ности пара жидкости  $p$  при данной температурѣ. Когда же въ этомъ пространствѣ находится газъ съ давленіемъ  $P$ , то жидкость будетъ испаряться ровно въ такомъ же количествѣ, а полное давленіе образовавшагося газоваго раствора въ этомъ пространствѣ будетъ равно  $P + p$ .

Если вмѣсто летучей жидкости у насъ найдетъ какое нибудь летучее твердое тѣло, то всѣ отношенія останутся совершенно одинаковыми.

Эти законы были открыты также Далътономъ, который вывелъ ихъ, какъ частныя слѣдствія изъ своего основного положенія, согласно которому различныя газы въ одномъ и томъ же пространствѣ не оказываютъ другъ на друга никакого давленія. Эти мысли Далътона лучше выражать въ иной формѣ: *если въ какомъ нибудь пространствѣ находится нѣсколько газовъ, то каждый изъ нихъ вноситъ въ свойства возникающаго раствора такую долю своего участія, какъ если бы онъ находился одинъ.*

**Насыщеніе.** По аналогіи съ другими случаями, сходство которыхъ выяснится поздиѣе, состояніе, при которомъ жидкость существуетъ вмѣстѣ съ газовымъ растворомъ, можно назвать состояніемъ *насыщенія* газа жидкостью. Такое выраженіе хотя и неупотребительно, но оно вполнѣ правильно. Во всякомъ случаѣ говорятъ, что газъ насыщенъ паромъ соответствующей жидкости.

Состояніе насыщенія характеризуется тѣмъ, что въ этотъ моментъ *составъ газоваго раствора сдѣлался независимымъ отъ количественныхъ отношеній участвующихъ веществъ.* Сколько бы дальше ни прибавляли жидкости, она остается существовать, какъ жидкость, на ряду съ газовымъ растворомъ, и составъ газоваго раствора больше не измѣняется отъ такого прибавленія, конечно, при томъ условіи, если температура и давленіе останутся постоянными. Единственно, что измѣняется, это относительныя количества двухъ наличныхъ фазъ. Мы уже познакомились съ однимъ положеніемъ въ случаѣ равновѣсія между различными формами состоянія вещества, а именно: абсолютныя и относительныя количества существующихъ рядомъ другъ съ другомъ фазъ не имѣютъ никакого вліянія на характеръ этого равновѣсія. Рассмотрѣнный случай представляетъ дальнѣйшее расширеніе указаннаго положенія, которое, дѣйствительно, является совершенно общимъ.

Въ необходимости такого положенія можно убѣдиться съ помощью простаго разсужденія. Взаимодѣйствіе двухъ фазъ можетъ имѣть мѣсто не гдѣ либо, а только тамъ, гдѣ онѣ соприкасаются, на пограничной поверхности. Допустимъ, что существуетъ равновѣсіе на этой поверхности между наиболѣе близко расположенными частицами обѣихъ фазъ. Но тогда равновѣсіе существуетъ между этими и далѣе лежащими частицами каждой фазы, потому что всѣ свойства въ предѣлахъ одной фазы встоду одинаковы. Слѣдовательно, можно расширять сферу каждой фазы какъ угодно, не измѣняя условій равновѣсія, и поэтому количество каждой фазы не имѣетъ никакого вліянія на существованіе равновѣсія. Въ рассматриваемомъ случаѣ дальнѣйшее прибавленіе жидкости производитъ только одно: жидкой фазы образуется соответственно больше, но составъ газоваго раствора отъ этого не мѣняется.

**Вліяніе давленія.** Не трудно понять вліяніе давленія на рассматриваемую форму равновѣсія. При увеличеніи давленія происходитъ пропорціональное ему увеличеніе плотности газа. Если въ пространство, занятое такимъ болѣе плотнымъ газомъ, вносится недостаточное для его насыщенія количество летучей жидкости, то отношенія сохраняются въ прежнемъ видѣ; жидкость испаряется и прибавляется съ своимъ парціальнымъ давленіемъ къ газу. Если это парціальное давленіе, отъ дальнѣйшаго прибавленія жидкости, становится равнымъ упругости пара жидкости, то избытокъ ея не станетъ больше испаряться, и опытъ получается насыщенный газовый растворъ. Но составъ его теперь уже иной, нежели прежде, потому что хотя парціальное давленіе пара осталось одинаковымъ <sup>1)</sup>, зато парціальное давленіе газа, съ самаго начала было больше. Слѣдовательно, въ конечномъ насыщенномъ растворѣ газа содержится больше въ томъ же отношеніи; въ какомъ увеличилось давленіе.

Вообще можно сказать, что составъ насыщеннаго газоваго раствора измѣняется въ такомъ смыслѣ, что при одномъ и томъ же количествѣ пара доля газа измѣняется пропорціонально парціальному давленію газа.

Изъ этого видно, что насыщеніе зависитъ далеко не отъ одной только природы участвующихъ веществъ, какъ это часто допу-

---

<sup>1)</sup> Это утвержденіе не совсемъ правильно, потому что упругость пара летучей жидкости не вполне независима оттого, подъ какимъ давленіемъ она находится, но въ болѣе сильнымъ или болѣе слабымъ. Впрочемъ, это вліяніе ничтожно, и потому для простоты въ данномъ мѣстѣ съ нимъ можно совершенно не считаться.



скается на основаніи самаго павѣстнаго случая растворенія твердыхъ тѣлъ въ жидкостяхъ, но представляетъ собой явленіе равновѣсія, обусловливаемое свойствами входящихъ фазъ, и потому это явленіе, смотря по обстоятельствамъ, можетъ наступать при самыхъ различныхъ отношеніяхъ однихъ и тѣхъ же веществъ.

**Вліяніе температуры.** Кроме давленія, рассматриваемое равновѣсіе въ состояніи насыщенія зависитъ также и отъ *температуры*, а именно, при сохраненіи постояннаго объема доля пара, какъ это ясно, увеличивается въ газовомъ растворѣ пропорціонально упругости пара жидкости. Чѣмъ выше поднимается температура, тѣмъ больше, слѣдовательно, растворяется въ газѣ летучей жидкости, пока, наконецъ, въ критической точкѣ не получается растворъ во всѣхъ пропорціяхъ. Газъ-растворитель не играетъ при этомъ никакой особенной роли, поэтому вліяніе температуры остается однимъ и тѣмъ же, какимъ бы газомъ не пользоваться. Точно также вліяніе температуры не зависитъ и отъ давленія или плотности газа-растворителя. Поэтому измѣняемость растворимости въ зависимости отъ температуры оказывается единственной функцией свойствъ растворяющейся въ газѣ жидкости. Это является слѣдствіемъ того положенія, по которому газъ ведетъ себя въ данномъ пространствѣ совершенно одинаково, независимо ли оно какимъ нибудь другимъ газомъ или же нѣтъ.

**Законъ фазъ.** Если мы попытаемся рассматриваемый случай привести въ связь *съ закономъ фазъ* (стр. 71), то мы найдемъ, что послѣдній нуждается въ расширеніи или обобщеніи. Здѣсь мы имѣемъ двѣ фазы, жидкую и газообразную, и кроме того двѣ свободы измѣнчивости, потому что мы можемъ измѣнять температуру, не закрѣпляя тѣмъ самымъ давленія; слѣдовательно, давленіе также допускаетъ полную свободу выбора. Такимъ образомъ, сумма фазъ и свободъ оказывается равной четыремъ, а не тремъ, какъ это было въ прежнихъ примѣрахъ.

Параллельно съ этимъ отличіемъ идетъ другое. Въ то время какъ прежде въ процессѣ взаимнаго превращенія формъ состояній каждая фаза сполна могла переходить во всякую другую (напримѣръ, вода въ паръ или въ ледъ и т. д.), здѣсь этого уже не можетъ быть. Газообразная фаза состоитъ изъ раствора газа и пара въ измѣнчивыхъ отношеніяхъ, въ зависимости отъ давленія и температуры, а жидкая фаза состоитъ изъ жидкости, (содержащей въ растворѣ небольшое и тоже переменное количество газа). Значитъ, въ то время какъ въ прежнихъ примѣрахъ форма состоянія и свойства фазы всецѣло опредѣлялись только двумя переменными — давленіемъ и температурой, здѣсь этого еще

мало, но на ряду съ ними можетъ быть переменнымъ составъ фазы изъ ея компонентовъ. Если фаза состоитъ изъ двухъ компонентовъ, то достаточно одного даннаго для опредѣленія состава фазы, именно, вѣсоваго отношенія между двумя составными частями. Если же имѣется три компонента, то требуется два данныхъ. Именно, если  $A$ ,  $B$  и  $C$  представляютъ собой эти три составныя части, то составъ фазы опредѣленъ, разъ только известны два отношенія, напримеръ,  $A/B$  и  $A/C$ , потому что раздѣливши ихъ одно на другое, можно найти и третье отношеніе  $B/C$ . Такимъ образомъ, если въ фазѣ заключается  $B$  компонентовъ, то для опредѣленія состава фазы потребуется  $B-1$  данныхъ.

Итакъ, кромѣ степеней измѣчивости, опредѣляемыхъ давлениемъ и температурой, существуютъ еще другія, которыя касаются состава фазы, если только этотъ составъ имѣетъ переменный характеръ. Но такими по своему составу переменными фазами являются какъ разъ растворы. Смотря по тому, какинъ числомъ независимыхъ переменныхъ можно выразить составъ: однимъ ли, двумя, или же  $B-1$ , говорятъ о двухъ, трехъ и  $B$  составныхъ частяхъ или компонентахъ. Следовательно, кромѣ двухъ степеней измѣчивости для давленія и температуры, въ случаѣ  $B$  составныхъ частей существуетъ еще  $B-1$  другихъ степеней измѣчивости.

Этими степенями измѣчивости можно распорядиться или непосредственно, или подъ условіемъ, чтобы въ состояніи равновѣсія находилось одновременно нѣсколько фазъ. Въ первомъ случаѣ приходится имѣть дѣло съ одной фазой, и соответственно этому получаютъ:  $2 + B - 1 = B + 1$  степеней измѣчивости, гдѣ  $B$  обозначаетъ число составныхъ частей. Если же одновременно должны существовать двѣ фазы, то въ нашемъ распоряженіи остается только  $B$  степеней измѣчивости; и если въ равновѣсіи должно быть  $P$  фазъ, т. е. сравнительно съ предыдущимъ примѣромъ на  $P-2$  фазъ больше, то число степеней измѣчивости уменьшается на  $P-2$ , что даетъ  $B - (P-2) = B - P + 2$  степеней измѣчивости. Если  $F$  — число степеней измѣчивости, то мы имѣемъ общій законъ:  $F = B - P + 2$ , или  $F + P = B + 2$ . Въ этомъ видѣ законъ фазъ легче всего запоминается: *сумма степеней измѣчивости и фазъ равняется числу составныхъ частей плюсъ два.*

Тотчасъ же можно убѣдиться, что законъ фазъ въ этомъ видѣ вполне приложимъ и къ ранѣе изслѣдованному простѣйшему случаю, въ которомъ у насъ была только одна составная часть; согласно этому сумма фазъ и степеней измѣчивости должна

равняться тремъ, какъ это тамъ дѣйствительно и было установлено (стр. 71). Но законъ фазъ одинаково подходитъ и къ случаю, который далъ поводъ къ данному изслѣдованію. Здѣсь мы имѣли двѣ составныя части и двѣ фазы, слѣдовательно, въ суммѣ четыре, и оставалось двѣ свободы измѣчивости. Дѣйствительно, въ системѣ, состоящей изъ жидкости и газа, какъ температура, такъ и давленіе, могутъ еще измѣняться свободно и независимо другъ отъ друга, какъ это уже сказывалось и раньше.

**Составныя части.** Для выраженія закона фазъ существеннымъ оказалось понятіе о *составной части* или компонентѣ; поэтому необходимо точно разобрать, какое содержаніе вкладывается въ это понятіе. Когда мы допускали *одну* составную часть, то для характеристики этого случая пользовались тѣмъ фактомъ, что каждая фаза, которую мы могли посредствомъ измѣненія температуры и давленія воспроизвести изъ другой фазы, могла быть получена изъ одной этой фазы, для этого не требовалось никакой иной фазы, и въ остаткѣ не оставалось другой фазы. Другими словами, каждая фаза *цѣликомъ* можетъ превращаться во всякую другую. При этомъ условіи—и только при немъ—мы говоримъ объ *одной* составной части. Сказанное можно также выразить въ слѣдующей формѣ: мы имѣемъ *одну* составную часть въ томъ случаѣ, если для полученія какой нибудь фазы достаточно системы съ *единственной* другой фазой.

При этомъ, очевидно, не требуется, чтобы эти фазы находились въ равновѣсіи. Для полученія льда водяной паръ можно брать подъ какимъ угодно давленіемъ, если только въ соответствующей степени понизить температуру. Слѣдовательно, исходная фаза, для полученія какой нибудь другой, можетъ быть взята въ любомъ мѣстѣ того интервала давленій и температуръ, въ предѣлахъ котораго приходится пастѣдовать систему, но, разумѣется, если только эта фаза сама можетъ существовать при выбранныхъ условіяхъ.

Если же недостаточно *одной* фазы для полученія въ разсматриваемой системѣ другой фазы, то мы говоримъ уже о *нѣсколькихъ* составныхъ частяхъ. Въ такомъ случаѣ мы всякій разъ имѣемъ растворъ, и на этомъ основаніи растворы можно опредѣлять, какъ однородныя вещества, получающіяся изъ нѣсколькихъ составныхъ частей въ произвольныхъ отношеніяхъ. Составными частями въ этомъ смыслѣ, т. е. веществами, изъ которыхъ могутъ быть составлены растворы, целесообразнѣе всего считать *чистыя* вещества, на основаніи того общаго экспериментальнаго факта, согласно которому изъ чистыхъ веществъ можно составить

всякій растворъ. Однако это не представляетъ необходимости; для получения новыхъ растворовъ возможно пользоваться также и различными растворами. Только этотъ способъ получения растворовъ болѣе ограниченъ; на примѣръ, если есть два раствора, оба изъ однихъ и тѣхъ же составныхъ частей, но въ различныхъ отношеніяхъ, то, хотя посредствомъ надлежащаго смѣшиванія и можно приготовить всѣ тѣ растворы, составъ которыхъ по относительному содержанію компонентовъ заключается въ предѣлахъ *между* составами обоихъ растворовъ, но нельзя получить такихъ растворовъ, которые были бы богаче той или другой составной частью. Такимъ образомъ, во всѣхъ отношеніяхъ наиболѣе цѣлесообразно считать компонентами системы тѣ чистыя составныя части, на которыя можно разлагать отдѣльныя фазы, разъ только онѣ оказываются растворами. Однако, необходимости въ этомъ нѣтъ; если изъ числа возможныхъ фазъ системы выбрать тѣ, которыя по своему составу занимаютъ крайнее положеніе, то очевидно изъ нихъ возможно составить и всѣ другія фазы, даже если онѣ не представляютъ собой чистыхъ веществъ.

Встрѣчающіеся системы можно будетъ раздѣлить на такія, въ которыхъ достаточно *двухъ* фазъ для получения всѣхъ возможныхъ другихъ фазъ; затѣмъ такія, которыя для той же цѣли требуютъ *трехъ, четырехъ, пяти* и т. д. фазъ. Въ зависимости отъ этого числа и говорятъ о двухъ, трехъ и большемъ числѣ составныхъ частей системы; а такъ какъ количества фазъ, необходимыя для ихъ получения, могутъ (въ извѣстныхъ границахъ) произвольно измѣняться, то оказывается соотвѣтственно много и свободъ измѣнчивости относительно состава; и притомъ, какъ это было уже указано, число зависящихъ отъ этой свободъ измѣнчивости на единицу меньше числа требуемыхъ фазъ.

Согласно съ этими разсужденіями чистыя вещества оказываются также предѣлами растворовъ и отличаются тѣмъ, что изъ нихъ можно составлять всевозможные растворы, а это не приложимо въ растворахъ какого нибудь конечнаго состава. Хотя и было бы возможно, посредствомъ формальнаго введенія *отрицательныхъ* количествъ выразить составъ во всѣхъ встрѣчающихся случаяхъ съ помощью двухъ (соотвѣтственно трехъ, четырехъ и т. д.) какихъ угодно растворовъ, однако подобному способу выраженія не удовлетворяетъ простая физическая возможность, а потому чистымъ веществамъ принадлежитъ особенное положеніе также и для выраженія свойствъ растворовъ.

**Составъ.** Тотъ фактъ, что въ случаѣ *одной* составной части можно получить каждую фазу изъ всякой другой безъ остатка,

иногда выражаютъ еще иначе: каждая фаза имѣть тотъ же самый составъ, какъ и всякая другая. Это выраженіе является, очевидно обобщеніемъ болѣе сложныхъ случаевъ, потому что въ указанномъ сейчасъ простѣйшемъ случаѣ ни одна фаза не „составлена“ изъ какихъ бы то ни было другихъ веществъ, но всѣ онѣ оказываются одинаково индивидуальными. Поэтому лучше называть такія системы системами *перваго порядка*. Тогда системами втораго порядка будутъ такія системы, въ которыхъ необходимо имѣть двѣ фазы для полученія третьей и т. д.

Всѣ эти соображенія, какъ это ясно, могутъ имѣть значеніе лишь въ томъ случаѣ, когда имѣется въ виду больше, чѣмъ одна фаза. Пока же имѣютъ дѣло только съ единственной фазой, то, понятно, не можетъ даже возникать вопроса о томъ, составлена ли она изъ другихъ, (не имѣющихся въ наличности), фазъ или же нѣтъ. Только послѣ того, какъ соответствующимъ измѣненіемъ давленія и температуры вызвана вторая фаза, можно задавать и рѣшать вопросъ о томъ, имѣетъ ли новая фаза тотъ же самый составъ, что и прежняя или же нѣтъ. А этотъ вопросъ является тождественнымъ съ вопросомъ, можетъ ли происходить превращеніе прежней фазы въ новую при постоянныхъ условіяхъ или нѣтъ. Для того, чтобы былъ такой случай, качественный составъ остатка долженъ оставаться тѣмъ же самымъ, какое бы количество прежней фазы ни превратилось въ новую. Такъ какъ свойства растворовъ непрерывно измѣняются, въ зависимости отъ ихъ состава, то фаза, которая непрерывно измѣняетъ свои свойства при переходѣ въ новую, во всякомъ случаѣ должна быть растворомъ, потому что она измѣняетъ также и свой составъ, безъ измѣненія котораго невозможно какое бы то ни было измѣненіе свойствъ. Въ обратномъ случаѣ это рѣшеніе не такъ просто. Можно представить, что растворъ при переходѣ въ другую фазу образуетъ и въ ней растворъ того же самого состава, и тогда переходъ будетъ совершаться точно также при постоянныхъ условіяхъ. Но при *другихъ* условіяхъ, при другихъ давленіяхъ и температурахъ, или при образованіи фазъ въ другой формѣ состоянія, такіе растворы вообще будутъ давать растворы другого состава, и тогда при указанныхъ другихъ условіяхъ и переходъ не будетъ уже больше происходить при постоянныхъ условіяхъ. Въ самомъ дѣлѣ, если новая фаза имѣетъ другой составъ сравнительно съ первоначальной, то по мѣрѣ ея образованія долженъ также измѣняться и составъ остатка отъ старой фазы, а вмѣстѣ съ этимъ становятся иными и условія превращенія (напримѣръ, точка кипѣнія).

А отсюда вообще слѣдуетъ, что прежнее опредѣленіе растворовъ, какъ однородныхъ веществъ, которыя кипятъ и замерзаютъ при непрерывно измѣняющихся условіяхъ, по существу, совпадаетъ съ слѣдующимъ опредѣленіемъ: растворы являются гомогенными фазами, которыя могутъ быть получены изъ составныхъ частей въ произвольныхъ отношеніяхъ.

**Жидкіе растворы.** Подобно тому, какъ газообразные растворы обнаруживаютъ тѣ же самыя общія свойства, что и чистыя газы, точно также и жидкіе растворы настолько сходны съ чистыми жидкостями, что непосредственнымъ изслѣдованіемъ жидкости, какъ таковой, невозможно установить у нея характеръ раствора. Только подвергая ее дѣйствию разлагающихъ факторовъ, т.-е. переводя ее отчасти въ какое нибудь другое состояніе, природа раствора обнаруживается въ томъ, что, напримеръ, замерзаніе или кипѣніе не можетъ быть сполна проведено при постоянной температурѣ и постоянномъ давленіи, но устанавливается равновѣсіе, обусловливаемое отношеніемъ между двумя фазами.

*Для качественной стороны жидкаго (и вообще всякаго) раствора, какъ показываетъ опытъ, безразлично, какими образомъ онъ возникъ изъ своихъ составныхъ частей.* Поэтому, въ растворѣ изъ двухъ веществъ *A* и *B* не находятъ никакого различія, прибавляютъ ли къ жидкому веществу *A* вещество *B* въ жидкомъ, твердомъ или же въ газообразномъ состояніи, при этомъ предполагается только, что составъ по вѣсу одинъ и тотъ же, а температура и давленіе совпадаютъ. Форма состоянія взаимодействующаго вещества важна лишь въ томъ случаѣ, если приходится изслѣдовать растворы въ равновѣсіи на ряду съ какими нибудь другими фазами, т.-е. если вещества, о которыхъ идетъ рѣчь, фактически находятся въ ихъ особенныхъ формахъ состоянія въ присутствіи раствора. Поэтому въ растворахъ надо различать двѣ совершенно различныя группы свойствъ: такія, которыя принадлежатъ исключительно только раствору, и такія, которыя выражаютъ равновѣсія раствора съ другими фазами. Въ первомъ случаѣ, въ наличности имѣется *одна* фаза, именно, растворъ, или принимается во вниманіе исключительно одна фаза; во второмъ случаѣ, имѣются по меньшей мѣрѣ двѣ фазы. Это совершенно то же самое различіе, какое обнаружилось уже въ одно- и многофазныхъ состояніяхъ чистыхъ веществъ. Въ одномъ случаѣ дѣло шло о *специфическихъ свойствахъ*, въ другомъ о *равновѣсіяхъ*.

Слѣдовательно, въ качествѣ общихъ свойствъ жидкихъ растворовъ можно указывать тѣ же самыя, которыя вообще были выведены по отношенію къ жидкостямъ. Сжимаемость и расширеніе отъ

теплоты происходить въ незначительной степени, и въ каждомъ отдѣльномъ случаѣ неодинаково. Всякій растворъ, точно также какъ и чистое вещество, имѣеть свои особенныя величины какъ для этихъ, такъ и для всѣхъ другихъ свойствъ. Различіе сказывается только въ томъ, что величины всѣхъ свойствъ отличаются другъ отъ друга не настолько рѣзко, какъ въ чистыхъ веществахъ; но, что, вообще говоря, всегда возможно, имѣя данный растворъ, приготовить другой, свойства котораго будутъ отличаться отъ свойствъ перваго на какую угодно малую величину. *Свойства жидкихъ растворовъ точно также оказываются непрерывными функциями ихъ состава по отношенію къ чистымъ веществамъ, изъ которыхъ ихъ можно приготовить.* Однако, сравнительно съ газовыми растворами есть то существенное отличіе, что свойства жидкихъ растворовъ не опредѣляются на основаніи свойствъ составныхъ частей по правилу смѣшенія (стр. 94). Напротивъ того, при повѣрочномъ измѣреніи обыкновенно оказывается, что дѣйствительная величина свойства отличается отъ величины, вычисленной по правилу смѣшенія. Отличіе можетъ быть положительнымъ или отрицательнымъ, т. - е. дѣйствительная величина можетъ оказаться больше или меньше вычисленной. Это иногда зависитъ отъ того, въ какой формѣ выражаютъ то или другое свойство. Такъ, напримѣръ, протяженность, занимаемая растворомъ, обыкновенно, отличается отъ протяженности, которую раньше занимали его составныя части. Если, напримѣръ, она меньше, то различіе въ смѣстности будетъ отрицательнымъ. Но отсюда слѣдуетъ, что *плотность* раствора должна быть *больше* средней плотности его составныхъ частей; слѣдовательно, принимая плотность за выраженіе некакого свойства, будемъ имѣть положительное отклоненіе.

Эти отклоненія вообще тѣмъ меньше, чѣмъ болѣе разведенъ растворъ, т. - е. чѣмъ больше преобладаетъ одна составная часть сравнительно съ другой. Въ самомъ дѣлѣ, такъ какъ въ чистомъ веществѣ, составляющемъ предѣлъ растворовъ, указанаго отклоненія вообще нѣтъ и, слѣдовательно, его величина равняется нулю, то въ очень разведенномъ растворѣ величина отклоненія должна быть очень ничтожной. Это заключеніе основывается на общемъ законѣ, по которому всѣ свойства растворовъ представляютъ собою *непрерывныя* функціи состава; значить, если составъ измѣняется безконечно мало, то и свойства соотвѣтственно измѣняются также безконечно мало.

Иногда различаютъ въ растворѣ *растворитель* и *растворимое*. Это обозначеніе совершенно произвольно; его понимаютъ

въ такомъ смыслѣ, что растворителемъ называютъ ту составную часть, которая входитъ въ соотвѣственно большемъ количествѣ. Но если представить себѣ, что растворъ состоитъ изъ *равныхъ* частей компонентовъ, то этотъ признакъ оказался бы неостоятельнымъ. Съ другой стороны, если измѣнить составъ раствора такимъ образомъ, чтобы онъ какъ разъ перешелъ черезъ этотъ пунктъ равныхъ количествъ (или 50 процентовъ), то ниже этого пункта растворителемъ пришлось бы называть одну составную часть, а выше его—другую; между тѣмъ какъ свойство раствора согласно только выраженному закону измѣняется *непрерывно*. Слѣдовательно, названіе „растворитель“ можно будетъ примѣнить только тогда, когда хотятъ подчеркнуть, что одна изъ составныхъ частей раствора по существу преобладаетъ въ предѣлахъ разсматриваемой области.

**Растворы газовъ въ жидкостяхъ.** Жидкіе растворы могутъ получаться въ томъ случаѣ, если жидкости растворяютъ въ себѣ или газы, или другія жидкости, или, наконецъ, твердыя вещества. Иногда жидкіе растворы могутъ возникать также и отъ взаимодействия твердыхъ или газообразныхъ веществъ, однако подобные случаи рѣдки и будутъ указаны позднѣе въ соотвѣтствующемъ мѣстѣ. Сначала мы разсмотримъ раствореніе *газовъ* въ жидкостяхъ.

Здѣсь мы съ самаго начала можемъ формулировать общій законъ, по которому *все* газы могутъ комбинироваться со *всеми* жидкостями, образуя растворы. Въ этомъ отношеніи жидкіе растворы сходны съ газообразными; напротивъ того, что касается до неограниченности (отношеній, въ которыхъ происходитъ раствореніе, то здѣсь аналогіи нѣтъ, потому что нельзя растворить какое угодно количество газа въ жидкости.

Если при данныхъ и неизмѣнно сохраняющихся величинахъ давленія и температуры, растворить въ данномъ количествѣ жидкости сначала самое незначительное количество газа, то послѣдній исчезаетъ, какъ фаза; получается однородная жидкость, которая по своимъ свойствамъ тѣмъ меньше отличается отъ чистой жидкости, чѣмъ меньше было взято газа сравнительно съ количествомъ жидкости. Слѣдовательно, свойства растворовъ непрерывно протекаютъ изъ свойствъ чистой жидкости. До чего бы ни доходило сходство въ свойствахъ между жидкими растворами и газообразными, все-таки между ними существуетъ различіе, такъ какъ нельзя заранѣе вычислить свойства получающагося раствора по свойствамъ составныхъ частей.

При увеличеніи количества газа первое время исчезаютъ и эти прибавляемыя количества, а свойства образующихся раство-



ровъ все больше и больше отличаются отъ свойствъ чистой жидкости. Между двумя различными растворами, полученными при различныхъ количественныхъ отношеніяхъ жидкости и газа, можно помѣстить сколько угодно другихъ растворовъ, количественныя отношенія которыхъ заключаются въ предѣлахъ между двумя первоначальными. Тогда и свойства промежуточныхъ растворовъ заключаются въ предѣлахъ между свойствами двухъ исходныхъ растворовъ. Другими словами, растворы образуютъ непрерывный рядъ какъ по отношенію къ составу, такъ и по отношенію къ свойствамъ, или: *свойства растворовъ являются непрерывными функциями изъ состава.*

Если относительное количество газа достигаетъ определенной величины, то дальнѣйшія количества газа уже не будутъ растворяться жидкостью, а избытокъ газа образуетъ особую фазу на ряду съ растворомъ. Сколько бы газа теперь ни прибавляли, свойства раствора остаются неизмѣнными, а прибавляемые количества газа опять-таки оказываются въ газообразной фазѣ. Такой растворъ, который находится въ равновѣсіи съ другой фазой, называется *насыщеннымъ* (стр. 59).

**Законъ поглощенія.** Если въ разсмотрѣнной системѣ изъ газа и жидкости принять за постоянную величину не давленіе, а объемъ, то получается существенно иная картина. Такимъ образомъ, представимъ себѣ, что въ данное пространство введена жидкость, которая наполняетъ это пространство не сполна, а затѣмъ туда же прибавимъ небольшое количество газа. Въ этомъ случаѣ снова получается растворъ газа въ жидкости <sup>1)</sup>, но не возможно, чтобы газовая фаза исчезла сполна, потому что, согласно предположенію, жидкость не заполняетъ всего пространства. Слѣдовательно, въ растворъ перейдетъ только часть газа, и остальная часть его займетъ свободное пространство въ сосудѣ подъ соответственно уменьшеннымъ давленіемъ. При дальнѣйшемъ прибавленіи газа, происходитъ новое распределеніе между пространствомъ, занимаемымъ газомъ, и пространствомъ, занимаемымъ жидкимъ растворомъ. Другими словами, всякій разъ будетъ устанавливаться равновѣсіе между двумя фазами и благодаря этому возникаетъ вопросъ, поддается ли это состояніе равновѣсія закономерной формулировкѣ.

Прежде всего, опять нужно принять во вниманіе, что такое

---

1) Вообще говоря, нѣкоторое количество жидкости при этомъ также испарится, равно какъ нѣкоторая часть газовой фазы перейдетъ въ растворъ. Но для того, чтобы въ началѣ не запутывать безъ нужды разсужденія, предположимъ, что жидкость имѣетъ столь незначительную упругость пара, что мы можемъ пренебречь ею.

равновѣсіе обусловливается не абсолютными или относительными количествами обѣихъ фазъ, но исключительно одной только величиной, которая не зависитъ отъ тѣхъ или другихъ количествъ фазъ. Такой величиной является отношеніе количества къ объему или *концентрація*. Въ газовой фазѣ эта величина равняется плотности, и для раствора можно создать понятіе *парціальной плотности*, аналогичное понятію о парціальномъ давленіи (стр. 91), и тогда концентрація раствора равняется этой парціальной плотности, т. е. равняется количеству раствореннаго газа, дѣленному на объемъ раствора. Однако терминъ — концентрація — является болѣе употребительнымъ. Мы будемъ пользоваться имъ наряду съ болѣе цѣлесообразнымъ понятіемъ парціальной плотности.

Значить, для раствора газовъ въ жидкостяхъ приложимъ тотъ законъ, по которому *парціальные плотности газа въ двухъ фазахъ нагодятся въ постоянномъ отношеніи, независимомъ отъ давленія*. Такимъ образомъ, если давленіе и пропорціональная ему плотность въ газовой фазѣ увеличатся въ три раза, то также въ три раза возрастетъ парціальная плотность и въ жидкомъ растворѣ, или состояніе насыщенія наступитъ только тогда, когда жидкостью будетъ поглощено газа въ три раза больше. Отношеніе плотности въ газовой фазѣ къ парціальной плотности въ жидкой называется относительной растворимостью газа; этотъ законъ можно формулировать еще иначе: *относительная растворимость газа не зависитъ отъ давленія*. Напротивъ того, абсолютная растворимость или количество газа, поглощаемое единицей объема жидкости, пропорціональна давленію или же пропорціональна плотности газа.

Этотъ важный законъ былъ открытъ Гейри, и позднѣе подтвержденъ Бунзеномъ. Онъ приложимъ, конечно, не ко всякимъ растворамъ газовъ, и только къ такимъ, которые содержатъ относительно немного газа.

**Растворы жидкостей въ жидкостяхъ.** Если къ одной жидкости прибавлять небольшія количества другой жидкости, то, вообще говоря, получается жидкій растворъ со свойствами, очень близкими къ свойствамъ жидкости, находящейся въ избыткѣ. Принципіально нужно допустить, что каждая жидкость растворяетъ всякую другую, хотя бы иной разъ лишь въ крайне ничтожномъ количествѣ. Но такъ какъ каждая жидкость, съ одной стороны, растворяетъ всякій газъ, а, съ другой стороны, всякая жидкость имѣетъ, въ которую, хотя бы иногда очень ничтожную упругость пара, то оказывается, что каждая жидкость во всякомъ случаѣ будетъ растворять пары всякой другой жидкости. Для

свойствъ возникающаго раствора не важно, какимъ путемъ былъ полученъ этотъ растворъ; слѣдовательно, растворъ, который можно приготовить изъ жидкости и пара, долженъ также получаться изъ первой жидкости и второй, образующейся сгущеніемъ ея пара.

Опытъ подтверждаетъ это общее положеніе, такъ какъ въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ мы имѣемъ чувствительные реактивы для констатированія растворенной жидкости, мы можемъ обнаружить, что она растворима въ очень многихъ другихъ жидкостяхъ или растворителяхъ. Всякое расширеніе нашихъ средствъ микрохимическаго анализа расширяетъ кругъ растворителей для даннаго вещества, и потому вполне законнымъ является умозаключеніе, что съ дальнѣйшимъ расширеніемъ предѣловъ для обнаруживанія вещества въ концѣ концовъ всѣ жидкости могутъ оказаться растворителями. Значитъ, такое допущеніе, какъ нельзя лучше, соответствуетъ совокупности произведенныхъ до сихъ поръ опытовъ.

Подобное заключеніе, на основаніи котораго ограниченный кругъ опытовъ распространяется на болѣе обширный аналогичныхъ, но еще не исследованныхъ, случаевъ называется *индуктивнымъ заключеніемъ*, и притомъ, основаннымъ на *неполной* индукціи. Такое умозаключеніе не приноситъ съ собой увѣренности, но только вѣроятность, степень которой зависитъ отъ степени сходства между сравниваемыми случаями. Въ естествознаніи такого рода умозаключенія играютъ очень важную роль, потому что отъ нихъ зависитъ прогрессъ знанія. Но до тѣхъ поръ, пока не дано подтвержденіе съ помощью опыта, необходимо считаться съ мыслью о возможности ошибки.

**Безконечная растворимость.** Если увеличивать количество второй жидкости, прибавляемой къ первой, къ растворителю, то можетъ наступить два случая. Или всѣ эти прибавляемые количества продолжаютъ растворяться, и тогда получаются новые однородные растворы съ непрерывно переменными свойствами; или же, послѣ того, какъ количество прибавляемой жидкости перешло опредѣленный соответствующій предѣлъ, жидкость въ дальнѣйшемъ не растворяется, но остается въ качествѣ второй жидкой фазы на ряду съ первой. Мы рассмотримъ сначала первый случай, при чемъ назовемъ его случаемъ *безконечной растворимости*.

Вслѣдствіе возрастающаго прибавленія второй жидкости увеличивается ея относительное количество по сравненію съ первой, и получающійся растворъ по своимъ свойствамъ все болѣе и болѣе приближается къ второй жидкости. Поэтому, всѣ возможные растворы образуютъ непрерывный рядъ, идущій отъ первой жидкости къ второй, и ограниченный двумя исходными жидкостями.

Если послѣднія являются чистыми веществами, то ихъ растворы, слѣдовательно, образуютъ непрерывный переходъ между свойствами этихъ чистыхъ веществъ. Свойства жидкихъ растворовъ вполне соответствуютъ свойствамъ газообразныхъ, но только въ послѣднихъ безконечная растворимость является общимъ правиломъ, тогда какъ для жидкостей она представляетъ особенный и даже далеко не частый случай.

Но существенное отличие сравнительно съ газами имѣетъ мѣсто постольку, поскольку невозможно вычислять свойства жидкихъ растворовъ посредствомъ простого суммированія свойствъ составныхъ частей, хотя эти растворы по свойствамъ образуютъ непрерывный рядъ между составными частями, какъ предѣлами. Напротивъ того, свойства жидкихъ растворовъ обыкновенно обнаруживаютъ болѣе или менѣе значительныя *отклоненія* отъ величинъ, вычисляемыхъ по правилу смѣшенія, и притомъ такія, что эти отклоненія до сихъ поръ еще не удалось подвести подъ какую бы то ни было общую закономерность.

Поэтому, если отложить составъ всевозможныхъ растворовъ изъ двухъ составныхъ частей на горизонтальной линіи и возставить изъ каждой точки перпендикуляры, выражающіе величины какого-нибудь свойства, принадлежащаго различнымъ растворамъ, то верхнія конечныя точки всѣхъ перпендикуляровъ образуютъ непрерывную линію, которая на своихъ концахъ выражаетъ рассматриваемое свойство чистыхъ веществъ. Въ случаѣ газовъ эта линія оказывается прямой; такъ какъ здѣсь свойства составныхъ частей не подвергаются измѣненію отъ процесса растворенія, то они измѣняются только пропорціонально количествамъ составныхъ частей въ растворѣ, а это какъ разъ и даетъ прямую линію, соединяющую концы перпендикуляровъ. Въ случаѣ жидкихъ растворовъ эта линія, напротивъ того, обыкновенно, не бываетъ прямой, хотя и существуютъ отдѣльные случаи, когда отклоненіе отъ прямыхъ линій лежатъ въ предѣлахъ погрѣшностей опыта.

Но соединяющая линія является, напротивъ того, всегда *непрерывной*, т.-е. ни въ одной точкѣ не имѣетъ ни излома, ни перерыва. Такое свойство можно ожидать на основаніи непрерывности тѣхъ количественныхъ отношеній, въ которыхъ составныя части могутъ комбинироваться, образуя растворъ. Именно, въ виду сомнѣнія, которому подвергалось это положеніе, посредствомъ очень тщательныхъ экспериментальныхъ изслѣдованій было доказано, что непрерывность на самомъ дѣлѣ была констатирована во всѣхъ, точно изслѣдованныхъ, случаяхъ. Поэтому, весьма вѣроятно индуктивное заключеніе, на основаніи котораго непрерывность представляетъ собой общее явленіе.

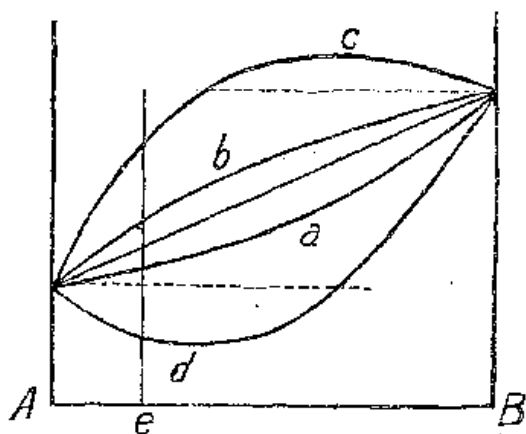
**Максимумы и минимумы.** Отклонение отъ прямой линіи возможно въ двухъ направлеиіяхъ: или соединяющая кривая линія лежитъ ниже прямой, или же выше ея, *a* и *b* на черт. 6. Оба эти случая наблюдаются и въ дѣйствительности. Точно также возможны и болѣе сложныя линіи.

Если кривизна становится все больше и больше, то могутъ получаться такія формы, какъ *c* и *d*. Въ этомъ случаѣ свойства нѣкоторыхъ растворовъ не заключаются уже между свойствами чистыхъ веществъ, но выходятъ за предѣлы ихъ. Соответствующія кривыя имѣютъ одинъ максимумъ или одинъ минимумъ. Далѣе, въ такомъ случаѣ существуетъ всегда растворъ, который имѣетъ величину свойства такую же, какую одна изъ чистыхъ составныхъ частей. Составъ такого раствора находить, если отъ точки этой составной части провести горизонтальную линію и отмѣтить точку пересѣченія съ кривой. Если кривая имѣетъ минимумъ, то сказанное вѣрно по отношенію къ составной части со свойствомъ меньшей величины; если же она имѣетъ максимумъ, то это относится къ другой составной части, что можно видѣть на черт. 6.

Такимъ же образомъ убѣждаются, что максимумъ или минимумъ будетъ появляться тѣмъ легче, т. е. при тѣмъ болѣе незначительномъ отклоненіи кривой линіи отъ прямой, чѣмъ ближе по величинѣ другъ къ другу свойства обѣихъ составныхъ частей. Если величины свойствъ равны, то оба конца кривой лежатъ на одной и той же высотѣ, и *всякое* отклоненіе отъ прямой *неизбѣжно* приводитъ къ максимуму или къ минимуму. Въ этомъ предѣльномъ случаѣ всѣ свойства растворовъ по своей величинѣ лежатъ въѣ величинѣ, принадлежащихъ свойствамъ составныхъ частей.

Наличность максимума или минимума, вообще говоря, какойнибудь *особенно замѣчательной величины*, часто приводитъ къ особенно характернымъ свойствамъ соответствующаго раствора. Въ дальнѣйшемъ мы изслѣдуемъ нѣкоторые такіе случаи.

**Ограниченная растворимость.** Теперь рассмотримъ такой случай, когда двѣ жидкости взаимно растворяются лишь въ *ограниченной* степени. Если взять составную часть *A*, то прибавляемая



Черт. 6.

къ ней жидкость  $B$  сначала будетъ растворяться, но не дѣло определенныхъ размѣровъ, когда раствореніе прекращается. Такъ какъ всѣ жидкости растворяютъ другъ друга, то такое же точно разсужденіе приложимо и къ составной части  $B$ , если къ ней прибавлять все больше и больше жидкости  $A$ . Слѣдовательно, разъ только одна изъ составныхъ частей оказывается въ избыткѣ, она не можетъ уже быть чистымъ веществомъ, но содержитъ въ растворенномъ состояніи другое вещество. Обѣ жидкости, которыя, такимъ образомъ, существуютъ рядомъ другъ съ другомъ въ нерастворенномъ состояніи, представляютъ собой растворы, а именно, одинъ растворъ съ преобладаніемъ составной части  $A$ , другой съ избыткомъ  $B$ . И тотъ, и другой являются *насыщенными* растворами.

Если опять отложить составъ растворовъ на горизонтальной линіи, то рядомъ съ  $A$  окажется точка  $a$ , выражающая максимальное количество  $B$ , которое можетъ быть растворено въ  $A$ . Равнымъ образомъ вблизи  $B$  существуетъ точка  $b$ , представляющая максимальное количество  $A$ , которое можетъ быть растворено въ  $B$ . Всѣ составы, заключающіеся между названными точками, не являются растворами.

Поэтому, (черт. 7) если обѣ составныя части смѣшать въ такомъ отношеніи, которое находится въ предѣлахъ отръзка  $Aa$ , то получится однородный растворъ съ подавляющимъ избыткомъ  $A$  и потому похожій на чистое вещество  $A$ . Наоборотъ! въ предѣлахъ области  $bB$  получается опять-таки однородный растворъ, но только со свойствами, подобными свойствамъ вещества  $B$ .

Что же происходитъ, когда двѣ составныя части смѣшиваются въ отношеніи, занимающемъ какое-нибудь промежуточное положеніе  $c$ ? Тамъ можетъ образоваться не *одинъ* растворъ, но образуется ихъ *два*, а именно, растворъ  $a$  и растворъ  $b$ . Какого изъ насыщенныхъ растворовъ образуется больше, это зависитъ отъ того, къ какой точкѣ ближе отношеніе между составными частями, къ  $a$ , или къ  $b$ , и притомъ, отношеніе линій  $ca : cb$  прямо указываетъ отношеніе *обохъ* количествъ.

Такъ какъ оба раствора насыщены, то, пока условія температуры и давленія неизмѣнны, ихъ составъ также постояненъ. Это согласуется съ закономъ фазъ, потому что благодаря давленію и температурѣ использованы двѣ степени измѣнчивости, а благодаря существованію двухъ жидкихъ фазъ использованы и двѣ другія. А такъ какъ сумма свободъ измѣнчивости при двухъ



Черт. 7.

составныхъ частяхъ равняется четыремъ, то, слѣдовательно, использованы все наличныя свободы измѣнчивости и составъ обѣихъ фазъ долженъ имѣть вполне опредѣленные величины.

**Вліяніе давленія и температуры.** Какъ уже было отмѣчено, предѣльными точками *a* и *b* зависятъ отъ условій давленія и температуры, а на основаніи указанныхъ на стр. 77 изображеній легко вывести слѣдующія соотношенія.

Такъ какъ при взаимномъ раствореніи жидкостей объемъ измѣняется лишь въ незначительной степени, то и измѣненіе давленія будетъ оказывать также лишь ничтожное вліяніе на равновѣсіе раствора. Значитъ, подъ вліяніемъ давленія точки *a* и *b* будутъ передвигаться только очень мало. Перемѣщеніе при возрастаніи давленія будетъ происходить въ такомъ смыслѣ, что давленіе уменьшается, т.-е. будетъ происходить процессъ, который приводитъ къ уменьшенію объема. Въ большинствѣ случаевъ образованіе растворовъ сопровождается уменьшеніемъ объема; слѣдовательно, если благодаря обогащенію раствора составной частью, содержащейся въ немъ сравнительно въ меньшемъ количествѣ, происходитъ уменьшеніе общаго объема, то и слѣдствіемъ повышенія давленія явится такого же рода увеличеніе растворимости; въ противномъ же случаѣ дѣло происходитъ наоборотъ.

Аналогично можно судить и о вліяніи температуры. При повышеніи температуры обнаружится процессъ, сопровождающійся поглощеніемъ тепла. Если это наступаетъ для двухсторонняго увеличенія концентраціи, то увеличеніе концентраціи будетъ слѣдствіемъ повышенія температуры и наоборотъ. Оба случая наблюдаются и въ дѣйствительности, но первый изъ нихъ, повидимому, представляетъ собой, вообще, болѣе частое явленіе: взаимная растворимость двухъ, растворимыхъ въ ограниченной степени, жидкостей, съ повышеніемъ температуры въ большинствѣ случаевъ увеличивается.

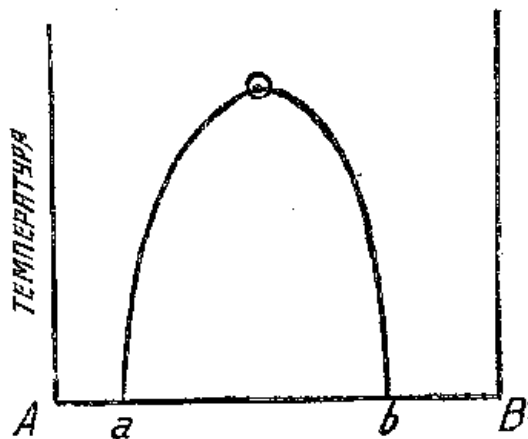
При этомъ надо имѣть въ виду, что при такихъ измѣненіяхъ каждая изъ двухъ точекъ *a* и *b* перемѣщается независимо одна отъ другой, потому что измѣненіе объема или тепловое напряженіе вообще совсѣмъ не одинаковы для опредѣленнаго измѣненія концентраціи, смотря по тому, происходитъ ли оно при *a* или при *b*. Поэтому соответствующее вліяніе должно быть опредѣлено отдѣльно для каждой изъ этихъ точекъ, и при данномъ измѣненіи давленія никоимъ образомъ не исключается возможность перемѣщенія одной точки по направленію къ серединѣ, а другой — къ краю.

**Критическая точка раствора.** Если въ случаѣ двухъ частей

растворимыхъ жидкостей мы измѣняемъ температуру въ такомъ смыслѣ, что обѣ точки *a* и *b* все болѣе и болѣе сближаются между собою, то въ концѣ концовъ онѣ совпадутъ. Значитъ, при этомъ область, въ предѣлахъ которой получаютъ двѣ насыщенные жидкости постепенно суживается и въ концѣ-концовъ исчезаетъ. Если продолжать измѣнять температуру въ томъ же самомъ направленіи, то мы будемъ имѣть дѣло съ жидкостями, растворимыми безконечно или во всѣхъ пропорціяхъ. Такимъ образомъ, обѣ случая непрерывно переходить одинъ въ другой.

Прежде чѣмъ достигнута эта точка, въ свойствахъ обоихъ растворовъ произошли слѣдующія измѣненія. Въслѣдствіе постепеннаго сближенія точки *a* и *b* оказывается, что оба раствора и по составу все болѣе и болѣе приближаются другъ къ другу. Моментъ окончательнаго совпаденія обѣихъ точекъ обозначаетъ,

что оба состава дѣлаются одинаковыми. Кроме того, такъ какъ и температура и давленіе въ обоихъ растворахъ, согласно сдѣланному предположенію, также равны, то между обоими растворами не остается совсѣмъ никакихъ различій: они сдѣлались тождественными. Въслѣдствіе этого должна исчезнуть также и прежняя поверхность соприкосновенія, существовавшая, какъ результатъ несмѣшиваемости; оба раствора сливаются въ однородную жидкость. Если черт. 7 дополнить, откладывая точки *a* и *b*, отнѣсая ихъ возрастающимъ температурамъ соответственно выше, то получимъ черт. 8, какъ наглядное представленіе только что описанныхъ соотношеній.



Черт. 8.

Мы уже изучили случаи, когда фазы въслѣдствіе непрерывнаго сближенія ихъ свойствъ дѣлаются одинаковыми, именно, случай съ жидкостью и паромъ при непрерывномъ повышеніи температуры. Та точка температуры и давленія, при которой наступало это явленіе, тамъ была названа *критической* точкой. Значитъ, и здѣсь можно говорить о *критической* *точкѣ* *растворенія*, если подъ ея критической точкой подразумѣвать такую точку, при которой двѣ фазы становятся одинаковыми. Только отношенія здѣсь нѣсколько сложнее, потому что приходится имѣть дѣло съ системой, состоящей изъ двухъ составныхъ частей.



Въ прѣднѣмъ примѣрѣ для каждаго вещества существовала только единственная критическая точка. Потому что при одной составной части сумма фазъ и свободъ равняется тремъ; если имѣется жидкость и паръ, то существуетъ еще одна свобода измѣнчивости, и если мы прибавимъ условіе, по которому жидкость и паръ должны быть одинаковыми, то мы тѣмъ самымъ уже использовали эту свободу измѣнчивости, и въ результатѣ оказывается только *одна* температура и только *одно* давленіе, удовлетворяющія этимъ условіямъ, какъ разъ критическая температура и критическое давленіе. При этомъ вмѣстѣ еще опредѣленной критическая плотность или емкость, и этимъ исчерпываются признаки этой точки.

Въ случаѣ критической точки растворенія мы имѣемъ двѣ фазы и условіе, по которому объѣмъ онѣ должны быть одинаковыми. Значитъ, здѣсь три данныхъ, въ то время какъ сумма свободъ измѣнчивости равняется четыремъ. Слѣдовательно, остается еще одна свобода измѣнчивости: давленіе можно брать какимъ угодно, и отъ измѣненія давленія зависитъ критическая температура растворенія. Для же можно произвольно выбрать критическую температуру растворенія, подбирая къ ней соответствующее давленіе; но при незначительномъ вліяніи, которое оказываютъ на растворимость жидкостей даже значительныя измѣненія давленія (стр. 117), переизмѣненіе температуры совсѣмъ ничтожно, а экспериментально можно будетъ получить только критическія температуры растворенія, которыя находятся совсѣмъ близко къ обыкновенному давленію, отвѣчающему одной атмосферѣ.

Слѣдовательно, вмѣсто критической точки въ строгомъ смыслѣ мы имѣемъ *критическую линію*, которая обнимаетъ во всякомъ случаѣ только очень небольшую область температуръ, даже если очень сильно измѣняется давленіе. Практически эта измѣнчивость играетъ почти такую же роль, какъ измѣненія точки плавленія подъ вліяніемъ давленія.

**Раздѣленіе жидкихъ растворовъ.** Свойственная всемъ растворамъ обратимость требуетъ, чтобы жидкіе растворы, съ одной стороны, могли получаться изъ чистыхъ веществъ, съ другой стороны, они должны обратно разлагаться на свои составныя части. Это имѣетъ мѣсто и на самомъ дѣлѣ, причемъ обнаруживаются соотношенія, воишь аналогичныя явленіямъ при расчлененіи газобразныхъ растворовъ черезъ пористыя стѣнки (стр. 95), хотя применяемыя здѣсь средства имѣютъ видный образъ совершенно другой характеръ.

Изолированіе составныхъ частей изъ раствора прежде всего

можетъ быть достигнуто такимъ путемъ, что *понижаютъ* температуру до тѣхъ поръ, пока не выпадетъ *твердая* фаза. Такъ, какъ намъ уже извѣстно, что твердыя фазы въ большинствѣ случаевъ состоятъ изъ чистыхъ веществъ, то этимъ задача раздѣленія принципиально оказывается разрѣшенной. Слѣдовательно, этотъ способъ расчлененія вполне сравнимъ съ методомъ идеально полупроницаемой стѣнки, которая пропускаетъ только одну составную часть, т. е. прямо даетъ чистыя составныя части. Но такъ какъ явленія равновѣсія между жидкой и твердой фазами еще не были описаны, то разсмотрѣнiе этого случая должно быть пока отложено.

Второй способъ расчлененія раствора на его составныя части состоитъ въ полученiи *газообразной* фазы посредствомъ соответствующаго повышенiя температуры или пониженiя давленiя. Такъ какъ экспериментально гораздо удобнѣе работать при повышенной температурѣ, чѣмъ при уменьшенномъ давленiи, то первый путь примѣняется гораздо чаще, а во второму прибѣгаютъ только тогда, когда по тѣмъ или другимъ причинамъ необходимо бываетъ избѣгать повышенной температуры. Пониманiе метода вытекаетъ изъ знанiя законовъ, которые управляютъ наступающимъ здѣсь равновѣсiемъ.

**Пары растворовъ.** Если жидкiй растворъ находится въ равновѣсiи съ своимъ паромъ, то мы имѣемъ дѣло съ комбинацiей двухъ случаевъ, которые раньше (стр. 100 и стр. 110) для простоты были изслѣдованы отдѣльно. Въ одномъ случаѣ, какъ извѣстно, было предположено, что, хотя газообразная фаза образуетъ растворъ, но не жидкiй, а въ другомъ случаѣ было сдѣлано обратное предположенiе. Какъ было и тогда уже замѣчено, эти предположенiя представляютъ только предѣльные случаи, а за типическiй случай принимается такой, когда *обѣ* фазы образуютъ растворы.

Соответственно обыкновенному практическому приему, мы изслѣдуемъ сначала *изобару*, т. е. опредѣлимъ температуры, при которыхъ различные растворы имѣютъ одинаковое давленiе. Если это давленiе представляетъ собой атмосферное давленiе, то температурами будутъ обыкновенныя точки кипѣнiя.

Мы можемъ смотрѣть на эти точки кипѣнiя, какъ на свойство растворовъ, и примѣнять къ нимъ тѣ соображенiя, которые были представлены относительно растворовъ на стр. 114. Слѣдовательно, каждый рядъ растворовъ изъ двухъ составныхъ частей *A* и *B* будетъ давать непрерывный рядъ точекъ кипѣнiя, которыя идутъ, не прерываясь, между точками кипѣнiя чистыхъ веществъ, если только жидкости взаимно растворяются во всѣхъ

пропорціяхъ. Это послѣднее предположеніе сохраняется и въ дальнѣйшемъ изложеніи. Такія линіи кипѣнія могутъ имѣть всѣ формы, изображаемыя черт. 6 на стр. 115, и, дѣйствительно, всѣ онѣ практически наблюдаются.

Если теперь довести до кипѣнія какойнибудь растворъ, то, вообще говоря, его паръ будетъ имѣть иной составъ, чѣмъ жидкость. *Различіе необходимо должно заключаться въ томъ, что благодаря образованію пара повышается точка кипѣнія остатка.* Обыкновенно это выражаютъ еще и такъ: сначала переходить въ паръ болѣе летучая часть. Въ самомъ дѣлѣ, если бы вслѣдствіе испаренія точка кипѣнія понижалась, то благодаря этому при наличной температурѣ упругость пара сейчасъ же становилась бы больше атмосфернаго давленія, и дальнѣйшее кипѣніе должно было бы совершаться со взрывами. А это противорѣчитъ нашей предпосылкѣ, согласно которой мы имѣемъ дѣло съ равновѣсіями; фактически также наблюдаютъ измѣненія только въ сторону повышенія точки кипѣнія у растворовъ, которые подходятъ къ этой категоріи.

Точка кипѣнія, понятно, можетъ измѣняться только отъ того, что измѣняется составъ раствора. Слѣдовательно, если разсматривать линіи кипѣнія сосѣднихъ растворовъ, то можно предсказать, въ какомъ направленіи станетъ измѣняться составъ жидкаго раствора, если заставить его кипѣть. Онъ будетъ перемѣщаться въ сторону состава съ болѣе высокой точкой кипѣнія.

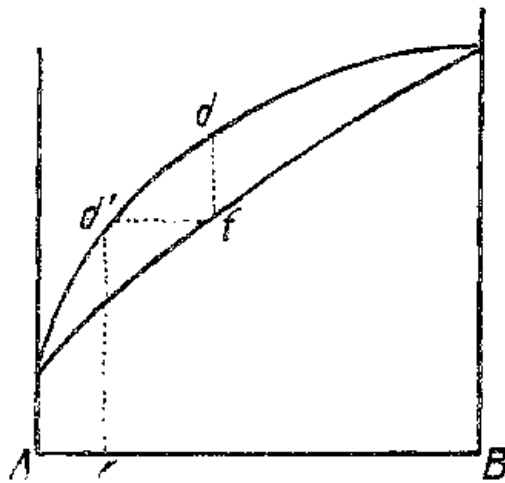
Напримѣръ, если на черт. 6, въ точкѣ *e*, которая представляетъ составъ какогонибудь раствора, провести перпендикуляръ, пересѣкающій линіи кипѣнія, то составъ раствора станетъ перемѣщаться вправо, если линія кипѣнія имѣетъ одну изъ формъ: *a*, *b*, *c*, — и влево, если она имѣетъ видъ *d*.

Составъ пара, понятно, располагается въ противоположномъ направленіи, потому что чѣмъ больше, напримѣръ, остается вещества *A* въ остаткѣ, тѣмъ больше вещества *B* должно переходить въ паръ.

Поэтому, если заставить такой растворъ кипѣть, то онъ будетъ испаряться не при постоянной температурѣ, но она непрерывно будетъ возрастать, пока, наконецъ, не улетучатся послѣдніе слѣды. Въмѣсто опредѣленной температуры кипѣнія, какъ это бываетъ у чистыхъ веществъ, здѣсь мы находимъ цѣлую область кипѣнія, какъ это и отвѣчаетъ опредѣленію растворовъ, сдѣланному еще въ началѣ нашего изложенія (стр. 57).

Совершенно аналогичныя отношенія мы находимъ и въ томъ случаѣ, если опытъ производится въ обратномъ направленіи, когда

взята съ самаго начала такая высокая температура при которой весь раствор оказывается въ формѣ пара. При постепенномъ охлажденіи первая капля жидкости появится при определенной температурѣ, которая однако не равняется температурѣ самаго начала кипѣнія жидкости того же самаго состава, но равняется температурѣ, при которой испарялись послѣдніе слѣды жидкости. При этомъ въ обоихъ случаяхъ сдѣлано предположеніе, что паръ и жидкость находятся въ состояніи постояннаго равновѣсія. И если раньше мы имѣли область кипѣнія, то теперь мы имѣемъ область сжиженія. Обѣ области вполне совпадаютъ, подобно тому какъ точка кипѣнія чистаго вещества совпадаетъ съ его точкой сжиженія.



Черт. 9.

Для нагляднаго представленія явленія въ цѣломъ приходится опредѣлять для каждаго состава *две* температурныя точки: низшую, при которой только что появившійся паръ можетъ существовать въ присутствіи жидкости, и высшую, при которой первая капля жидкости можетъ находиться вмѣстѣ съ паромъ. Между обѣими этими точками и лежитъ область испаренія, или, что то же самое, область сжиженія.

Такъ какъ каждому составу раствора принадлежать двѣ такія точки, которыя образуютъ двѣ непрерывныя кривыя, то полное представленіе получается на черт. 9. Двѣ кривыя, какъ это изображено, на обоихъ концахъ должны сходиться, потому что оба конца ихъ представляютъ чистыя вещества; значить, тамъ происходитъ полное испареніе и сжиженіе при одной постоянной температурѣ. На всемъ протяженіи, на которомъ обѣ линіи отдѣлены, одна, относящаяся къ составу пара, всегда располагается выше той линіи, которая относится къ составу жидкости.

Ходъ этой двойной линіи можетъ быть опредѣленъ двоякимъ путемъ, послѣ того какъ сперва установлены точки кипѣнія всѣхъ растворовъ, какъ функции состава. Или превращаютъ сплона растворъ опредѣленнаго состава въ паръ и измѣряютъ температуру, при которой отъ охлажденія появляются первыя капли жидкости. Черезъ это подъ каждой точкой линіи жидкости получится въ вертикальномъ направленіи точка на линіи пара, напримѣръ,

надъ точкой  $f$  точка  $d$ . Или же опредѣляютъ составъ перваго погона, т.-е. пара, который находится въ равновѣсіи съ жидкостью. Этотъ составъ относится къ той же самой температурѣ, именно, къ низшей температурѣ кипѣнія раствора; поэтому, если въ точкѣ  $r$ , представляющей этотъ составъ пара, возстановить перпендикуляръ, то его пересѣченіе  $d'$  съ горизонтальной линіей, проведенной изъ точки  $f$ , на линіи жидкости дастъ соответствующую точку пара.

На основаніи этого построенія слѣдуетъ наоборотъ, что, если извѣстны обѣ линіи, то можно опредѣлить составы всѣхъ жидкихъ и газообразныхъ фазъ, находящихся другъ съ другомъ въ равновѣсіи, стоитъ только провести горизонтальныя линіи черезъ двойную линію. Двѣ точки пересѣченія такой горизонтали даютъ оба указанныхъ состава.

Только что изложенныя соображенія применимы къ обоимъ случаямъ  $a$  и  $b$  на черт. 6, независимо отъ того, выпуклой или вогнутой своей стороной обращены внизъ линіи точекъ кипѣнія. Если линія кипѣнія имѣетъ максимумъ или минимумъ, то возникаютъ новыя соотношенія, которые мы рассмотримъ позднѣе; а сначала слѣдуетъ еще разобрать лишь приложеніе этихъ общихъ соотношеній для раздѣленія жидкихъ растворовъ на ихъ составныя части.

**Дистилляція.** Такъ какъ пары имѣютъ вообще иной составъ сравнительно съ жидкимъ растворомъ, то, слушая эти пары охлажденіемъ, можно данный растворъ разбить на двѣ части съ различнымъ составомъ и такимъ образомъ произвести раздѣленіе. Оно оказывается возможнымъ въ томъ только случаѣ, если одна изъ составныхъ частей не имѣетъ сколько нибудь измѣримой упругости пара, вслѣдствіе чего паръ состоитъ только изъ другой составной части. Тогда получающіеся отъ нагреванія пары приходится только непрерывно удалять и сжимать, чтобы получить одну составную часть въ остаткѣ, а другую въ погонѣ. Эту операцію применяютъ, напримѣръ, для полученія чистой воды изъ обыкновенной рѣчной или ключевой. Последняя содержитъ различныя вещества, представляющія собой растворимыя составныя части почвы, извлекаемыя водой при соприкосновеніи съ ней. Эти вещества при точкѣ кипѣнія воды не имѣютъ сколько нибудь замѣтной упругости пара, и потому, если сжимать паръ образовавшійся изъ „нечистой“ воды, то получается вода, свободная отъ этихъ веществъ и „чистая“.

Операція, посредствомъ которой жидкость превращается въ паръ, а этотъ паръ снова сжимается, называется *дистилляціей*

или перегонкой. Она требует сосуда для кипяченія, въ которомъ образуется паръ и который обыкновенно называется *ретортой*, и особаго аппарата для сжиженія пара, *холодильника*. При работахъ въ маломъ масштабѣ эти вещи бывають въ большинствѣ случаевъ изъ стекла; при работахъ же въ крупномъ масштабѣ пользуются металлическими аппаратами, потому что стеклянные слишкомъ хрупки.

Возможность получать съ помощью дестилляціи частыя вещества имѣетъ для химика очень важное значеніе, и потому открытіе метода дестилляціи, получившаго распространеніе въ средніе вѣка, явилось крупнымъ прогрессомъ, значительно облегчившимъ задачу изученія чистыхъ веществъ вмѣсто извѣстныхъ до этого растворовъ.

**Дробная дестилляція.** Если *обѣ* составныя части летучи, то раздѣленіе раствора однократною перегонкой оказывается очень несовершеннымъ, потому что получающіяся при этомъ двѣ порціи все еще содержатъ и ту и другую составныя части, но только въ различныхъ пропорціяхъ.

Практически полное раздѣленіе можетъ быть достигнуто посредствомъ соответствующаго дробленія и повторенія перегонки.

Здѣсь мы имѣемъ отношенія, совершенно аналогичныя тѣмъ, которыя были описаны на стр. 95 при раздѣленіи газообразнаго раствора посредствомъ пористыхъ стѣнокъ. Тому случаю, когда стѣнка пропускаетъ только *одну* составную часть, а другую, наоборотъ, совершенно задерживаетъ, здѣсь соответствуетъ такой случай, когда только одна составная часть можетъ образовать паръ. Точно также аналогичны другъ другу различныя степени проницаемости и летучести. Два вещества, которыя при всякихъ условіяхъ были бы одинаково летучи и одинаково проходили бы черезъ пористыя стѣнки, вообще невозможно было бы раздѣлить. Но такія два вещества невозможно было бы и *отличить*, потому что они были бы одинаковы.

Такимъ образомъ, относительно раздѣленія при помощи дестилляціи можно примѣнять тѣ же самыя указанія, которыя на стр. 96 были даны для раздѣленія посредствомъ пористыхъ перегородокъ. Значитъ, сперва раздѣляютъ весь растворъ перегонкой на десять (или какое нибудь другое число) фракцій, затѣмъ каждая фракція вновь перегоняется и собирается въ видѣ двухъ отдѣльныхъ цогоновъ, сходныя половинны систематически соединяются, и дестилляціе повторяется до тѣхъ поръ, пока весь растворъ не раздѣлится на свои составныя части. Съ теоретической точки зрѣнія и здѣсь также требуется перегонять безконечное число

разъ, чтобы добиться абсолютнаго раздѣленія. Впрочемъ, такъ какъ, обыкновенно, гораздо раньше этого оказываются несостоятельными наши средства для открытiя самыхъ послѣднихъ слѣдовъ посторонней составной части въ почти чистой жидкости, то практически всегда бывасть удовлетворительный конецъ раздѣленія.

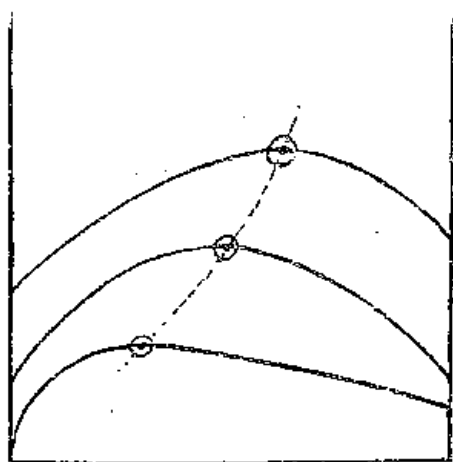
Можно въ значительной степени упростить способъ раздѣленія посредствомъ дистилляціи, если дистилляцію производить такъ, чтобы только что описанные отдѣльные процессы совершались одновременно. Это дѣлается слѣдующимъ образомъ: заставляютъ поднимающіеся изъ жидкости пары отчасти сжиматься и образовавшійся такимъ путемъ растворъ, обогащенный болѣе летучимъ веществомъ, обратно стекать въ перегонную колбу такъ, чтобы онъ приходилъ въ соприкосновеніе съ поднимающимся навстрѣчу ему парамъ. Благодаря этому растворъ вновь подвергается частичному испаренію, и паръ еще дальше обогащается болѣе летучимъ веществомъ; точно такъ же въ поднимающихся парахъ менѣе летучія части вновь сжимаются, а болѣе летучая часть остается въ видѣ пара. Слѣдовательно, во время одной дистилляціи фактически производились бы многочисленныя, слѣдующія другъ за другомъ дистилляціи въ такомъ смыслѣ, что въ видѣ пара остается въ концѣ концовъ только часть съ максимальной упругостью пара, а въ жидкомъ видѣ—часть съ минимальной упругостью.

Это производить, заставляя пары проходить черезъ „дефлегматоръ“, въ которомъ указанное частичное сжатіе происходитъ такъ, какъ это сейчасъ описано. Техническое устройство этихъ аппаратовъ опять таки различно, смотря потому, въ какомъ масштабѣ производится работа. Если въ крупномъ, то большей частью пользуются многоярусными камерами, въ которыхъ температура съ помощью охлажденія регулируется такъ, какъ это требуется. Если въ малыхъ размѣрахъ, то къ дистилляціонной колбѣ приспособляютъ широкую трубку, наполненную стеклянными перлами, и регулируютъ притокъ тепла такъ, чтобы охлажденіе наружнымъ воздухомъ было какъ разъ достаточно для поддержанія медленной перегонки. Дѣло въ томъ, что изъ описанія процессовъ прямо вытекаетъ, что отдѣльная дистилляція черезъ такой аппаратъ должна совершаться медленно, чѣмъ при посредствующемъ сжатіи паровъ, потому что въѣ часть паровъ снова попадаетъ въ реторту. Напротивъ того, практически полное раздѣленіе раствора достигается въ гораздо болѣе короткое время, потому что такая дистилляція съ частичнымъ обратнымъ стокомъ равносильна многочисленнымъ простымъ перегонкамъ.

**Особенныя точки.** Остается еще разобрать отношеніе растворовъ, точка кипѣнія которыхъ, при измѣненномъ составѣ раствора, проходить черезъ максимумъ или минимумъ.

Если на черт. 6 рассмотреть сначала ту часть линіи *c* и *d*, которая лежитъ влѣво отъ особенной точки, то она оказывается вполне аналогичной съ одной изъ двухъ линій, принадлежащихъ особенной точки, *a* или *b*. То же самое можно сказать и относительно другой части, т.-е. въ каждой изъ этихъ областей составъ пара и остатокъ жидкости измѣняются при дестилляціи такъ, что остатокъ по своему составу направляется въ сторону повышающихся точекъ кипѣнія, а дестиллятъ—въ противоположную. Только въ самой особенной точкѣ прекращается это правило, потому что точки кипѣнія повышаются или понижаются и въ ту, и въ

другую сторону. Отсюда слѣдуетъ заключить, что *составъ жидкости и составъ пара въ особенной точкѣ не могутъ быть различными.* Въ самомъ дѣлѣ, такъ какъ наличная точка кипѣнія имѣетъ уже наибольшее, соответственно наименьшее, изъ всѣхъ возможныхъ значеній, то никакимъ измѣненіемъ состава нельзя получить раствора съ болѣе высокой точкой кипѣнія, или съ болѣе низкой по сравненію съ имѣющейся на лицѣ.



Черт. 10.

**Особенные растворы.** Итакъ, мы пришли къ очень важному выводу: растворъ, точка кипѣнія котораго имѣетъ высшее или низшее значеніе среди всѣхъ существующихъ, не можетъ быть раздѣленъ на свои составныя части, потому что паръ такого раствора имѣетъ тотъ же самый составъ, что и жидкость. Такого рода растворы ведутъ себя въ этомъ отношеніи, какъ чистыя вещества.

Между тѣмъ, въ одномъ отношеніи они существенно отличаются отъ чистыхъ веществъ. А именно, если изслѣдовать линію точекъ кипѣнія въ ея зависимости отъ состава раствора *при какомъ нибудь другомъ давленіи*, то вообще оказывается, что особенныя точки приходятся на другой составъ. На черт. 10, наприимѣръ, изображены такія линіи кипѣнія, и максимумъ перемѣщается по направленію вверхъ и направо.

Слѣдовательно, если получился такого рода растворъ, который



подъ давленіемъ въ одну атмосферу во время дестилляціи обнаруживаетъ свойства чистаго вещества, то подъ давленіемъ въ двѣ атмосферы онъ будетъ вести себя, какъ обыкновенный растворъ, потому что его паръ отличается отъ жидкаго остатка. Такія вещества, которыя обнаруживаютъ свойство чистыхъ веществъ только при совершенно опредѣленномъ давленіи и соответствующей температурѣ, когда они измѣняютъ свою форму состоянія, не раздѣляясь при этомъ на двѣ различныя части, мы будемъ причислять также къ растворамъ. Такъ какъ отъ обыкновенныхъ растворовъ они отличаются и характеризуются только что описанной особенностью, то мы будемъ называть ихъ *особенными растворами*.

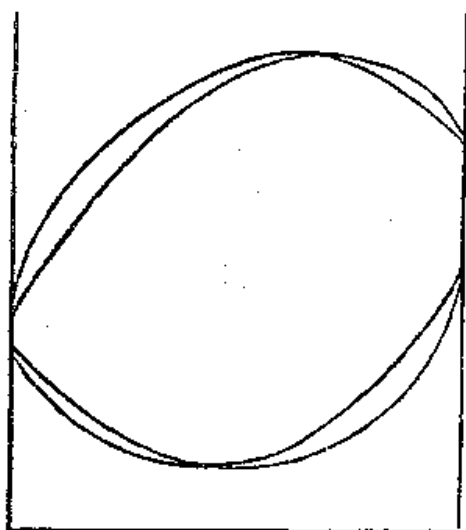
Такие особенные растворы раньше считались чистыми веществами. Но съ тѣхъ поръ, какъ стала извѣстна измѣчивость ихъ состава въ зависимости отъ давленія, ихъ причисляютъ къ растворамъ.

На этомъ основаніи можно вполне предусмотрѣть свойства растворовъ такихъ веществъ, у которыхъ лишія точки кипѣнія имѣетъ особенную точку. Если составъ находится внѣ особенной точки, то при дестиллированіи такой растворъ будетъ давать, съ одной стороны, какую нибудь составную часть въ чистомъ состояніи, а, съ другой стороны, особенный растворъ. Какая изъ двухъ составныхъ частей будетъ получаться въ чистомъ состояніи, это зависитъ отъ состава раствора; въ чистомъ состояніи всегда получается та самая составная часть, которая по отношенію къ составу особеннаго раствора находится въ избыткѣ.

Для раздѣленія особеннаго раствора на его составныя части необходимо подвергать его операциі дестиллированія при переменномъ давленіи. Благодаря этому можетъ выдѣлиться нѣкоторое количество составной части и соответствующій новому давленію особенный растворъ. Перегоняя послѣдній, при прежнемъ давленіи, при которомъ онъ проявляетъ свойства обыкновеннаго раствора, производятъ новое раздѣленіе и при этомъ получаютъ нѣкоторое количество другой составной части и прежній особенный растворъ (въ меньшемъ количествѣ). Повторяя попеременно перегонку при различныхъ давленіяхъ, раздѣленіе можно вести какъ угодно далеко. Чтобы достигнуть этого раздѣленія возможно быстро, берутъ давленія насколько возможно различныя, потому что различіе между особенными растворами вообще становится тѣмъ больше, чѣмъ дальше отстоятъ другъ отъ друга давленія, какъ это уже понятно изъ разсмотрѣнія черт. 10.

Эти соотношенія становятся еще нагляднѣе, если, соответственно изложенному на стр. 122, начертить *обѣ* линіи, которыя

были отнесены, съ одной стороны, къ составу жидкостей, а съ другой, къ составу пара. Такъ какъ въ особенной точкѣ обѣ фазы имѣютъ одинаковый составъ, то обѣ линіи должны имѣть тамъ общую точку; но такъ какъ, съ другой стороны, линіи непрерывны, и линія кипѣнія для пара всегда должна находиться надъ линіей жидкости, то эта общая точка не можетъ быть точкой пересѣченія, но лишь *точкой касанія*. Следовательно, въ цѣломъ мы получимъ двойныя линіи, какъ онѣ представлены на черт. 11. Значить, и относительно графическаго изображенія особенные растворы подобны чистымъ веществамъ, потому что стоять только разсмотрѣть двойныя линіи по ту или другую сторону отъ особенной точки, чтобы получить формы, которыя имѣютъ видъ вполне аналогичный линіямъ чистыхъ веществъ.



Черт. 11.

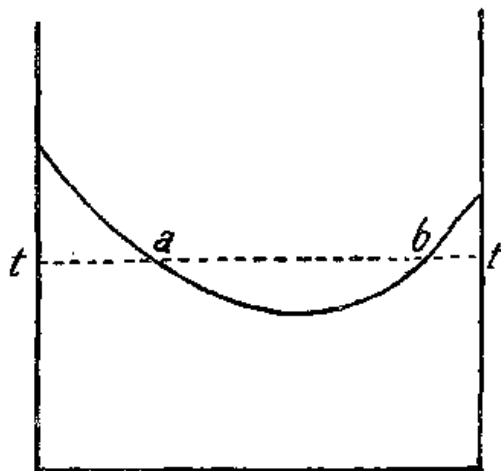
Можетъ возникнуть еще такой вопросъ, почему о вліянiяхъ этого рода *не было* уже упомянуто въ связи съ раздѣленіемъ *газовъ* посредствомъ пористыхъ перегородокъ; не потому ли, что такихъ особенныхъ растворовъ въ газахъ совсѣмъ не бываетъ? Отвѣтъ дается въ послѣднемъ смыслѣ, какъ это ясно изъ разсужденій на стр. 115: для возникновенія особенныхъ величинъ на линіи свойствъ какого нибудь раствора оказывалось необходимо, чтобы свойства растворовъ отличались отъ свойствъ, которыя по

правилу смѣшенія могутъ быть вычислены на основаніи свойствъ составныхъ частей. А такъ какъ у газовъ именно сохраняется значеніе правила смѣшенія для всѣхъ свойствъ, то отклоненій соответствующей линіи отъ прямой не бываетъ, а тѣмъ самымъ исключается также и возможность, чтобы линіи свойствъ могли имѣть максимумъ или минимумъ, т. е. особенную точку.

**Газовые растворы изъ жидкихъ веществъ.** Здѣсь же можно отвѣтить на вопросъ (стр. 89), могутъ ли получаться и *газообразные* растворы изъ жидкихъ составныхъ частей. Это возможно въ томъ случаѣ, если линія точекъ кипѣнія имѣетъ *минимумъ*. При этомъ условіи существуютъ растворы съ точкой кипѣнія, которая лежитъ ниже точекъ кипѣнія обѣихъ составныхъ частей. Если смѣшать ихъ при температурѣ, которая ниже точки кипѣ-

нія составныхъ частей, но выше указаннаго минимума, то этотъ растворъ превратится въ паръ, и притомъ сполна, если поддерживать постоянную температуру. На черт. 12 всѣ растворы, расположенные между  $a$  и  $b$ , находятся въ газообразномъ состояніи при температурѣ, опредѣляемой линіей  $tt$ , а составныя части при той же температурѣ представляютъ собой жидкости. Измѣняя эту температуру, можно и расширять, и суживать область такихъ растворовъ; границами ея являются, съ одной стороны, точка кипѣнія ниже кипящей составной части  $n$ , съ другой стороны, температура кипѣнія особеннаго раствора.

**Пары отчасти растворяющихся жидкостей.** Для изученія законовъ равновѣсія въ томъ случаѣ, когда двѣ жидкости не растворяются во всѣхъ пропорціяхъ, но образуютъ въ присутствіи другъ друга двѣ жидкихъ фазы или два взаимно насыщенныхъ раствора, мы рассмотримъ сперва предѣльный случай, когда двѣ чистыя жидкости вообще не растворяютъ одна другую. Строго разсуждая, вѣроятно, такого случая нѣтъ; однако, нѣкоторые дѣйствительные случаи въ достаточной мѣрѣ близки къ такому идеальному, такъ что можно изучить его отношеніе.



Черт. 12.

Если двѣ жидкости совершенно не растворяютъ одна другую, то онѣ и не оказываютъ другъ на друга никакого вліянія, и потому упругость ихъ пара не испытываетъ никакого измѣненія. Поэтому, если помѣстить двѣ такія жидкости въ пустое пространство, то каждая изъ нихъ будетъ находиться въ равновѣсіи съ своимъ паромъ, какъ будто бы другой жидкости совершенно не было. Другими словами, каждая жидкость сохраняетъ въ неизмѣнномъ состояніи свою упругость пара, а общая упругость пара смѣси изъ двухъ жидкостей равняется суммѣ отдѣльныхъ упругостей пара.

Но такъ какъ фактически нужно признать всѣ жидкости взаимно растворимыми, то приходится отвѣтить на вопросъ: какое отклоненіе отъ этого предѣльнаго случая вытекаетъ благодаря наступленію растворимости? Отвѣтъ говоритъ, что *дѣйствительная упругость пара оказывается всегда меньше, чѣмъ сумма упругостей пара двухъ отдѣльныхъ жидкостей.* Вслѣдствіе

образованія раствора парціальная упругость каждой участвующей жидкости всегда и безъ исключенія уменьшается. Если одна изъ составныхъ частей раствора отличается очень малою летучестью, такъ что ея упругость пара практически неизмѣрима, то вълѣдствіе растворенія обнаруживается только уменьшеніе упругости пара второй жидкости, и потому упругость пара раствора будетъ *меньше* упругости пара чистой летучей составной части. Если, съ другой стороны, и вторая составная часть также имѣетъ измѣримую упругость пара, то полная упругость пара для раствора можетъ быть какъ больше, такъ и меньше упругости пара болѣе летучей составной части. Это зависитъ, съ одной стороны, отъ того вліянія, которое оказываетъ менѣе летучая составная часть на упругость пара болѣе летучей, а, съ другой стороны, отъ разности между упругостями пара обѣихъ составныхъ частей. Чѣмъ больше послѣдняя, тѣмъ легче можетъ наступить только что указанный случай, когда *уменьшеніе* упругости пара вълѣдствіе растворенія оказывается больше собственной упругости пара раствореннаго вещества, и когда такимъ образомъ полная упругость пара раствора становится также меньше упругости пара болѣе летучей составной части.

Обратно этому, разумѣется, ведутъ себя точки кипѣнія. Если обѣ жидкости совершенно не растворяютъ другъ друга, то точка кипѣнія смѣси будетъ лежать ниже точки кипѣнія болѣе летучей составной части, потому что кипѣніе уже наступаетъ, если сумма двухъ парціальныхъ давленій становится равной атмосферному давленію. Если же жидкости растворяютъ одна другую, то точка кипѣнія ниже кипящей части отъ прибавленія можетъ какъ понижаться, такъ и повышаться. Пониженіе происходитъ отъ жидкостей съ точкой кипѣнія, лежащей близко къ первой, а повышение—отъ жидкостей съ высокой точкой кипѣнія.

Эти разсужденія находятъ непосредственное примѣненіе къ тому случаю, когда двѣ жидкости только отчасти растворяютъ другъ друга.

Прежде всего не придется говорить ничего новаго объ отношеніяхъ въ однофазныхъ областяхъ. Перемѣнному составу такихъ насыщенныхъ растворовъ соотвѣтствуютъ переменныя точки кипѣнія, а соотвѣтствующая двойная линія можетъ быть какъ восходящей, такъ и нисходящей.

Переходя въ область неполнаго растворенія, въ которой образуются двѣ взаимно насыщенные жидкія фазы съ составомъ, независящимъ отъ количественныхъ отношеній между составными частями, мы должны заключить, что точка кипѣнія такой смѣси

изъ двухъ паръ жидкостей должна быть постоянной. Въ самомъ дѣлѣ, двѣ жидкія фазы возникаютъ при всякомъ количественномъ отношеніи въ этихъ предѣлахъ всегда въ одинаковомъ составѣ, но въ различномъ отношеніи. Такъ какъ количества не оказываютъ никакого вліянія на упругость пара или точку кипѣнія, то повсюду дѣло только въ кипѣніи однихъ и тѣхъ же фазъ, т.-е. въ области насыщенныхъ растворовъ точка кипѣнія и упругость пара не зависятъ отъ количественныхъ отношеній между составными частями.

Къ тому же самому результату приходятъ и путемъ приложенія закона фазъ. Въ указанной области мы имѣемъ двѣ жидкости вмѣстѣ съ паромъ, значить, три фазы. Такъ какъ въ данномъ случаѣ сумма фазъ и степеней измѣнчивости равняется четыремъ, то въ распоряженіи имѣется еще одна степень измѣнчивости, т.-е. если мы выберемъ температуру, то все состояніе определено и не можетъ измѣниться отъ измѣненія количественныхъ отношеній, или иначе: давленіе является независимымъ отъ количественныхъ отношеній. Въ равной степени независима отъ нихъ и температура, если мы употребляемъ неиспользованную свободу измѣнчивости для выбора давленія. Слѣдовательно, если мы начертимъ, какъ раньше явлю точку кипѣнія по отношенію ко всевозможнымъ пропорціямъ между составными частями, то она пройдетъ надъ *средней областью*, въ которой двѣ жидкія фазы находятся въ состояніи сосуществованія, въ видѣ *горизонтальной прямой*, потому что здѣсь для всякаго отношенія между двумя составными частями оказывается одна и та же точка кипѣнія.

Называя *предѣльными растворами* оба насыщенные жидкіе растворы, которые, какъ двѣ фазы, могутъ въ средней области находиться въ состояніи сосуществованія во всѣхъ отношеніяхъ, можно притти къ дальнѣйшему заключенію, что упругости пара и точки кипѣнія предѣльныхъ растворовъ сами по себѣ также должны быть равными, если даже второй фазы и нѣтъ въ наличности. Потому что равенство существуетъ, если даже имѣется только одна изъ жидкихъ фазъ въ присутствіи сколько угодно малаго количества другой. Отсюда возможность, въ какой угодно степени приближаться какъ съ той, такъ и съ другой стороны къ состоянію, при которомъ въ наличности имѣется только одна изъ жидкостей, нисколько не измѣняя тѣмъ самымъ существующую упругость пара; слѣдовательно, и въ моментъ исчезновенія той или другой жидкости по закону непрерывности должна существовать та же самая упругость пара.

Тот же самое заключение можно вывести другимъ путемъ, опираясь на общее положеніе, по которому *то, что находится въ равновѣсіи въ одномъ положеніи, оказывается въ равновѣсіи и во всякихъ другихъ положеніяхъ.*

Уже раньше на основаніи этого положенія оказывалось необходимымъ, чтобы упругости пара льда и воды въ случаѣ равновѣсія были равны, потому что въ противномъ случаѣ одна фаза должна была бы расти на счетъ другой, а это находилось бы въ противорѣчіи съ допущеніемъ равновѣсія. Аналогичнымъ образомъ и здѣсь надо сдѣлать заключеніе, что, если только двѣ жидкости при непосредственномъ соприкосновеніи не измѣняютъ другъ друга, то онѣ не могутъ этого дѣлать и въ случаѣ какойнибудь посредствующей среды. Представимъ себѣ, что оба предѣльные раствора находятся рядомъ въ двухъ сосудахъ въ какомънибудь пустомъ пространствѣ, которое, насколько оно не занято жидкостями, все наполняется ихъ парами. Если бы упругость пара одного предѣльнаго раствора оказалась больше, чѣмъ у другого, то должна была бы происходить дестилляція по направленію отъ перваго ко второму, т.-е. система не была бы въ равновѣсіи.

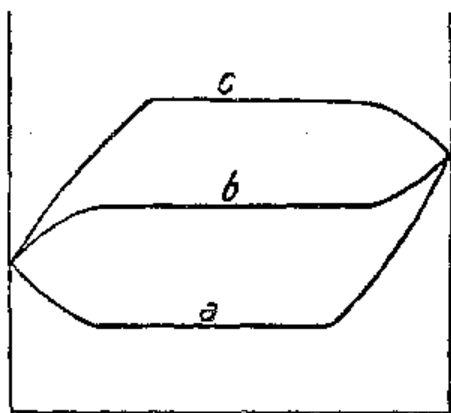
Тѣмъ же самымъ путемъ можно было бы вывести не только заключеніе, что полная упругость пара и съ той и съ другой стороны одинакова, но также и то, что *парціальныя упругости* обѣихъ составныхъ частей должны быть равны. Дѣйствительно, въ случаѣ ихъ неравенства, въ результатъ опять получилась бы дестилляція, но только при данныхъ условіяхъ она должна сдѣлаться *обоюдной*. Въ одной жидкости упругость пара была бы больше у *A*, а въ другой — у *B*, потому что сумма обѣихъ должна быть равной. Значитъ, одна жидкость *A* стала бы перегоняться по направленію къ другой, въ то время какъ другая *B* дестиллировалась бы по направленію къ первой. Такимъ образомъ, обѣ жидкости взаимно измѣнились бы, а это опять противорѣчитъ сдѣланному предположенію о равновѣсіи.

**Возможные случаи.** Линія упругости пара и линія кипѣнія, которыя принадлежатъ областямъ между предѣльнымъ растворомъ и чистой составной частью, будутъ, слѣдовательно, нормально направляться отъ одинаковой съ обѣихъ сторонъ величины предѣльныхъ растворовъ къ величинамъ чистыхъ составныхъ частей. Здѣсь а priori можно представить себѣ три случая, которые изображаются на черт. 13 линіями *a*, *b* и *c*. Возможно доказать, что могутъ встрѣчаться только формы *a* и *b*, между тѣмъ какъ *c* приводитъ къ противорѣчіямъ.

Разсмотримъ на черт. 13 прежде всего форму *a*, представляющую линіи кипѣнія. Изъ предыдущихъ разсужденій мы знаемъ, что паръ имѣеть составъ, который отличается отъ жидкости въ смыслѣ пониженія линіи кипѣнія. Значить, составъ пара, получающагося изъ лѣваго предѣльнаго раствора будетъ лежать вправо отъ этой точки, а составъ пара изъ праваго предѣльнаго раствора влѣво отъ состава послѣдняго. Такъ какъ оба пара, какъ это сейчасъ было показано, имѣють одинаковый составъ, то составъ пара долженъ быть представленъ какой нибудь одной точкой, лежащей *между* обоими предѣльными растворами.

Если дистиллировать одинъ изъ предѣльныхъ растворовъ, то дистиллятъ будетъ распадаться на двѣ части, состоящія изъ двухъ предѣльныхъ растворовъ. То же самое, разумѣется, происходитъ и въ томъ случаѣ, если дистиллировать какую угодно смѣсь изъ двухъ предѣльныхъ растворовъ, потому что тогда паръ имѣеть тотъ же самый составъ, какъ и въ предыдущемъ случаѣ.

Если съ такой же точки зрѣнія разобрать случай *b*, то оказывается, что паръ праваго предѣльнаго раствора долженъ имѣть составъ, выражающійся точкой, которая лежитъ влѣво отъ него. Но для лѣваго предѣльнаго раствора въ противоположность предыдущему случаю составъ пара долженъ быть помѣщенъ также

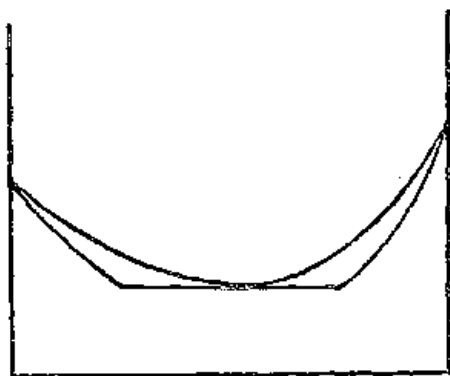


Черт. 13.

влѣво отъ этого предѣльнаго раствора, потому что и тамъ точки кипѣнія понижаются по направленію влѣво, а составъ пара отличается отъ состава жидкости всегда въ сторону *паденія* упругостей пара. Отсюда нужно будетъ сдѣлать заключеніе, что въ этомъ случаѣ паръ составленъ очень односторонне, а именно, его отношеніе къ обѣимъ составнымъ частямъ, будетъ выражаться точкой, расположенной далеко влѣво. Слѣдовательно, этотъ составъ лежитъ внѣ обоихъ предѣльныхъ растворовъ, въ той области, въ которой обѣ жидкости даютъ какой нибудь общій растворъ, и притомъ въ области на сторонѣ болѣе летучей жидкости. Поэтому при дистиллированіи того или другого предѣльнаго раствора получаютъ дистиллятъ, не распадающійся на два слоя, какъ въ предыдущемъ случаѣ, но однородный съ рѣшительнымъ преобладаніемъ болѣе летучей составной части. Наконецъ, въ случаѣ *c* на

черт. 13 тѣ же самыя разсужденія для лѣваго предѣльнаго раствора требуютъ такого дистиллята, составъ котораго лежитъ еще лѣвѣе состава этого предѣльнаго раствора, въ то время какъ правый предѣльный растворъ требуетъ дистиллята, составъ котораго лежитъ вправо отъ его предѣльнаго раствора. Два эти требованія несовмѣстимы, и потому такого рода система невозможна. Фактически до сихъ поръ наблюдались только два случая *a* и *b*.

**Двойныя линіи.** Если вмѣсто простыхъ линій кипѣнія, относящихся къ составу жидкой фазы, начертить двойныя (стр. 122), которыя кромѣ того относятся также и къ составу парообразной фазы, то всѣ эти разсужденія получаютъ новое дополненіе и подтвержденіе. Какъ вообще уже было показано, относящаяся къ пару линія всегда должна лежать надъ линіей жидкости; такимъ образомъ, на черт. 14 мы имѣемъ сначала случай *a*, въ кото-



Черт. 14.

ромъ прибавлена линія пара. Какъ это и требуется, она лежитъ надъ линіей жидкости. Прежде всего, на всемъ протяженіи она должна быть кривой; дѣйствительно, такъ какъ пары растворимы во всѣхъ пропорціяхъ, то здѣсь не можетъ быть горизонтальныхъ отрѣзковъ, которые при жидкостяхъ появляются вслѣдствіе возникновенія двухъ жидкихъ фазъ. Далѣе, линія пара должна соприкасаться съ горизонтальнымъ отрѣзкомъ линіи жидкости между обоими предѣльными растворами. Причина та, что оба предѣльные раствора выделяютъ паръ одного и того же состава, который можетъ сжиматься, давая какую нибудь опредѣленную смѣсь обѣихъ жидкихъ фазъ. Эта же смѣсь, наоборотъ, при кипѣніи отдѣляетъ паръ, который имѣетъ одинаковый составъ, благодаря чему смѣсь можетъ быть сплошн превращена въ паръ безъ измѣненія точки кипѣнія. Въ этомъ отношеніи смѣсь ведетъ себя, какъ чистое вещество, имѣетъ опредѣленную *точку кипѣнія*, но не *область* кипѣнія, какъ это бываетъ у растворовъ. Поэтому, линія паровъ въ этомъ мѣстѣ должна имѣть общую точку съ горизонтальнымъ отрѣзкомъ жидкостей, т.-е. касаться послѣдняго.

Подобно тому, какъ въ ранѣе (стр. 126 и стр. 128) рассмотрѣнныхъ случаяхъ мы нашли особенный *растворъ*, такъ и въ данномъ случаѣ мы находимъ *особенную смѣсь* двухъ жидкихъ фазъ, которая при испареніи относится, какъ чистое вещество. Такъ

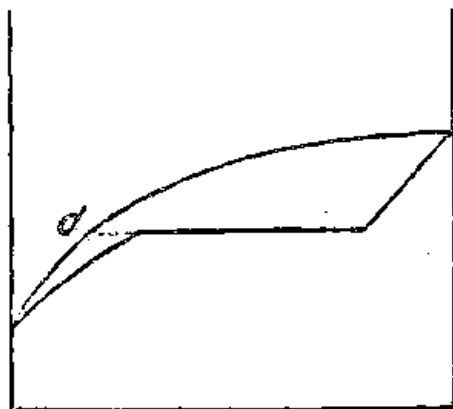


какъ особенность этого дестиллята, какъ смѣси, прямо очевидна, то не представляется никакого затрудненія отличить отъ чистаго вещества такую особенную смѣсь, несмотря на постоянство ея точки кипѣнія. Однако позднѣе, при твердыхъ тѣлахъ, мы встрѣтимся съ аналогичнымъ случаемъ, когда сдѣлать такое отличие совсѣмъ не такъ уже легко, и тамъ намъ сильно помогутъ высказанныя здѣсь соображенія.

И для этого случая особенной смѣси остается въ силѣ вообще зависимость ея состава отъ температуры (стр. 127). Это даетъ дальнѣйшее средство отличить такой случай отъ чистаго вещества.

Въ случаѣ *b*, на черт. 15, не появляется особенная смѣсь, потому что составъ пара лежитъ внѣ области, заключенной между обоими предѣльными растворами, а дестиллятъ представляетъ не смѣсь, но перенасыщенный растворъ. Однако этотъ растворъ имѣетъ постоянный составъ, пока объѣмъ жидкой фазы находится рядомъ другъ съ другомъ. Такъ какъ этотъ составъ расположенъ внѣ упомянутой области, то вообще не существуетъ смѣси, которая могла бы дестиллировать безъ измѣненія точки кипѣнія (это была бы, именно, особенная смѣсь), но такъ какъ черезъ паръ удаляется почти исключительно болѣе низко кипящая составная часть, то послѣ нѣкоторой дестилляціи въ остаткѣ получается предѣльный растворъ, болѣе богатый выше кипящей составной частью; при дальнѣйшей дестилляціи составъ этого раствора при повышеніи точки кипѣнія все болѣе и болѣе перемѣщается въ сторону менѣе летучей составной части.

Если къ линіи *b* (черт. 13) прибавить линію, лежащую надъ ней и соответствующую пару (черт. 15), то составъ дестиллята опредѣляется посредствомъ пересѣченія *a* линіи пара съ продолженіемъ горизонтальнаго отрѣзка линіи жидкости. Какъ видно и по чертежу, этотъ составъ необходимо долженъ лежать всегда значительно къ одной сторонѣ.



Черт. 15.

## С. Растворы съ твердой фазой.

**Равновѣсіе съ твердыми веществами.** Такъ какъ на свойства раствора не оказываетъ вліянія форма состоянія, въ которой до растворенія находились его составныя части, то какихъ нибудь особенностей въ отношеніяхъ надо ожидать не для растворовъ, а только для *смѣсей*, въ которыхъ присутствуютъ твердыя фазы. По поводу этого вообще можно сказать слѣдующее.

Равновѣсія съ твердыми фазами проще, чѣмъ съ жидкими фазами, потому что твердыя вещества обыкновенно не образуютъ твердыхъ *растворовъ*; напротивъ того, въ большинствѣ случаевъ они являются и продолжаютъ оставаться *чистыми веществами*. Вслѣдствіе этого, при такого рода равновѣсіяхъ только одна фаза имѣетъ переменныя свойства раствора, тогда какъ другая фаза имѣетъ постоянный составъ и соотвѣтственно этому постоянныя свойства. Это прежде всего касается жидкой фазы; но и въ газообразной фазѣ сказываются упрощенныя условія, такъ какъ твердыя вещества въ большинствѣ случаевъ не имѣютъ сколько нибудь измѣримой упругости пара. Поэтому, парообразная фаза у такого рода растворовъ состоитъ большей частью изъ какой нибудь одной только составной части и, значить, подчиняется болѣе простымъ законамъ, чѣмъ тогда, когда приходилось считать ее растворомъ. Другими словами, можно будетъ ожидать особенно простыхъ явленій *насыщенія*.

Если къ жидкости прибавить какого нибудь твердаго вещества, то вообще оно растворяется, т. е. образуется жидкій растворъ. Его свойства тѣмъ ближе къ свойствамъ жидкаго вещества или растворителя, чѣмъ меньше было прибавлено твердаго вещества, и, какъ вообще при растворахъ, въ извѣстныхъ предѣлахъ можно получить въ зависимости отъ состава всевозможныя градаціи свойствъ. Въ этомъ отношеніи рассматриваемые растворы совершенно не отличаются отъ всѣхъ другихъ.

Если же, увеличивая количество твердаго вещества въ растворѣ, перейти опредѣленный предѣлъ, то оно перестанетъ растворяться, т. е. будетъ оставаться безъ измѣненія въ присутствіи раствора. Согласно общепринятой номенклатурѣ такой растворъ, на ряду съ которымъ существуетъ твердая фаза, называется *насыщеннымъ*, и притомъ насыщеннымъ относительно даннаго твердаго вещества. Теперь уже растворъ имѣетъ вполне опредѣленный составъ и свойства, и дальнѣйшее увеличеніе твердой фазы ничего не измѣняетъ въ немъ, согласно съ общимъ поня-

тіемъ о равновѣсіи нѣсколькихъ фазъ, независимо отъ абсолютныхъ и относительныхъ количествъ этихъ фазъ.

При какомъ количественномъ отношеніи между жидкостью и твердымъ веществомъ наступаетъ такое равновѣсіе насыщениа, это зависитъ главнымъ образомъ отъ природы обоихъ веществъ. Есть много случаевъ, когда растворимость до такой степени ничтожна, т. е. когда для достиженія равновѣсія требуются столь незначительныя количества твердаго вещества въ растворѣ, что можетъ даже возникать сомнѣніе, имѣетъ ли мѣсто вообще процессъ растворенія. Между тѣмъ въ самое послѣднее время усовершенствованіе вспомогательныхъ средствъ для открытія малыхъ количествъ растворенныхъ веществъ (напр., съ помощью электропроводности) показало, что многія вещества, до сихъ поръ считавшіяся нерастворимыми, фактически позволяютъ обнаруживать вполне опредѣленную, хотя и ничтожную растворимость, такъ что есть основаніе допустить, что нѣкоторая ничтожная, но конечная растворимость имѣетъ мѣсто и во *всѣхъ тѣхъ случаяхъ*, въ которыхъ невозможно доказать ее экспериментально.

Итакъ, въ состояніи насыщениа жидкій растворъ характеризуется вполне опредѣленнымъ отношеніемъ между первоначальной жидкостью (которую въ данномъ случаѣ можно безъ всякаго колебанія назвать растворителемъ, хотя въ процессъ полученія раствора въ составныя части одинаково принимаютъ участіе) и раствореннымъ твердымъ веществомъ. Обыкновенно это отношеніе, *отношеніе насыщениа*, выражается процентнымъ числомъ, показывающимъ, сколько вѣсовыхъ частей твердаго вещества содержится въ 100 вѣсовыхъ частяхъ раствора. Но иногда состояніе насыщениа указывается также вѣсовымъ количествомъ твердаго вещества, которое поглощается 100 частями растворителя. Такъ какъ первый способъ вычисленія вѣлесообразнѣе, то мы примѣняемъ исключительно только его.

**Вліяніе давленія и температуры.** Состоянію насыщениа принадлежатъ двѣ свободы измѣнчивости. Дѣйствительно, такъ какъ сумма фазъ и свободъ измѣнчивости при двухъ составныхъ частяхъ равняется четыремъ, то при наличности двухъ фазъ въ распоряженіи остаются двѣ свободы измѣнчивости. Слѣдовательно, нужно ожидать, что отношеніе насыщениа измѣняется въ зависимости отъ температуры и давленія.

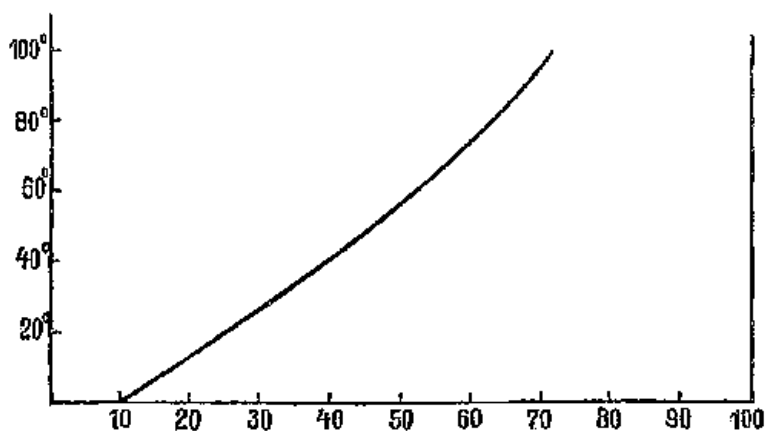
Что касается вліянія *давленія*, то прежде всего надо замѣтить, что измѣненіе объема при образованіи раствора изъ жидкости и твердаго вещества обыкновенно бываетъ очень незначительнымъ. Большею частью происходитъ уменьшеніе объема, но

въ нѣкоторыхъ случаяхъ обнаруживается также и увеличеніе его. Соответственно этому, увеличеніе давленія при постоянной температурѣ въ первомъ случаѣ будетъ производить увеличеніе, а во второмъ—уменьшеніе растворимости. Однако вліяніе давленія до такой степени ничтожно, что его только съ трудомъ можно доказать, а практическое значеніе его исчерпывается доказательствомъ того, что, дѣйствительно, оно существуетъ въ предусматриваемой теоріей формѣ. Что касается вліянія *температуры* при постоянномъ давленіи, то приходится разсуждать одинаковымъ образомъ. Фактически раствореніе твердыхъ тѣлъ въ жидкостяхъ, въ зависимости отъ ихъ природы, происходитъ какъ съ *поглощеніемъ*, такъ и съ *выдѣленіемъ* теплоты, т. е. или съ увеличеніемъ, или съ уменьшеніемъ энтропіи, а соответственно съ этимъ измѣняется также и вліяніе температуры на равновѣсіе. *Такія вещества, которыя при раствореніи поглощаютъ теплоту* (что выражается пониженіемъ температуры въ моментъ растворенія), съ *повышеніемъ температуры увеличиваютъ свою растворимость, а всѣ остальные уменьшаютъ ее*. Оба положенія были обнаружены и доказаны на множествѣ примѣровъ.

При этомъ надо указать еще на одно особенное обстоятельство, нѣсколько усложняющее отношенія сравнительно съ тѣмъ, какъ они только что были изложены. Именно, количество тепла, которое обнаруживается при раствореніи, зависитъ также и отъ концентрации. Если, на примѣръ, въ данномъ количествѣ воды растворять послѣдовательно одинаковыя количества селитры, то при раствореніи въ чистой водѣ первой порціи соли поглощается больше тепла, чѣмъ при раствореніи второй, а третья порція при раствореніи потребляетъ еще меньше теплоты. Но это положеніе, на которое опирается только что указанное правило, относится къ *равновѣсію* и ихъ перемѣщенію. Слѣдовательно, для сужденія о направленіи, въ которомъ перемѣщается равновѣсіе подъ вліяніемъ температуры, важно отвѣтить на вопросъ, какое количество тепла поглощается или выдѣляется *въ процессъ этого перемѣщенія*. Поэтому, изъ различныхъ величинъ теплоты растворенія, измѣняющихся въ зависимости отъ концентраціи, надо выбрать такую, которая отвѣчаетъ данной концентрации насыщенія. Другими словами, надо опредѣлить, какое тепловое дѣйствіе происходитъ, когда насыщенный растворъ поглощаетъ соль или теряетъ ее. Хотя на первый взглядъ эта задача кажется неразрѣшимой, однако существуютъ различные способы разрѣшить ее съ достаточной степенью приближенія и, только принимая во вниманіе эти условія, можно доказать полное согласіе между теоріей и наблюденіемъ.

Чтобы получить общее представление о влиянии температуры на растворимость, мы воспользуемся тѣмъ же самымъ нагляднымъ изображеніемъ, какимъ на стр. 118 мы уже пользовались для растворовъ изъ жидкостей. Здѣсь чертежъ проще постольку, поскольку для каждой температуры вводится только одна концентрація, а не двѣ, какъ это было въ прежнемъ случаѣ. Въ самомъ дѣлѣ, твердая фаза, какъ уже было подчеркнуто, не поглощаетъ сколько нибудь измѣримыхъ количествъ жидкости, следовательно, и не обнаруживаетъ переменныхъ концентрацій, и потому приходится наносить только концентрацію жидкаго раствора.

Въ большинствѣ случаевъ такого рода изображенія растворимости имѣютъ видъ довольно прямыхъ линий; черт. 16, напри-



Черт. 16.

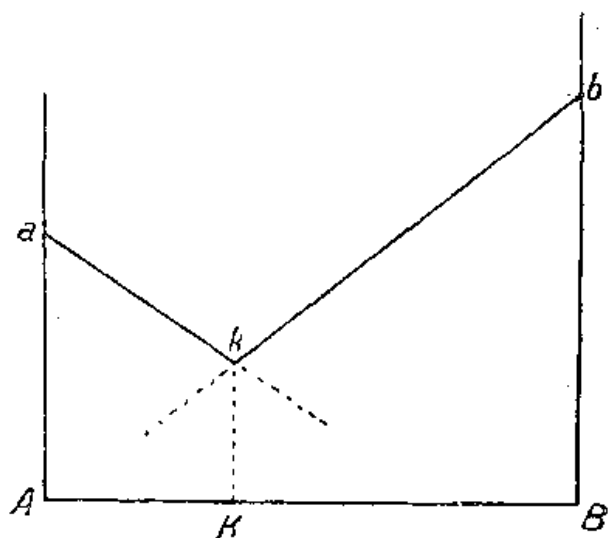
мѣръ, представляетъ линію растворимости селитры въ водѣ. Эти линіи направляются также всегда непрерывно до тѣхъ поръ, пока свойства твердой фазы не испытываетъ никакихъ измѣненій.

**Жидкіе растворы изъ твердыхъ веществъ.** Водный растворъ соли замерзаетъ при температурѣ болѣе низкой, чѣмъ чистая вода. Поэтому, если ледъ при  $0^{\circ}$  смѣшать съ солью, то оба эти твердые вещества превращаются другъ друга въ жидкое состояніе, и получается жидкій растворъ ихъ, растворъ соли и воды.

Это явленіе имѣетъ общій характеръ; за весьма небольшими исключеніями (причина которыхъ—образованіе твердыхъ растворовъ) точка плавленія твердаго вещества понижается, если она оказывается въ соприкосновеніи не съ своимъ собственнымъ чистымъ веществомъ въ расплавленномъ состояніи, а съ какимъ нибудь жидкимъ растворомъ, въ которомъ оно образуетъ или можетъ образовать составную часть. Это пониженіе точки плавленія, которая въ данномъ случаѣ представляетъ не равновѣсіе

съ чистой жидкостью, но съ растворомъ, оказывается тѣмъ больше, чѣмъ больше въ этомъ растворѣ содержится посторонняго вещества, и оно продолжалось бы безконечно, если бы не встрѣчало противодѣйствія въ соответствующемъ отношеніи другого твердаго вещества къ его растворамъ.

Положимъ, на черт. 17 *a*—температура плавленія чистаго вещества *A*, примемъ, какъ обыкновенно, температура откладывается вверхъ, а составъ въ горизонтальномъ направленіи. Тогда точка плавленія для растворовъ изъ *A* и *B*, по составу лежащихъ между *A* и *B*, будетъ находиться тѣмъ ниже, чѣмъ больше ихъ составъ удаляется отъ точки *A*. Опытъ показалъ, что такое пониженіе точки плавленія приблизительно пропорціонально кон-



Черт. 17.

центраціи раствора относительно *B*; вследствие этого линія *ak* направляется почти прямо.

Для второго вещества *B* должны быть выставлены совершенно тѣ же самые соображенія; его точка плавленія будетъ лежать въ какой нибудь точкѣ *b* на линіи *Bb*, причемъ, смотря по обстоятельствамъ, выше или ниже точки *a*. Для точекъ плавленія *B* въ соприкосновеніи его съ рас-

творами, содержащими вещество *A* и *B*, точно также найдемъ направленную внизъ линію *bk*. При продолженіи обѣихъ линій онѣ должны наконецъ пересѣкаться; положимъ, это будетъ точка *k*. Изслѣдуемъ значеніе этой точки *k*.

Линія *ak* представляетъ собой равновѣсія твердаго вещества *A* съ жидкими растворами, состоящими изъ *A* и *B*. Линія *bk* представляетъ равновѣсія твердаго вещества *B* съ жидкими растворами, состоящими изъ *B* и *A*, т. е. съ однородными растворами, но только такими, въ которыхъ преобладаетъ *B*, тогда какъ въ предыдущемъ случаѣ въ избыткѣ находилось *A*.

Точка *k* лежитъ на обѣихъ линіяхъ; слѣдовательно, она характеризуетъ температуру и составъ, при которыхъ какъ твердое вещество *A*, такъ и твердое вещество *B* находится въ равновѣсіи съ растворомъ совершенно опредѣленнаго состава. Въ этой

точкѣ присутствуютъ одновременно три фазы: двѣ твердыя и одна жидкая; значитъ, имѣется еще неиспользованной одна свобода измѣнчивости, обуславливающая возможность произвольнаго выбора давленія или температуры; но такъ какъ при образованіи жидкаго раствора изъ твердыхъ веществъ  $A$  и  $B$  въ общемъ происходитъ только весьма незначительное измѣненіе объема, то и измѣненіе упомянутой точки равновѣсія подѣ вліяніемъ давленія является лишь очень ничтожнымъ, настолько ничтожнымъ, что съ трудомъ можно вообще обнаружить его. Слѣдовательно, мы можемъ пока не обращать вниманія на эту измѣнчивость, какъ величину, не имѣющую значенія, и приходимъ къ заключенію, что существуютъ опредѣленные, только отъ природы обоехъ твердыхъ веществъ  $A$  и  $B$  зависящіе, температура и составъ, при которыхъ растворъ изъ обоехъ веществъ можетъ существовать въ равновѣсіи со своими составными частями, находящимися въ твердомъ состояніи. Одновременно оказывается, что эта температура является *самой низкой*, при которой каждое изъ двухъ веществъ можетъ находиться въ постоянномъ равновѣсіи съ растворомъ изъ нихъ обоехъ; конечно, возможность равновѣсій ниже этой температуры не вполне исключается, потому что при отсутствіи, напримѣръ, твердаго вещества  $B$ , линія  $ak$  можно наблюдать и за точкой  $k$ , въ видѣ пунктирнаго продолженія ея на чертежѣ; удлинненіе  $bk$  происходитъ въ силу тѣхъ же самыхъ соображеній. Однако эти состоянія не прочны; сначала они метастабильны, а при дальнѣйшемъ продолженіи линія дѣлается лабильными. Если же мы ограничиваемся состояніями вполне прочными, то самой низкой температурой равновѣсія твердыхъ и жидкихъ формъ  $A$  и  $B$ , дѣйствительно, будетъ точка  $k$ .

**Эвтектическая точка.** Поэтому, если заставить затвердѣвать растворъ состава  $k$ , внося въ него слѣды обоехъ твердыхъ веществъ, такъ что сейчасъ же образуется какъ одно твердое вещество  $A$ , такъ и другое  $B$ , то температура не можетъ упасть ниже  $k$ , какое бы количество раствора ни затвердѣвало, потому что  $k$  является самой низкой температурой, при которой оба вещества въ твердомъ состояніи могутъ существовать вмѣстѣ съ растворомъ. Точно также температура не можетъ повышаться, потому что въ слѣдствіе выдѣленія твердаго компонента растворъ можетъ всегда только понижать свою температуру, такъ что, въ случаѣ произвольнаго при данныхъ условіяхъ повышенія температуры, равновѣсіе сдѣлалось бы невозможнымъ. Такимъ образомъ, остается только одно, чтобы температура сохранялась *постоянной*. Но это въ свою очередь предполагаетъ постоянство

въ составъ раствора, несмотря на выдѣленіе твердыхъ веществъ. Для того, чтобы это сдѣлалось возможнымъ, оба твердые вещества при данныхъ условіяхъ должны выдѣляться въ видѣ смѣси, которая имѣетъ тотъ же самый составъ, что и растворъ, съ которымъ эти вещества находятся въ равновѣсіи. Слѣдовательно, такая твердая смѣсь по отношенію къ расплавленному ея состоянію ведетъ себя, какъ чистое вещество; точно также, какъ она образуется изъ своего раствора при постоянной температурѣ; она удерживаетъ ту же самую постоянную температуру, если ее расплавлять.

Растворъ, имѣющій такой составъ  $K$ , что онъ затвердѣваетъ, выдѣляя постоянную твердую смѣсь  $A$  и  $B$  при постоянной температурѣ, называется *эвтектическимъ растворомъ*, а твердая смѣсь—*эвтектической смѣсью*.

Температура  $k$  называется *эвтектической температурой*, а точка  $k$ , характеризующаяся составомъ и температурой, называется *эвтектической точкой*. Эвтектическій растворъ относительно эвтектической смѣси проявляетъ свойства чистаго вещества, потому что не обнаруживаетъ характерной для растворовъ изменчивости въ температурѣ затвердѣванія.

Если довести до состоянія затвердѣванія какой-нибудь растворъ, но только не эвтектическаго состава,  $A$ , напримѣръ, съ избыткомъ вещества  $A$ , то вещество  $A$  будетъ выдѣляться въ твердой формѣ. Вслѣдствіе этого оставшійся жидкій растворъ дѣлается богаче веществомъ  $B$ , а его точка затвердѣванія должна понижаться. То же самое происходитъ и при дальнѣйшемъ отнятіи теплоты; точка затвердѣванія дѣлается все ниже и ниже; если избѣжать переохлажденія, то она понижается до тѣхъ поръ, пока не дойдетъ до эвтектической точки. То же самое имѣетъ силу и для растворовъ съ преобладаніемъ  $B$ ; только въ этомъ случаѣ сначала выдѣляется въ чистомъ видѣ вещество  $B$ , а затѣмъ эвтектическая смѣсь.

Эти явленія вполне напоминаютъ свойства особенныхъ растворовъ съ максимумомъ или минимумомъ точки кипѣнія (стр. 126). Тамъ также существовалъ опредѣленный растворъ, паръ котораго имѣетъ тотъ же самый составъ, что и жидкость, и который вслѣдствіе этого обнаруживалъ свойства чистаго вещества. Различіе же выражается лишь въ томъ, что тамъ имѣютъ дѣло съ равновѣсіемъ двухъ *растворовъ* съ одинаковымъ составомъ, одного жидкаго и другого газообразнаго, здѣсь же, съ одной стороны, является жидкій *растворъ*, а съ другой—твердая *смѣсь*. Въ зависимости отъ этого здѣсь также легче установить и



различіе эвтектической смѣси сравнительно съ чистымъ веществомъ.

Дѣло въ томъ, что, если твердая фаза представляетъ собой смѣсь, то должно обнаружиться значеніе законовъ для смѣси относительно зависимости, существующей между свойствами составныхъ частей и свойствами смѣси (стр. 48). Пропзведенные въ этомъ направленіи опыты доказали, что эвтектическія смѣси относительно всѣхъ своихъ свойствъ оказываются вполнѣ нетипичными смѣсями; т.-е. ихъ свойства могутъ быть заранее вычислены съ помощью правила смѣшенія по свойствамъ составныхъ частей.

**Отношеніе къ обыкновенной линіи растворимости.** Если задать вопросъ, въ какой связи съ только что изложенными соотношеніями находится линія, изображенная на стр. 139 и представляющая зависимость растворимости твердаго вещества отъ температуры, то легко убѣдиться, что эта линія представляетъ отрѣзокъ одной изъ двухъ линій, соединяющихъ точки плавленія съ эвтектической точкой. Но въ наиболѣе изслѣдованныхъ водныхъ растворахъ солей точка плавленія (точка плавленія соли) такъ высока, что упругость пара раствора, состоящаго изъ большого количества соли и небольшого количества воды, лежитъ также очень высоко. Поэтому очень трудно получать и наблюдать такіе растворы, и знаютъ о нихъ очень мало.

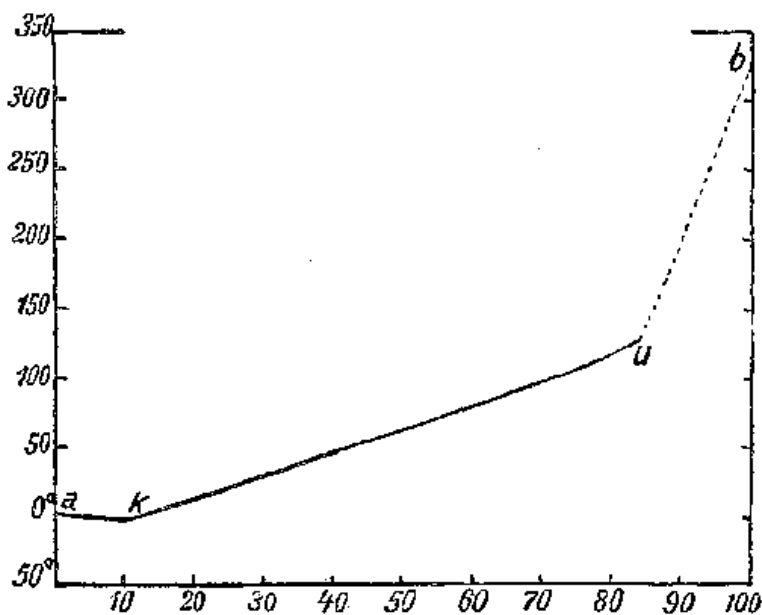
Съ другой стороны, растворимость соли при температурахъ ниже  $0^{\circ}$  часто бываетъ незначительной; кромѣ того, лишь рѣдко представляетъ практическій интересъ знаніе равновѣсія раствора со льдомъ. Такимъ образомъ, область, въ которой твердая вода (ледъ) находится въ равновѣсїи съ жидкимъ растворомъ, остается въ большинствѣ случаевъ почти неизвѣстной.

Если, напримѣръ, дополнить черт. 16 такимъ образомъ, чтобы всѣ равновѣсія между селитрой и водой получили наглядное выраженіе, то на рис. 18 <sup>1)</sup> отъ *a* до *b* будемъ имѣть составы растворовъ селитры, находящихся при соответствующихъ температурахъ въ равновѣсїи со льдомъ, другими словами, *точки замерзанія* растворовъ селитры. Положеніе эвтектической точки опредѣляется содержаніемъ 10,9 частей соли въ 100 частяхъ раствора и температурой въ  $-2,9^{\circ}$ . Состоянія равновѣсія между жидкимъ растворомъ и твердой солью располагаются отъ этой точки до точки плавленія соли, лежащей при  $331^{\circ}$ , именно, отъ *k* до *b*. Въ этой вѣтви какъ разъ и находится линія растворимости *ки* черт. 16; она сильно вытянута съ цѣлью сдѣлать ее

<sup>1)</sup> Для ясности чертежъ уменьшенъ въ масштабѣ по оси температуръ.

замѣтивъ. Область между  $u$  и  $b$  по вышеизложеннымъ причинамъ неизвѣстна <sup>1)</sup>).

**Растворимость при точкѣ плавленія.** Если какое-нибудь твердое вещество, находящееся въ равновѣсїи съ своимъ насыщеннымъ растворомъ, отъ соответствующаго повышенія температуры плавится подъ этимъ растворомъ, то растворимость его при этой температурѣ какъ въ твердомъ, такъ и въ жидкомъ состоянїи одинакова. Это опять-таки является необходимымъ слѣдствїемъ положенія, согласно которому все, что находится въ равновѣсїи



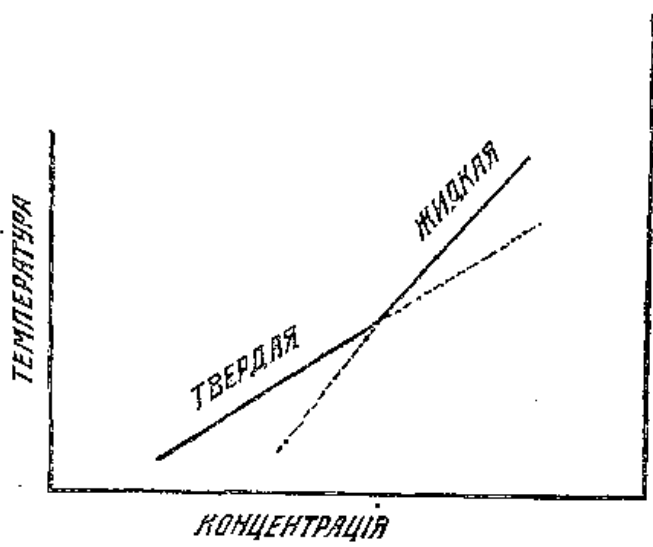
Черт. 18.

въ одномъ положенїи, должно находиться въ равновѣсїи и во всѣхъ положенїяхъ. Если твердая форма можетъ существовать рядомъ съ жидкой (въ этомъ состоитъ опредѣленіе точки плавленія), то необходимо, чтобы обѣ онѣ также могли существовать рядомъ съ насыщеннымъ растворомъ. Но это можетъ быть только въ томъ случаѣ, если растворимость обѣихъ формъ при этой температурѣ одинакова. Дѣйствительно, если бы она была различной, то можно было бы выставить совершенно аналогичныя соображенія, какія были приведены относительно упругости пара (стр. 79), и съ помощью ихъ доказать невозможность совмѣстнаго существованія обѣихъ формъ.

<sup>1)</sup> Конечная точка  $b$  лежитъ не на прямолинейномъ продолженїи известной линїи растворимости. Дѣло, по крайней мѣрѣ, отчасти въ томъ, что селитра при 129,5° подвергается аллотропическому превращенію, такъ что новая форма, какъ сейчасъ будетъ изложено, обнаруживаетъ и новую линїю растворимости.

Такъ какъ крѣмъ того при плавленіи всегда поглощается теплота, то теплота растворенія жидкой формы должна отличаться отъ теплоты растворенія твердой формы на величину, равную теплотѣ плавленія. По закону сохранения энергій между двумя состояніями существуетъ одна и та же разность энергій, каковы бы путемъ первое состояніе ни переходило во второе. Представимъ себѣ теперь, что твердое тѣло растворено при точкѣ плавленія въ твердомъ состояніи, и пусть его теплота растворенія равняется  $s$ . Съ другой стороны, сначала расплавимъ тѣло, причемъ оно поглотитъ теплоту плавленія  $l$ , а затѣмъ растворимъ его, причемъ оно поглощаетъ теплоту растворенія  $f$ . Согласно съ только что приведеннымъ положеніемъ мы имѣемъ равенство  $s = l + f$ ; при этомъ количества теплоты, поглощенной системой, должны считаться положительными.

Но измѣненіе растворимости подъ вліяніемъ температуры зависитъ отъ теплоты растворенія; при этомъ измѣненіе растворимости и теплота растворенія оказываются одновременно положительными или отрицательными, т.-е. если при раствореніи теплота поглощается, то растворимость съ повышеніемъ температуры увеличивается. Значитъ, если теплота растворенія испытываетъ внезапное уменьшеніе, какъ это происходитъ при точкѣ плавленія, уменьшаясь на величину, равную теплотѣ плавленія, то возрастаніе растворимости подъ вліяніемъ температуры также должно испытывать внезапное уменьшеніе, т.-е. линія растворимости жидкости въ зависимости отъ температуры должна показывать менѣе значительное увеличеніе (соотвѣтственно болѣе сильное уменьшеніе), чѣмъ линія растворимости твердаго тѣла. Съ другой стороны, при точкѣ плавленія обѣ растворимости являются одинаковыми, слѣдовательно, при точкѣ плавленія линія растворимости жидкости должна примыкать къ линіи растворимости твердаго тѣла подъ некоторымъ угломъ, приближаясь къ оси температуръ, черт. 19.



Черт. 19.

Съ другой стороны, можно вообразить себѣ жидкость переохлажденной и поставить вопросъ относительно ея растворимости въ этомъ состояніи. Отвѣтъ вытекаетъ изъ того, что это состояніе является прямымъ продолженіемъ отъ состоянія жидкости выше точки плавленія къ состоянію ея ниже этой точки. Точка плавленія не представляетъ собой какой-либо особенной точки *жидкости*, но характеризуется равновѣсіемъ жидкой фазы съ твердой, слѣдовательно, одинаково зависитъ отъ *обѣихъ фазъ*. Отсюда слѣдуетъ, что линія растворимости переохлажденной жидкости должна быть расположена по отношенію къ линіи растворимости твердаго тѣла такимъ образомъ, чтобы она соответствовала большей растворимости переохлажденной жидкости сравнительно съ твердымъ тѣломъ. Наоборотъ, если бы было возможно безъ плавленія довести твердое тѣло до состоянія перегрѣванія, то его растворимость выше точки плавленія должна была бы быть больше, чѣмъ растворимость жидкости. Черт. 19 непосредственно показываетъ и то, и другое; состоянія за предѣлами равновѣсія здѣсь обозначены пунктиромъ.

Слѣдовательно, общій выводъ таковъ, что растворимость мѣтѣ устойчивой формы всегда больше растворимости формы, болѣе устойчивой. Мы могли бы получить этотъ выводъ непосредственно изъ разсужденій, вполнѣ аналогичныхъ изложеннымъ на стр. 79, только замѣнявши въ нихъ упругость пара растворимостью. Возможность различными путями приходить къ одному и тому же выводу только подтверждаетъ, что представленныя соображенія не заключаютъ въ себѣ ошибокъ. Черт. 19 въ свою очередь въ самомъ главномъ совпадаетъ съ черт. 3 на стр. 81, представляющимъ соотношенія между упругостями пара устойчивыхъ и неустойчивыхъ формъ.

Между тѣмъ въ нашихъ разсужденіяхъ ради простоты было сдѣлано допущеніе, на которое надо обратить особое вниманіе, главнымъ образомъ, потому что оно далеко не всегда вѣрно. Оно состоитъ въ томъ, что жидкая форма раствореннаго вещества должна существовать въ присутствіи раствора, нисколько не поглощая или не растворяя другого вещества, т. е. растворителя. Въ случаѣ твердыхъ формъ, какъ уже много разъ упоминалось, это бываетъ почти всегда; въ случаѣ же жидкихъ формъ наоборотъ, вообще этого не бываетъ. Поэтому долженъ явиться вопросъ о томъ, какія измѣненія вносятся въ только что сдѣланные выводы, если принять въ разсчетъ указанное обстоятельство.

Такъ какъ жидкая форма измѣнилась благодаря помощію другого вещества, то она не можетъ больше находиться въ рав-

новѣеи съ твердой. Какого рода измѣненіе испытываетъ такое равновѣсіе, это мы узнали на стр. 139. Раствореніе втораго вещества въ жидкой фазѣ всегда приводитъ къ пониженію температуры равновѣсія, и притомъ пониженіе тѣмъ больше, чѣмъ больше количество раствореннаго вещества. Итакъ, равновѣсіе между насыщеннымъ растворомъ, твердой формой и ея расплавленнымъ состояніемъ будетъ наступать не строго при точкѣ плавленія твердой формы, но при нѣкоторой *болѣе низкой* температурѣ, лежащей тѣмъ ниже, чѣмъ легче растворитель растворяется въ расплавленной твердой формѣ.

Слѣдовательно, фактически здѣсь опять наступаетъ такой случай, что двѣ жидкости, *растворъ и расплавленная форма*, находятся въ равновѣсіи другъ съ другомъ, только тогда, когда обѣ онѣ по отношенію другъ къ другу являются насыщенными растворами. Въ данномъ случаѣ, при двухъ составныхъ частяхъ существуетъ три фазы, двѣ жидкости и твердая форма, и потому имѣется еще одна свобода измѣнчивости. Слѣдовательно, температура этого равновѣсія можетъ еще перемѣщаться подъ вліяніемъ давленія. Но такъ какъ ни одна изъ трехъ фазъ не является газообразной, то давленіе въ свою очередь можетъ оказывать на равновѣсіе лишь очень незначительное вліяніе.

Что касается до имѣющейся свободы измѣнчивости, то ее можно использовать, выбирая опредѣленное давленіе, напримѣръ, равное атмосферному давленію. Но возможно использовать свободу измѣнчивости также и путемъ допущенія слѣдующей четвертой фазы, напримѣръ, вызывая образованіе *парообразной фазы*. Постѣ этого не останется болѣе ни одной степени измѣнчивости, т. е. фаза въ парообразномъ состояніи въ присутствіи трехъ другихъ фазъ можетъ существовать только при вполне опредѣленныхъ условіяхъ давленія и температуры.

**Растворимость аллотропическихъ формъ.** Совершенно одинаковыя разсужденія приложимы и къ условіямъ насыщенія аллотропическихъ формъ одного и того же вещества въ данномъ растворителѣ. Это можно сказать заранѣе, потому что переходъ одной аллотропной формы въ другую по существу не отличается отъ перехода одной формы состоянія въ другую, но въ особенности, потому что онъ обнаруживаетъ наибольшее сходство съ плавленіемъ и затвердѣваніемъ. Значитъ, при температурѣ превращенія двухъ аллотропическихъ формъ, когда онѣ находятся въ равновѣсіи, ихъ растворимость будетъ одинакова, но, конечно, линіи растворенія обѣихъ формъ пересѣкаются въ этой точкѣ подъ опредѣленнымъ угломъ, притомъ такъ, что по обѣ стороны наи-

большей растворимостью обладает именно та форма, которая въ данной температурной области является наиболее неустойчивой<sup>1)</sup>. Итакъ, въ общемъ меньшая устойчивость связана съ большей растворимостью и наоборотъ. Въ то же время это положеніе имѣетъ силу только для растворовъ изъ двухъ составныхъ частей, при большемъ же числѣ составныхъ частей возникаютъ болѣе сложные отношенія.

Отсюда тотчасъ же получается отвѣтъ и на вопросъ о свойствахъ тѣхъ формъ, которыя во всей доступной наблюдению области являются непостоянными. Онѣ будутъ и въ этой всей области *болѣе растворимыми*, нежели устойчивая форма. А въ этомъ заключается дальнѣйшее средство узнать взаимное соотношеніе устойчивости аллотропическихъ формъ, которыя вълѣдствіе слишкомъ медленной скорости реакціи дѣлаютъ невозможнымъ доказательство фактическаго ихъ превращенія.

Необходимая предпосылка къ только что указаннымъ соотношеніямъ состоитъ въ томъ, что при одинаковой концентраціи растворы различныхъ формъ имѣютъ совершенно одинаковыя свойства. Дѣло въ томъ, что, въ случаѣ различія растворовъ, выше приведенное доказательство перехода одной формы въ другую черезъ посредство растворенной части оказывается непримѣнимымъ, и вещества ведутъ себя, какъ два какія угодно различныя вещества.

Такъ какъ соображенія, которыя привели къ этимъ выводамъ, одинаково могутъ быть представлены и для какихъ угодно растворителей, то отсюда слѣдуетъ, что найденныя общія отношенія не зависятъ отъ природы растворителя, равно какъ они не зависятъ и отъ природы твердаго вещества. Они сохраняютъ свое значеніе при всѣхъ тѣхъ условіяхъ, при которыхъ вѣрны сдѣланныя предпосылки (наличность аллотропическихъ формъ и тождественность растворовъ).

**Растворы высшаго порядка.** Предыдущія разсужденія и законности относятся къ растворамъ *второго* порядка или такимъ растворамъ, которые раздѣляются на *два* чистыхъ вещества и изъ нихъ снова получаютъ. Кромѣ нихъ существуютъ еще растворы высшаго порядка, раздѣленіе которыхъ даетъ три, четыре и большее число составныхъ частей, и для получения которыхъ требуется такое же количество чистыхъ веществъ. Въ то время, какъ частные законы, которымъ подчиняются эти растворы, дѣлаются тѣмъ сложнѣе, чѣмъ выше порядокъ, общія отношенія

<sup>1)</sup> Сказанному соответствуетъ черт. 18 на стр. 246; динія растворимости вновь возникающей формы должна направляться круче, потому что эта форма образуется съ увеличеніемъ энтропіи.

остаются одними и теми же. Но въ особенности сохраняет свой неизмѣнный характер самое главное, — возможность расчленять каждый растворъ на составныя части, — такъ какъ самое понятіе раствора основывается на различіи, которое обнаруживаетъ первоначально однородное вещество при соответствующихъ операціяхъ образования и отдѣленія фазъ.

**Обобщеніе относительно особенныхъ точекъ.** Среди растворовъ высшаго порядка существуютъ точно также и *особенные* растворы, допускающіе превращеніе фазъ, безъ измѣненія свойствъ и состава остатка; слѣдовательно, по отношенію къ этому опредѣленному виду превращенія особенные растворы высшаго порядка проявляютъ свойства чистыхъ веществъ. Однако, обнаруживая сходство съ парными особенными растворами, они сохраняютъ это свойство только при вполне опредѣленной температурѣ (вмѣстѣ съ соответствующимъ давленіемъ), но теряютъ его при измѣненіи ея.

У парныхъ особенныхъ растворовъ имѣли мѣсто два случая, когда растворъ переходитъ или въ другой какой нибудь *растворъ*, или же въ *смѣсь* съ теми же самымъ составомъ, что и первоначальный растворъ. Первый случай наступалъ у растворовъ съ постоянной точкой кипѣнія, второй — у эвтектическихъ растворовъ. Ко второму случаю можно отнести также и описанное на стр. 135 превращеніе двухъ взаимно насыщенныхъ жидкихъ растворовъ, кипящихъ при постоянной температурѣ и образующихъ паръ съ постояннымъ составомъ. Дѣйствительно, при постоянныхъ условіяхъ *полное* превращеніе такой смѣси въ паръ наступаетъ только въ томъ случаѣ, если общій составъ смѣси является одинаковымъ съ составомъ постояннаго пара. Конечно, жидкая смѣсь можетъ быть составлена первоначально изъ какихъ угодно частей обоихъ растворовъ, и все таки она будетъ кипѣть при опредѣленной температурѣ. Однако, это продолжается только до тѣхъ поръ, пока обѣ жидкія фазы находятся въ присутствіи другъ друга. Если же во время дистилляціи одна изъ нихъ улетучивается раньше другой, то за кипѣніемъ при постоянной температурѣ слѣдуетъ выкипаніе оставшагося раствора при *возрастающей* температурѣ, и не все превращеніе протекаетъ при постоянныхъ условіяхъ. Значитъ, необходимо, чтобы обѣ жидкости находились въ такой пропорціи, при которой общій ихъ составъ равняется составу пара, потому что только при этомъ условіи дистилляція обоихъ растворовъ оканчивается одновременно.

Аналогичныя свойства обнаруживаются также и въ растворахъ третьяго и высшихъ порядковъ. Встрѣчаются случаи перехода одного раствора въ другой того же самаго состава, напри-

мѣръ, при перареніи какой нибудь жидкости. Тогда необходимымъ образомъ температура и давленіе этого перехода постоянны, потому что при одинаковомъ составѣ возникающей и исчезающей фазы составъ остатка, а слѣдовательно, и его точка кипѣнія не мѣняются. Кромѣ того, эта точка кипѣнія является всегда *максимумомъ* для *минимумомъ* среди сосѣднихъ, такъ что тѣ растворы, которые могутъ образоваться изъ особенныхъ посредствомъ незначительнаго мѣщенія состава въ томъ или другомъ направленіи, все имѣютъ или болѣе низкую, или болѣе высокую точку кипѣнія, нежели особенные. Въ противномъ же случаѣ растворъ выдѣлялъ бы такой паръ, что остатокъ имѣлъ бы болѣе высокую точку кипѣнія, чѣмъ дестиллятъ; слѣдовательно, если бы въ непосредственномъ сосѣдствѣ съ разсматриваемымъ растворомъ находился растворъ съ болѣе высокой и растворъ съ болѣе низкой точкой кипѣнія, то благодаря дестилляціи долженъ былъ бы измѣняться также и составъ.

Такимъ образомъ, *постоянная точка кипѣнія, тождественность состава остатка и дестиллята и высшая или же низшая точка кипѣнія сравнительно со смежными растворами*— вотъ три специфическія особенности, необходимымъ образомъ связанныя другъ съ другомъ и взаимно обуславливающія одна другую. Очевидно, все онѣ могутъ быть названы *особенными величинами* свойствъ, и потому мы можемъ сдѣлать общій выводъ, согласно которому особенныя свойства (прежде всего въ растворахъ, а затѣмъ во всѣхъ непрерывно перемѣняемыхъ системахъ) появляются всегда *одновременно* при опредѣленныхъ значеніяхъ перемѣняемыхъ величинъ.

Совершенно также можно разсуждать не только въ томъ случаѣ, если *одна* фаза переходитъ въ *какую нибудь* другую, также *одну*, но и тогда, когда *одна* фаза превращается въ *нѣсколько* другихъ. Примеромъ этого служатъ разобранный раньше (стр. 140) случай автектическаго раствора. Здѣсь общій составъ двухъ фазъ долженъ быть одинаковъ съ составомъ одной фазы, изъ которой онѣ возникаютъ. Согласно съ этимъ кромѣ особенныхъ растворовъ существуютъ также еще *особенныя смѣси*, которыя при постоянныхъ условіяхъ могутъ цѣлькомъ переходить въ какую-нибудь другую фазу. Въ такихъ особенныхъ смѣсяхъ вѣсовое отношеніе между обѣими фазами не является уже произвольнымъ, какъ вообще въ смѣсяхъ, но должно имѣть вполне опредѣленную величину въ зависимости отъ состава новой фазы, въ которую такая смѣсь превращается. При другомъ отношеніи составныхъ частей смѣси одна изъ нихъ во время превращенія израсходовалась бы раньше другой, и



въслѣдствіе этого процессъ превращенія въ цѣломъ не могъ бы совершаться при постоянныхъ условіяхъ.

Въ случаѣ же растворовъ третьяго и высшаго порядковъ къ изслѣдованнымъ уже возможностямъ присоединяется еще новая, когда особенная *смѣсь* превращается въ другую *смѣсь*, но тоже особенную. Другими словами, *m* фазъ могутъ превращаться въ *n* другихъ фазъ, но такъ, что въ теченіе всего времени превращенія температура и давленіе остаются постоянными; *m* и *n* являются цѣлыми числами. Это опять показываетъ, что такого рода постоянный переходъ возможенъ только въ томъ случаѣ, если общій составъ вновь возникающихъ фазъ обнаруживаетъ составныя части въ томъ же самомъ отношеніи, въ какомъ онѣ находились въ исходной смѣси. Другими словами, во время перехода общій составъ остатка не можетъ измѣниться ни на одно мгновеніе, а для этого новыя фазы должны возникать съ такимъ составомъ и въ такихъ количественныхъ пропорціяхъ, чтобы ихъ составныя части находились въ томъ же самомъ отношеніи, въ какомъ онѣ были и въ исходной смѣси. При такихъ условіяхъ температура, соотвѣтственно давленіе, въ рассматриваемомъ процессѣ превращенія въ свою очередь является относительнымъ максимумомъ или минимумомъ.

## ГЛАВА ШЕСТАЯ.

### Элементы и соединенія.

**Гилотропія.** Описанный сейчасъ видъ преобразованія фазъ, при которомъ въ каждый моментъ качественный составъ вновь образующихся фазъ и ихъ количественныя отношенія оказываются вообще тѣми же самыми, какъ и у первоначальной системы, мы называемъ *гилотропнымъ* превращеніемъ, а существующее при этомъ отношеніе — *гилотропіей*. Такимъ образомъ, въ то время какъ предположеніе относительно обратимости всѣхъ рассмотрѣнныхъ до сихъ поръ измѣненій состоянія обуславливаетъ только то, что общій составъ первоначальной системы одинаковъ съ составомъ превращенной системы, *послѣ того какъ произошло превращеніе*, гилотропное превращеніе опредѣляетъ, что въ теченіе всего процесса отношеніе составныхъ частей какъ въ системѣ, исчезающей при превращеніи, такъ и вновь возникающей, оказывается *въ каждый моментъ* одинаковымъ. Это специальное предположеніе, какъ сейчасъ было показано, въ тоже самое время говоритъ, что система имѣетъ *особенное* свойство, и что въ част-

ности гилотропное превращеніе имѣеть мѣсто только при какомъ нибудь высшемъ или низшемъ значеніи давленія и температуры.

Простейшій случай гилотропнаго превращенія мы имѣемъ въ *измѣненіяхъ формъ состоянія чистыхъ веществъ*. Согласно опредѣленію, мы называемъ чистыми такіа вещества, которыя допускають измѣненія формы состоянія, т. е. образованіе новыхъ фазъ, при постоянныхъ значеніяхъ давленія и температуры. Наоборотъ, растворы характеризуются тѣмъ, что они дѣлають возможнымъ образованіе новыхъ фазъ только при переменныхъ условіяхъ. Такимъ образомъ, хотя какой нибудь растворъ можно превратить въ паръ при постоянной температурѣ, но для того, чтобы произвести превращеніе, въ теченіе этого процесса нужно все время уменьшать давленіе. Равнымъ образомъ, превращеніе возможно при постоянномъ давленіи, только для этого нужно все больше и больше повышать температуру во время превращенія.

Но вѣдь мы уже познакомились съ особенными растворами и смѣсями, которые также допускають превращеніе при постоянныхъ условіяхъ. Слѣдовательно, и они являюцца гилотропными, подобно чистымъ веществамъ, и здѣсь слѣдуетъ еще разъ подчеркнуть, въ чемъ заключается ихъ отличіе отъ чистыхъ веществъ. Особенности или гилотропные растворы и смѣси обладаютъ указаннымъ свойствомъ только при *одномъ* вполне опредѣленномъ значеніи температуры и давленія. Если производить превращеніе фазъ при иномъ давленіи и соотвѣтственно иной температурѣ, то такой растворъ (или смѣсь) ведетъ себя уже не гилотропно, а новая фаза, какъ и въ случаѣ всякаго другаго раствора (или смѣси), имѣеть иной составъ, нежели остатокъ.

Различіе между особенными растворами и смѣсями, съ одной стороны, и чистыми веществами, съ другой стороны, заключается, слѣдовательно, въ томъ, что первые оказываются гилотропными только въ одномъ единственномъ пунктѣ ихъ возможныхъ состояній, тогда какъ *послѣдніе—въ предѣлахъ нѣкоторой конечной области*. Эта область можетъ быть велика или мала, особенно же въ нѣкоторыхъ случаяхъ она можетъ быть настолько велика, что охватываетъ всю область достижимыхъ состояній. На этихъ различіяхъ основаны важныя отличія чистыхъ веществъ.

Что же означаетъ такое положеніе, что чистое вещество ведетъ себя гилотропно только въ нѣкоторой области температуръ и давленій? Оно означаетъ, что вещество *за предѣлами* этой области непрерывно *измѣняетъ* свои свойства и составъ во время превращенія фазъ. А это и есть признакъ растворовъ и смѣсей. Если мы назовемъ область, въ которой существуетъ гилотропія,

*областью устойчивости* данного чистого вещества, то мы придем къ такому объясненію: *на границахъ устойчивой области чистыя вещества переходятъ въ растворы или смѣси.*

Образуется ли изъ чистого вещества на границахъ этой области растворъ или смѣсь, это зависитъ отъ условій. Такъ какъ газы всегда образуютъ растворы, то при высокихъ температурахъ правиломъ будутъ растворы, тогда какъ, наоборотъ, если граница устойчивости лежитъ при среднихъ или низкихъ температурахъ, то могутъ появляться и смѣси. Затѣмъ, по причинамъ, изложеннымъ на стр. 76, давленіе имѣетъ лишь ничтожное вліяніе, пока рѣчь идетъ о твердыхъ или жидкихъ веществахъ, напротивъ того, въ случаѣ газовъ его вліяніе оказывается значительнымъ.

Доказательство границъ устойчивости вытекаетъ изъ прежде сказаннаго относительно различій между смѣсями, растворами и чистыми веществами. При высокихъ температурахъ и малыхъ давленіяхъ, когда вопросъ идетъ о томъ, представляетъ ли собой газъ чистое вещество или растворъ, особенно превосходнымъ средствомъ будетъ раздѣленіе съ помощью пористыхъ стѣнокъ. Однако, нужно помнить, что система, такъ или иначе оказавшаяся смѣсью или растворомъ, этимъ вообще уже характеризуется, какъ смѣсь или какъ растворъ. Следовательно, можно пользоваться всякимъ изъ возможныхъ средствъ доказательства.

**Химическіе процессы въ болѣе тѣсномъ смыслѣ.** Растворы всегда можно раздѣлить по меньшей мѣрѣ на два чистыхъ вещества, а равно и смѣсь состоитъ, по крайней мѣрѣ, изъ двухъ таковыхъ. Значитъ, число чистыхъ веществъ, имѣющихся въ какой нибудь системѣ или могущихъ получиться изъ нея, увеличивается каждый разъ, когда переходятъ за предѣлы устойчивой области. Такимъ образомъ, одно чистое вещество переходитъ, по крайней мѣрѣ, въ два другихъ вещества.

Это есть процессъ, который существенно отличается отъ изслѣдованныхъ до сихъ поръ. Дѣло въ томъ, что при измѣненіяхъ формы состоянія одно чистое вещество опять переходитъ въ какое-либо одно, при образованіи растворовъ и при ихъ раздѣленіи число участвующихъ чистыхъ веществъ остается также неизмѣннымъ. Здѣсь же мы имѣемъ дѣло съ новыми процессами, при которыхъ число чистыхъ веществъ измѣняется.

Такіе процессы, при которыхъ изъ данныхъ чистыхъ веществъ получается нѣсколько другихъ чистыхъ веществъ, мы называемъ *химическими процессами въ болѣе тѣсномъ смыслѣ.*

Принципально, здѣсь возможны слѣдующіе случаи. Или, какъ только что оказано, въ результатѣ процесса число чистыхъ ве-

вещество увеличивается, или оно остается одинаковымъ, или же, наконецъ, оно уменьшается. Процессы первого рода, обыкновенно, называютъ *аналитическими* или *разложениями*, процессы послѣдняго рода—*синтетическими* или *соединеніями*; въ случаѣ процессовъ, среднихъ между указанными, говорятъ объ *обмѣнныхъ* разложенияхъ, если участвуетъ по меньшей мѣрѣ *два* чистыхъ вещества. Случаи, въ которыхъ дѣло идетъ только объ одномъ чистомъ веществѣ, мы признали уже, какъ измѣненія формы состоянія въ широкомъ смыслѣ, (включая полиморфію).

Если приложить законъ сохранения вѣса къ этимъ случаямъ, то отсюда вытекаютъ слѣдующія правила. Если какое нибудь вещество распадается на два или большее число другихъ, то вѣсъ каждаго изъ новыхъ веществъ долженъ быть меньше, чѣмъ у исходнаго вещества, такъ какъ сумма вѣсовъ новыхъ веществъ равна вѣсу исходнаго. Въ виду того, что вообще изъ новыхъ веществъ можно получить обратно прежнее, ихъ называютъ обыкновенно *составными частями* первого. Поэтому вѣсъ каждой составной части всегда меньше, нежели вѣсъ вещества, по отношенію къ которому она является составной частью. Если при какомъ нибудь химическомъ процессѣ вновь образовавшееся вещество вѣситъ меньше, чѣмъ исходное, то во всякомъ случаѣ дѣло идетъ о разложеніи, даже если бы мы не видѣли и не вѣривали другого вещества, которое при этомъ должно образоваться.

**Элементы.** Когда такимъ путемъ составныя части получены, то опять можно испытать, не будутъ ли онѣ превращаться въ смѣсь или растворы отъ измѣненія давленія и температуры. Онѣ или будутъ превращаться въ таковыя, или же нѣтъ. Въ первомъ случаѣ смѣсь или растворъ опять раздѣляютъ на чистыя вещества и стараются подвергнуть ихъ дальнѣйшему превращенію въ смѣсь или растворы. Можно представить себѣ, что эта операція продолжается до тѣхъ поръ, пока наконецъ не получатся вещества, которыя ни при какихъ уже условіяхъ не превращаются больше въ смѣсь и растворы. Другими словами, такія вещества не поддаются больше разложенію на составныя части. Ихъ называютъ *элементами* или *простыми веществами*, лучше же назвать ихъ *неразложенными веществами*.

Если принять во вниманіе, что въ процесѣ этихъ превращеній число веществъ постоянно возрастаетъ, такъ какъ всякій разъ изъ *одного* получается по меньшей мѣрѣ *два*, а каждое изъ нихъ даетъ опять столько же, то придемъ къ заключенію, что число элементовъ должно быть гораздо больше, числа соединеній. Между тѣмъ опытъ показываетъ обратное. До настоящаго времени

известно свыше 50000 различныхъ соединений, а элементовъ меньше 80-ти.

Это кажущееся противорѣчiе объясняется тѣмъ, что разнородныя соединения при разложенiи не всегда приводятъ къ разнороднымъ элементамъ, но что одинъ и тотъ же элементъ можетъ быть полученъ изъ очень многихъ соединений. Такъ, наибольшее число различныхъ известныхъ соединений содержатъ одинъ и тотъ же элементъ, углеродъ. Слѣдовательно, пути, ведущiе отъ соединений къ элементамъ, сходятся въ сравнительно небольшомъ числѣ точекъ, тогда какъ, если идти отъ элементовъ къ соединениямъ, то, наоборотъ, они расходятся по безчисленнымъ направленiямъ.

Поэтому элементы характеризуются двоякимъ образомъ. Во-первыхъ тѣмъ, что при всѣхъ химическихъ превращенiяхъ, которыя не имѣютъ характера гилотронiи, они могутъ лишь *увеличить* свой вѣсъ. Дѣло въ томъ, что всѣ не-гилотронныя превращенiя, которыя они могутъ испытывать, являются переходами въ химическiя *соединенiя*, а возможность этихъ послѣднихъ зависитъ только отъ того, что другiе элементы комбинируются съ ними въ сложныя вещества; такимъ образомъ, вѣсъ новаго вещества, полученнаго изъ элементовъ, необходимо долженъ быть больше, чѣмъ вѣсъ самого элемента; онъ равняется суммѣ вѣсовъ всѣхъ участвовавшихъ элементовъ.

Второй признакъ состоитъ въ томъ, что элементъ *распространяетъ* свою область устойчивости на вселѣ протяженiи *осуществимыхъ давленiй и температуръ*. Къ этому нужно еще добавить, что примѣненiе другихъ формъ энергiи, помимо теплоты и объемной энергiи, также иногда приводитъ къ образованiю новыхъ веществъ изъ данныхъ; особенно дѣятельной въ этомъ смыслѣ является электрическая энергiя. Поэтому понятiе области устойчивости слѣдуетъ распространить и на случаи примѣненiя всѣхъ другихъ формъ энергiи.

При этомъ нужно принять во вниманiе, что, въ случаѣ гилотроническаго превращенiя элемента, обѣ формы могутъ образовать другъ съ другомъ смѣсь или растворъ, такъ что чистое вещество можетъ утратить свое свойство чистаго вещества и перейти въ растворъ, хотя бы при этомъ не произошло никакого химическаго процесса въ тѣсномъ смыслѣ. Слѣдовательно, понятiе области устойчивости слѣдуетъ относить къ химическимъ процессамъ въ узкомъ смыслѣ, при которыхъ превращенiя — *не-гилотронны*. Поэтому, элементъ представляетъ собой вещество, которое во всей области возможныхъ энергетическихъ

воздѣйствіи никогда не можетъ быть переведено въ какое-нибудь не-гилотропное вещество. Похъ энергетическими воздѣйствіями понимаютъ всякій процессъ, который производится безъ непрерывнаго поступленія другихъ веществъ.

Оба опредѣленія связаны между собой закономъ сохраненія вѣса. Потому что, если какое нибудь вещество можетъ переходить въ другое, не-гилотропное, то это возможно только тогда, когда оно превращается въ смѣсь или растворъ, по меньшей мѣрѣ, *парнаго* состава, при чемъ смѣсь или растворъ могутъ быть раздѣлены известнымъ образомъ на ихъ составныя части. Слѣдовательно, если образуется какое нибудь новое гилотропное вещество, то одновременно должно возникать, по крайней мѣрѣ, и другое такое же вещество. Такъ какъ совокупный вѣсъ обоихъ веществъ равняется вѣсу исходнаго вещества, то каждое изъ новыхъ веществъ должно имѣть меньшій вѣсъ, нежели исходное. Если это исключается опредѣленіемъ, то для даннаго вещества возможны лишь гилотропныя превращенія, при которыхъ вѣсъ не измѣняется, или же химическія превращенія съ поступленіемъ другихъ веществъ, когда вѣсъ можетъ лишь увеличиваться.

**Обратимость химическихъ процессовъ.** Химическое состояніе какой нибудь данной системы въ широкомъ смыслѣ до сихъ поръ разсматривалось, какъ *однозначная* функція его условій, главнымъ образомъ, давленія и температуры, вслѣдствіе измѣненія которыхъ происходили измѣненія въ системѣ. Это допущеніе заключаетъ въ себѣ другое, на основаніи котораго всякій процессъ *обратимъ*, т. е. всякое превращеніе, осуществляемое такимъ путемъ, можетъ быть направлено въ обратную сторону, при чемъ снова создается первоначальное состояніе. Согласно только что высказанному предположенію, для этого нужно только, чтобы явились прежнія условія, главнымъ образомъ, прежнія величины давленія и температуры, такъ какъ, если состояніе зависитъ только отъ названныхъ переменныхъ, то черезъ это должно возстановиться и прежнее состояніе.

Для разсмотрѣнныхъ до сихъ поръ простыхъ случаевъ это предположеніе также вѣрно. Чистое вещество вообще можетъ всегда превращаться во всѣ свои различныя формы состоянія въ томъ и въ другомъ направленіи. Разумѣется, происходитъ это съ весьма неодинаковой легкостью, и въ особенности взаимное превращеніе *твердыхъ аллотропныхъ* формъ совершается иногда необычайно медленно, такъ что скорость доходитъ до экспериментально возможныхъ предѣловъ и даже переходитъ ихъ. Впрочемъ, въ такомъ случаѣ большей частью обходнымъ путемъ приходятъ къ цѣли,

такъ что для этихъ простѣйшихъ процессовъ законъ обратимости вообще оказывается вѣрнымъ.

Тѣже самое касается образованія и разложенія *растворовъ*. Вообще приготовленіе растворовъ изъ данныхъ составныхъ частей не составляетъ ни малѣйшихъ затрудненій, разъ только вещества вообще способны давать растворы. Раздѣленіе растворовъ на ихъ составныя части является задачей, гораздо болѣе трудной и болѣе хлопотливой, такъ какъ вѣдь многіе методы раздѣленія требуютъ безграничнаго числа операций. Но и здѣсь принципиально мы въ правѣ утверждать, что вообще возможно раздѣленіе растворовъ на ихъ составныя части. При этомъ лишь кратко слѣдуетъ указать, что задача оказывается тѣмъ запутаннѣе, чѣмъ выше порядокъ раствора, т. е. чѣмъ болѣе составныхъ частей приходится выдѣлять.

Несомнѣнно, не такъ строго выполняется принципъ обратимости химическихъ превращеній при химическихъ реакціяхъ въ тѣсномъ смыслѣ, съ которымъ мы сейчасъ познакомились. Въ то время, какъ превращеніе болѣе сложныхъ чистыхъ веществъ въ болѣе простые и въ концѣ концовъ въ ихъ элементы по существу *всегда* осуществимо, хотя иногда только обходнымъ путемъ, зато ихъ обратное полученіе изъ простѣйшихъ веществъ или изъ элементовъ во многихъ случаяхъ въ настоящее время оказывается еще не выполненнымъ. Другими словами, если *анализъ* веществъ, въ особенности *элементарный анализъ*, или опредѣленіе ихъ элементовъ, всегда возможенъ, то, наоборотъ, *синтезъ* не всегда возможенъ, и для довольно значительнаго числа веществъ мы знаемъ только превращенія въ одномъ направленіи, но не умѣемъ ихъ получать изъ элементовъ.

Между тѣмъ относительно синтеза опыты дали слѣдующее. Въ раннихъ стадіяхъ развитія химіи были извѣстны лишь очень немногіе синтезы, и химія считалась искусствомъ *разложенія* веществъ; старинное названіе химіи „*Scheidekunst*“ еще и теперь указываетъ на эту точку зрѣнія. Дальнѣйшее развитіе науки приносило съ собой все болѣе и болѣе синтезовъ, такъ что большинство извѣстныхъ теперь чистыхъ веществъ не были открыты, какъ таковыя, въ природѣ или получены изъ природныхъ продуктовъ частичнымъ разложеніемъ, но были приготовлены синтетическимъ путемъ. Только нѣкоторыя вещества, образующіяся въ живомъ растительномъ или животномъ организмѣ, до сихъ поръ не поддавались попыткамъ ихъ синтетическаго полученія. Но зато многія другія вещества, возникающія въ такихъ же самыхъ условіяхъ, были приготовлены уже синтетически со всѣми

ихъ свойствами, и не обнаружено никакого обстоятельства, которое отличаетъ синтетически приготовляемыя въ настоящее время отъ тѣхъ, синтезъ которыхъ еще не удается. Такимъ образомъ, вполне научно обоснованнымъ является индуктивное заключеніе, на основаніи котораго граница между веществами, синтезъ которыхъ доступенъ, и веществами, которыя искусственно еще нельзя готовить, опредѣляется только измѣняющимся состояніемъ нашего знанія и искусства. Случаи, въ которыхъ сначала невыполнимые синтезы были выполнены благодаря соответствующей научной работѣ, оказываются настолько многочисленными, что является вопросомъ времени и труда отыскать рано или поздно для каждаго даннаго вещества путь его синтетическаго приготовленія.

**Сохраненіе элементовъ.** Соотношеніе между какимъ нибудь соединеніемъ и элементами, которые можно изъ него приготовить, или „его“ элементами, какъ это выражаютъ короче, но не такъ точно, оказывается однозначнымъ. Это значитъ: если дано какое нибудь опредѣленное вещество, то этимъ опредѣлены и элементы, которые изъ него можно получить. Путь, который приводитъ къ его разложенію, можетъ быть весьма различнымъ; но это различіе не имѣетъ ни малѣйшаго вліянія на результатъ разложенія или *элементарнаго анализа*.

Наоборотъ, соотношеніе между элементами и ихъ соединеніями не однозначно. Можетъ быть нѣсколько чистыхъ веществъ, а также растворовъ, которые при элементарномъ анализѣ обнаруживаютъ одинаковые элементы и все таки имѣютъ различныя свойства. Въ различныхъ формахъ состоянія, включая аллотропныя твердыя формы, мы уже видѣли такіе случаи. Такія вещества, которыя безъ остатка могутъ превращаться другъ въ друга, или *гилотропныя* вещества, при элементарномъ анализѣ должны всегда приводить къ одному и тому же результату. Такъ какъ путь не имѣетъ никакого вліянія на результатъ анализа, то мы можемъ, во первыхъ, непосредственно анализировать интересующее насъ вещество и, во вторыхъ, превративши его предварительно въ другую его гилотропную форму, въ томъ и въ другомъ случаѣ мы должны найти одинъ и тотъ же результатъ.

Тотъ же самый фактъ выражаютъ иначе, когда говорятъ, что не удастся *пресратить одинъ элементъ въ другой*. Такое отношеніе называютъ *закономъ сохраненія элементовъ*. Если бы этотъ законъ не выполнялся, то элементарный анализъ для одного и того же вещества могъ бы приводить къ различнымъ результатамъ, если одинъ разъ довести анализъ до непосредственно получающихся элементовъ, а другой разъ послѣ этого превратить ихъ въ



другіе элементы. Обратнo, точно также на основаніи закона сохранения элементовъ можно вывести однозначность результата элементарныхъ анализовъ. Дѣло въ томъ, что неодинаковость результатовъ при элементарномъ анализѣ одного и того же вещества различными путями равносильна превращенію элементовъ, полученныхъ однимъ путемъ, въ элементы, полученные другимъ путемъ.

Такъ какъ разсмотрѣнные химическіе процессы обратимы, то выраженный сейчасъ законъ однозначности приложимъ также и къ синтезамъ химическихъ соединений. Значитъ, если удастся вновь приготовить сложное вещество изъ его элементовъ, то для этого требуются тѣ же самые элементы, къ которымъ приходится при элементарномъ анализѣ именно этого соединенія. Необходимость такого положенія вытекаетъ опять такъ изъ закона сохранения элементовъ. Дѣло въ томъ, что если бы въ обратномъ случаѣ соединеніе можно было приготовить изъ другихъ элементовъ, а не тѣхъ, которые получаютъ при его разложеніи, то въ виду того, что сперва соединеніе готовится изъ соответствующихъ элементовъ, а затѣмъ разлагается на другіе, можно было бы первые элементы превратить во вторые.

**Синтетическіе процессы.** Чтобы получить полную картину того, что мы представляли себѣ въ формѣ растворенія и явленія химическихъ процессовъ въ болѣе тѣсномъ смыслѣ, необходимо сдѣлать систематическій перечень возможныхъ случаевъ. Проще всего мы придемъ къ этому, если сначала установимъ всѣ случаи *растворенія*, а затѣмъ сдѣлаемъ допущеніе, что при соприкосновеніи чистыхъ веществъ  $A$  и  $B$  возникаетъ новое вещество  $AB$ , которое потомъ въ той или иной степени можетъ образовать растворы какъ съ  $A$ , такъ и съ  $B$ . Другими словами, всѣ типичные случаи химическаго соединенія мы получимъ, если исчерпывающимъ образомъ попарно скомбинируемъ всѣ возможные случаи процесса растворенія, при чемъ слѣдуетъ сдѣлать такое ограниченіе, что на границѣ двухъ типовъ раствора одна составная часть должна быть общей, именно вновь образовавшееся вещество  $AB$ .

Кромѣ того, первоначально мы еще больше ограничимъ задачу, допустивши, что явленія во время соприкосновенія двухъ веществъ  $A$  и  $B$  мы наблюдаемъ *при постоянной температурѣ и постоянномъ давленіи*. Изъ числа измѣненій, наблюдающихся при этихъ условіяхъ, — измѣненіе цвѣта, энтропій или тепловаго состоянія, объема, формы состоянія — мы принимаемъ во вниманіе *только последнее*; поэтому мы спрашиваемъ, какія измѣненія формы состоянія могутъ наступать въ случаѣ, если мы приводимъ въ сопри-

косновеніе другъ съ другомъ два вещества *A* и *B* въ измѣняющихся количественныхъ отношеніяхъ. Исходя, напримѣръ, изъ чистаго вещества *A*, представимъ себѣ, что сначала мы смѣшасмъ 0.9 частей *A* и 0.1 *B*, 0.8 *A* и 0.2 *B*, 0.7 *A* и 0.3 *B* и т. д. до чистаго вещества *B* включительно, и у каждой изъ этихъ смѣсей станемъ наблюдать возможное измѣненіе формъ состоянія. Въ некоторыхъ случаяхъ желательно будетъ брать интерваллы еще болѣе узкіе, особенно для того, чтобы опредѣлить тѣ отношенія, при которыхъ появляется новая форма состоянія или исчезаетъ имѣвшаяся. По существу нужно было бы изслѣдовать всѣ мыслимыя количественныя отношенія; практически это невыполнимо и даже сдѣлалось невозможнымъ, благодаря *закону непрерывности*.

**Законъ непрерывности.** Въ ранѣе изложенномъ не разъ уже приходилось пользоваться закономъ непрерывности, хотя опредѣленно мы не называли и не формулировали его. Онъ до такой степени входитъ въ обиходъ нашего повседневнаго опыта, что мы всегда молчаливо считаемся съ его значеніемъ. Однако, для правильнаго приложенія этого закона, естественно, необходимо дать себѣ ясный отчетъ о его содержаніи и предѣлахъ его дѣйствія.

Подъ *непрерывными*, вещами разумѣютъ такія, у которыхъ между смежными частями не замѣчается никакихъ различій. Это не значить, что ихъ части, далеко отстояція въ пространствѣ или во времени, не могли бы, скажемъ, быть различными. Такъ, напримѣръ, цвѣтъ безоблачнаго неба на горизонтѣ отличается отъ неба въ зенитѣ. Но непосредственно прилежація части неба совѣмъ не кажутся различными, и поэтому говорятъ, что блѣдносѣрый цвѣтъ горизонта *непрерывно* переходитъ въ темносій цвѣтъ зенита. Наоборотъ, *прерывной* называется такая вещь, соприкасающіяся другъ съ другомъ части которой *различны*.

Законъ непрерывности говоритъ, именно, что *такія свойства вещи или процесса, которыя находятся во взаимной зависимости, бывають одновременно или въ одно мѣ и томъ же мѣстѣ прерывными или непрерывными*. Слѣдовательно, онъ не исключаетъ явленій прерывности; но онъ говоритъ, что если какое нибудь свойство въ опредѣленномъ мѣстѣ прерывается, то и всѣ связанныя съ нимъ прочія свойства будутъ прерываться, измѣняться скачками. Когда, напримѣръ, замерзаетъ вода, то внезапный скачекъ отъ жидкости къ твердому тѣлу, съ перерывомъ постепенности совершаютъ не только механическія свойства, но и объемъ, лучепреломленіе, теплотемкость и всѣ другія специфическія свойства обѣихъ тѣлъ измѣняются также скачкомъ. Напротивъ того, нѣтъ ни одного свойства

воды, которое считывало бы изменение скачкомъ, если нагревать воду безъ измененія формы состоянія, сжимать или какънибудь иначе непрерывно изменять ея состоянiе.

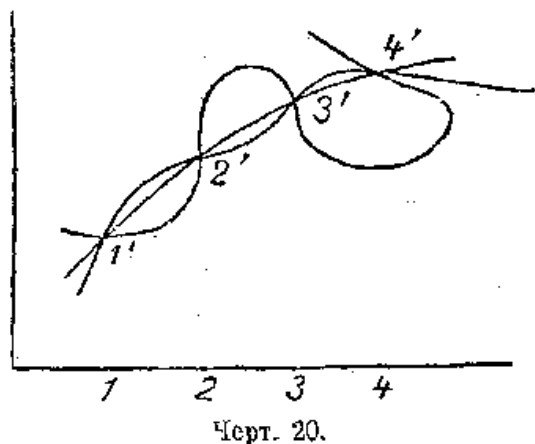
Для правильнаго примѣненiя этого закона слѣдуетъ прежде всего разъяснить нѣкоторыя трудности, связанныя съ опредѣленiемъ употребляемыхъ понятiй. Прежде всего констатированiе прерывности или непрерывности зависитъ отъ экспериментальныхъ средствъ. О зеленой краскѣ, смѣшанной изъ синей и желтой, простымъ глазомъ *судятъ*, какъ о непрерывно зеленой, между тѣмъ какъ подъ микроскопомъ видны рядомъ другъ съ другомъ желтыя и зеленыя зернышки. Мазокъ такой краски простому глазу кажется гладкимъ, тогда какъ микроскопъ позволяетъ замѣтить зернистость и неровность. Одинаковымъ образомъ всѣ другiя свойства для единицъ, которыя больше нѣсколькихъ десятыхъ миллиметра, будутъ представляться непрерывными, тогда какъ для меньшихъ протяженiй они становятся прерывными. На такихъ границахъ между прерывностью и непрерывностью примѣненiе закона требуетъ соответствующей осторожности.

Дальнѣйшее затрудненiе лежитъ въ понятiи о „связанныхъ между собой“ свойствахъ. Такъ, на примѣръ, упругость пара воды при 0° равна упругости пара льда, хотя оба состоянiя рѣзко неодинаковы. Но уравненiе, выражающее связь между давленiемъ пара и формой состоянiя, содержитъ въ себѣ не величину самой упругости, но лишь ея измененiе въ зависимости отъ температуры. А это измененiе оказывается прерывнымъ въ тотъ самый моментъ, когда теряютъ свою непрерывность и другiя свойства.

Для нашего случая мы примѣнимъ законъ непрерывности въ такомъ видѣ: если при постепенномъ измененiи количественныхъ отношенiй между  $A$  и  $B$  въ тѣхъ случаяхъ, когда отъ одной ступени къ другой не появляется новой фазы, мы допускаемъ, что въ предѣлахъ этой ступени ни одно изъ переменныхъ свойствъ не испытало измененiя скачкомъ. Конечно, хотя появленiе новой фазы въ предѣлахъ этой ступени въ нѣкоторый моментъ и возможно, но, на примѣръ, въ послѣдующiй моментъ въ предѣлахъ ступени уже происходитъ ея исчезновенiе, такъ что она не принимается въ расчетъ, если только не изслѣдуются промежуточные моменты. Однако такiя возможности становятся тѣмъ меньше, чѣмъ тѣснѣе берутся ступени, и практически могутъ быть устранены.

Важнѣйшимъ практическимъ приложениемъ закона непрерывности является примѣненiе его къ *интерполяции*. Если для нѣкотораго ряда величинъ какого нибудь непрерывно изменяющагося свойства опредѣлены соответствующiя величины другаго свойства,

находящаяся въ связи съ первымъ, то для промежуточныхъ соответственныхъ величинъ можно допустить непрерывную последовательность. Этимъ величина, разумѣется, опредѣляются еще не безусловно вѣрно. Если, напримѣръ, изобразить оба свойства

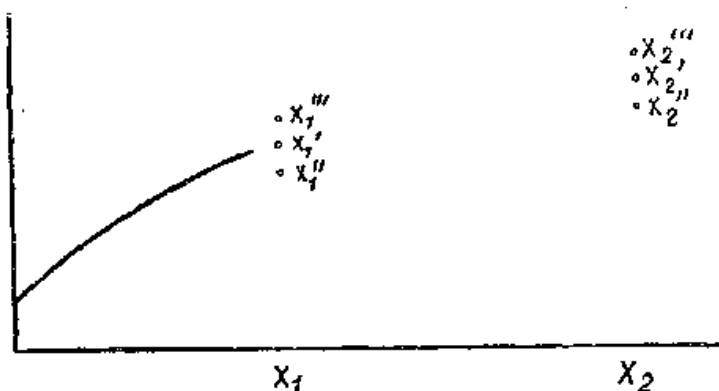


Черт. 20.

горизонтальными и вертикальными линиями, то соответственными пусть будутъ точки, обозначенныя 1, 1'; 2, 2'; 3, 3' и т. д. Черезъ точки 1', 2', 3' и т. д. можно провести безконечное множество непрерывныхъ линий, изъ которыхъ нѣсколько указано на черт. 20. Среди нихъ есть одна *наибольше непрерывная*, кривизна которой оказывается меньше,

чѣмъ у всѣхъ другихъ; ее сразу можно узнать на чертежѣ. Эта линия вообще оказывается такой, которая фактически выражаетъ искомое соотношеніе; что это такъ, можно всегда провѣрить, измѣряя промежуточные точки.

Если такимъ путемъ можно произвести интерполяцію въ предѣлахъ цѣлой области, доступной измѣренію, съ достовѣрностью, которая какъ угодно можетъ быть повышена измѣреніемъ промежуточныхъ точекъ, за то попытка на основаніи закона непре-



Черт. 21.

рывности экстраполировать данное соотношеніе за предѣлы измѣренной области очень скоро порождаетъ все большія и большія неточности. Относительно ближайшихъ точекъ, разумѣется, еще можно, получить рѣшеніе съ большою вѣроятностью; такъ, на черт. 21 воплотивъ правильное допущеніе, что точка  $x_1$  соответствуетъ значенію  $x_1'$ , а не точка  $x_1''$  и  $x_1'''$ , если начерченная ли-

ния изображаетъ измѣренную величину; но для соответствующихъ точекъ  $x_2$  и  $x_2'$ , или  $x_2''$  и  $x_2'''$ , отстоящихъ другъ отъ друга на такомъ же разстоянн, уже нельзя больше сдѣлать такого заключенія, потому что онѣ слишкомъ далеко отстоятъ отъ послѣдней измѣренной точки. Поэтому, мы вообще не станемъ пользоваться экстраполяціей, и въ отдѣльныхъ случаяхъ, гдѣ она встрѣчается, мы должны особо доказывать правильность ея примѣненія. Такъ это было, напримѣръ, при абсолютной температурѣ (стр. 41) основывающейся на экстраполяціи.

**Графическое изображеніе.** Для иллюстраціи предпринимаемыхъ изслѣдованій, введемъ слѣдующій наглядный методъ.

Общій составъ системы изъ чистыхъ веществъ  $A$  и  $B$ , откладываетъ на горизонтальной прямой, причемъ часть  $A$  уменьшается, а часть  $B$  увеличивается по направленію слѣва направо. Лѣвый конецъ линіи обозначаетъ, такимъ образомъ, чистое вещество  $A$ , правый—чистое  $B$ , а середина выражаетъ систему, состоящую изъ равныхъ частей  $A$  и  $B$ . Въ качествѣ „частей“ можно принять вѣсовые части, однако изображенія сохраняютъ свое значеніе и для всякаго другого способа количественнаго опредѣленія, напримѣръ, по объему или по „соединительнымъ вѣсамъ“.

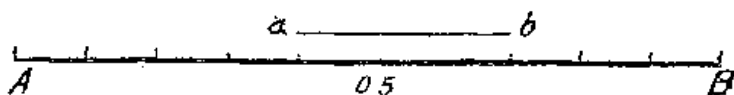
Графики или діаграммы должны выражать, какія фазы могутъ существовать при разныхъ комбинаціяхъ между чистымъ  $A$  и чистымъ  $B$ . При этомъ, *твердыя* фазы будутъ обозначаться жирными линіями, *жидкія* фазы—тонкими и *газообразныя*—пунктирными линіями.

Такъ какъ давленіе и температура приняты за постоянныя, то въ распоряженіи остаются двѣ свободы. По закону фазъ при двухъ составныхъ частяхъ, которыя мы принимаемъ, сумма фазъ и свободъ равна четыремъ. Слѣдовательно, система можетъ состоять или изъ *одной* фазы или изъ *двухъ*. Три или даже четыре фазы возможны только въ томъ случаѣ, если для давленій и температуръ выбраны такія опредѣленные величины, при которыхъ данныя вещества могутъ существовать рядомъ другъ съ другомъ въ трехъ или четырехъ фазахъ. Въ общемъ обзорѣ, когда не имѣются въ виду какія нибудь необыкновенныя вещества, такіе случаи можно опустить. Они будутъ разбираться, когда изслѣдуютъ вліяніе измѣненія давленія и температуры на системы.

Въ случаѣ *одной* фазы имѣется еще *одна* свобода; значитъ, тамъ, гдѣ на діаграммахъ представлена только одна линія, отмѣчается одна фаза *перемѣннаго* состава, и ея составъ не одинаковъ въ тѣхъ предѣлахъ, въ которыхъ тянется эта однофазная

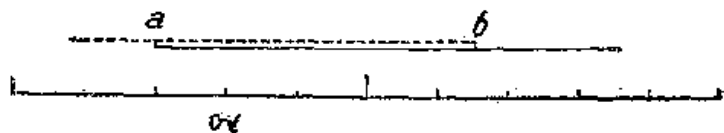
система. На черт. 22 линия  $ab$  обозначаетъ, что дѣло идетъ объ одной жидкости, составъ которой можетъ быть различенъ между  $0.6 A + 0.4 B$  и  $0.3 A + 0.7 B$ .

Для каждаго пункта, въ которомъ находится *двѣ* линіи, т.-е. двѣ фазы, уже не существуетъ больше *ни одной* свободы. Каждый изъ двухъ фазъ имѣетъ, слѣдовательно, постоянный составъ. Такъ какъ такіи пары линіи обыкновенно простираются на конечномъ протяженіи, то разница въ общемъ составѣ, представленномъ этимъ протяженіемъ, сказывается въ томъ, что мѣняются количества, въ которыхъ присутствуетъ каждая изъ фазъ. *Концы* двойной линіи характеризуютъ составъ одной изъ этихъ постоянныхъ фазъ.



Черт. 22.

Такъ, на черт. 23 двойная линія  $ab$  означаетъ, что въ этой области находится въ равновѣсін одна жидкая фаза съ одной газообразной. Слева, при избыткѣ  $A$ , существуетъ сначала одна газообразная фаза переменнаго состава; въ  $a$  появляется жидкая фаза, сначала въ незамѣтномъ количествѣ, и потому составъ газовой фазы въ  $a$  извѣстнымъ образомъ устанавливается положе-



Черт. 23.

ніей этой точки. Появленіе второй фазы обуславливаетъ то, что первая, начиная отсюда, имѣетъ неизмѣняющійся составъ, слѣдовательно, отъ  $a$  до  $b$  газовая фаза имѣетъ составъ  $a$ . При  $b$  исчезаетъ газообразная фаза; значитъ, составъ, указываемый положеніемъ  $b$ , представляетъ собой составъ жидкой фазы. Она оказывается одинаковой по всей двойной линіи; слѣдовательно, и составъ жидкости, которая при  $a$  образуется на ряду съ газомъ, опредѣляется положеніемъ  $b$ .

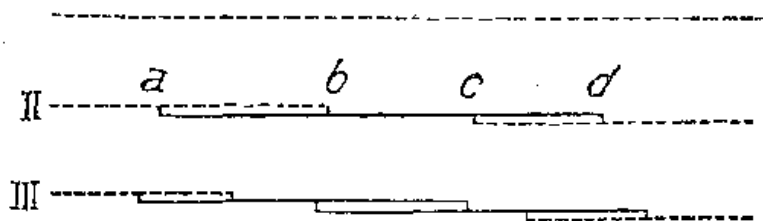
Для того, чтобы линіи не закрывали другъ друга онѣ чертятся не одна на другой, а рядомъ другъ съ другомъ. Поэтому совершенно безразличю, лежитъ ли одна линія выше другой, а другая ниже или наоборотъ; объ формы начертанія для нашего представленія тождественны.

**Растворы изъ фазъ одинаковой формы состоянія.** Представимъ сначала простые процессы растворенія, описанные на стр.

87 — 148 въ новомъ изображеніи. Раньше всего рассмотрим растворы, образованные двумя составными частями въ одинаковой формѣ состоянія.

Для краткости здѣсь и впослѣдствіи газы обозначаются буквой  $g$ , жидкость  $f$  и твердыя фазы  $s$  (solidus).

Черт. 24, I, II и III представляет состояніе *двухъ газовъ*. Они или образуют растворы во всѣхъ пропорціяхъ, и поэтому соответствующая диаграмма является непрерывной штрихованной линіей (I). Или температура лежитъ, хотя и выше точки кипѣнія обѣихъ составныхъ частей, но ниже точки кипѣнія цѣлаго ряда растворовъ. Тогда при прибавленіи  $B$  къ газу  $A$  (II) сначала будетъ образовываться нѣкоторый газообразный растворъ, составъ котораго измѣняется до определенной точки, гдѣ отдѣляется жидкая фаза съ точкой кипѣнія, равной температурѣ опыта. Составъ газовой фазы представленъ точкой  $a$ , составъ жидкой — точкой  $b$ . Между  $a$  и  $b$  жидкая фаза растетъ на счетъ газооб-



Черт. 24.

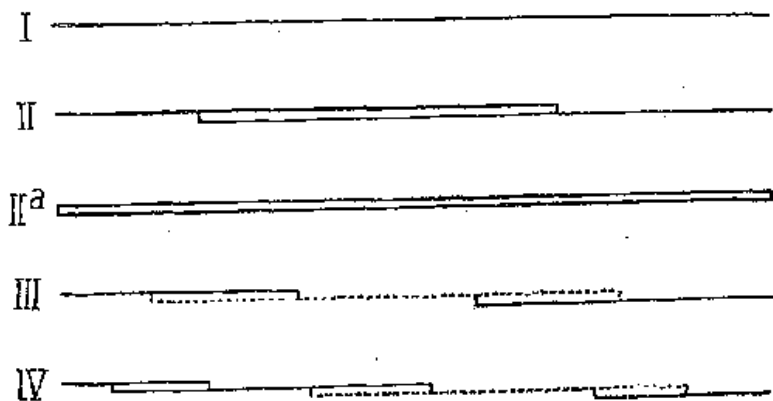
разной, и при  $b$  послѣдняя совершенно исчезла. Между  $b$  и  $c$  существуетъ только одна жидкая фаза переменнаго состава, точки кипѣнія которой все лежатъ выше температуры опыта. При  $c$  снова достигается точка кипѣнія для другого жидкаго раствора, составъ котораго дается точкой  $c$ , тогда какъ составъ пара определяется точкой  $d$ . При  $d$  новая жидкая фаза опять исчезаетъ, и дальше до конца  $B$  существуютъ газообразные растворы переменнаго состава.

Третій случай III еще сложнѣе. Онъ получается, если жидкая область въ срединѣ диаграммы идетъ не непрерывно, а съ раздѣленіемъ раствора на *две жидкія фазы*. Хотя условія, при которыхъ можетъ наступать такой случай, пожалуй, встрѣчаются именно не часто, однако ради полноты слѣдуетъ принять въ расчетъ и этотъ случай.

Формально этимъ исчерпывается все, что можетъ встрѣчаться, если допустить, что въ линіяхъ кипѣнія парныхъ растворовъ не встрѣчается *точекъ перегиба*. Дѣйствительно ли нужно или можно исключить такое явленіе, которое до сихъ поръ съ достовѣрностью еще не наблюдалось, этого здѣсь нельзя рѣшить. По-

этому послѣдующія доказательства имѣютъ силу только при на-  
личности сейчасъ высказаннаго предположенія, и дѣломъ будущей  
науки было бы въ такомъ случаѣ изслѣдовать тѣ слѣдствія, кото-  
рыя наступаютъ, если бы экспериментально была обнаружена  
неправильность указаннаго предположенія.

Для *двухъ жидкостей* возможны четыре различныхъ діаграммы  
фазъ, наглядно представленныя на черт. 25. Прежде всего  
двѣ жидкости могутъ взаимно растворять другъ друга во всѣхъ  
пропорціяхъ; въ такомъ случаѣ діаграмма фазъ, какъ и у газовъ  
представляется простой линіей, черт. 25, I; или же жидкости раство-  
рятся лишь отчасти; тогда на обѣихъ концахъ діаграммы будутъ  
находиться простыя линіи, которыя изображаютъ возможные рас-  
творы переменнаго состава. Затѣмъ, съ обѣихъ сторонъ дости-  
гается пунктъ насыщенія; далѣе между этими двумя точками идетъ



Черт. 25.

двойная линія, означающая, что двѣ жидкія фазы постояннаго  
состава въ измѣняющихся количественныхъ отношеніяхъ на-  
ходятся въ равновѣсїи между собой, черт. 25, II. Въ качествѣ  
предѣла слѣдуетъ еще принять во вниманіе такой случай,  
когда двѣ жидкости растворимы одна въ другой вообще въ неиз-  
мѣримомъ количествѣ. Въ этомъ случаѣ двойная линія тянется  
въ обѣ стороны до конца, какъ это представлено на III. Впро-  
чемъ, для этого случая принципиально нельзя признать отличія  
отъ болѣе общаго II.

Въ третьемъ случаѣ между жидкими растворами помѣщается  
одна *газообразная*, черт. 25, III. Такой случай естественно слѣ-  
дуетъ ожидать только тогда, когда жидкости близки по своимъ  
точкамъ кипѣнія, и нѣкоторые изъ возможныхъ растворовъ имѣютъ  
точку кипѣнія, лежащую выше температуры опыта; въ такомъ случаѣ  
при опредѣленномъ количественномъ отношеніи двухъ веществъ  
начнетъ образовываться паръ, вслѣдствіе выдѣленія котораго оста-



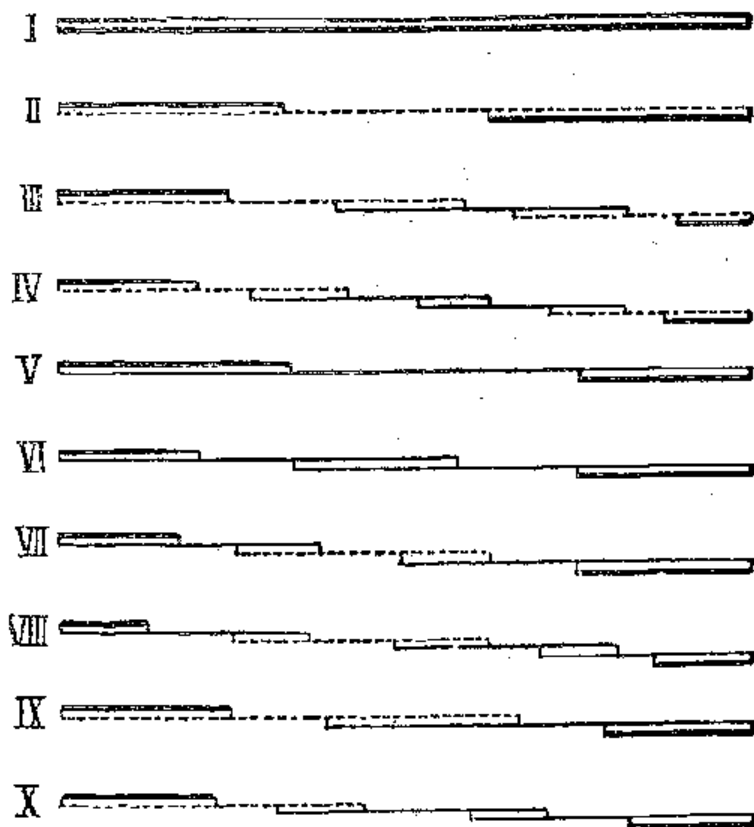
токъ становится настолько болѣе трудно летучимъ, что какъ разъ перестаетъ кипѣть. Этимъ начинается двухфазная область пара наряду съ жидкостью; обѣ фазы имѣютъ постоянный составъ. Въ концѣ концовъ вся система достигаетъ такого состава, который одинаковъ съ составомъ пара, поэтому здѣсь исчезаетъ жидкая фаза. Фаза-паръ можетъ теперь снова принимать измѣняющійся составъ, пока жидкая фаза не начнетъ выдѣляться, и только что описанныя явленія повторяются въ обратной послѣдовательности.

Наконецъ, четвертый случай IV представляется, какъ комбинація двухъ случаевъ II и III, и дальше не требуетъ никакого болѣе детального описанія.

**Два твердыхъ вещества** даютъ не менѣе десяти различныхъ диаграммъ фазъ. Вслѣдствіе неоднократно упоминавшагося условія — не разсматривать твердыхъ растворовъ, имѣется, конечно, только одна диаграмма, черт. 26 I. До тѣхъ поръ, пока не появляются фазы въ другой формѣ состоянія, она выражаетъ, что во всей области обѣ твердыя фазы существуютъ рядомъ другъ съ другомъ, не влияя одна на другую. Но если между крайними членами появляется еще жидкость или паръ или же то и другое, то возникаетъ соответствующее разнообразіе. Сначала допустимъ, что оба твердыя вещества превращаются въ паръ, безъ предварительнаго плавленія. Если, положимъ, температура лежитъ ниже точекъ кипѣнія обонхъ веществъ, (что заранѣе подразумевается, такъ какъ оба наши вещества твердыя), но сумма обѣихъ упругостей пара при температурѣ опыта больше постоянного давленія, при которомъ производится опытъ, то прибавленіе не много  $B$  къ  $A$  сейчасъ же будетъ вызывать появленіе фазы-паръ, которая заключаетъ въ себѣ все  $B$  и столько  $A$ , сколько соответствуетъ упругости его пара. Слѣдовательно, на ряду съ твердымъ  $A$  оказывается газообразный растворъ  $A$  и  $B$ . Дальнѣйшее прибавленіе  $B$  увеличиваетъ фазу-паръ, но составъ ея остается одинаковымъ, т. е. нѣкоторое количество  $A$ , пропорціональное количеству  $B$ , превращается въ паръ. Это происходитъ до тѣхъ поръ, пока не испарится все  $A$ . Начиная отсюда, составъ газоваго раствора измѣняется до тѣхъ поръ, пока обратно, не окажется въ избыткѣ  $B$ , остающагося въ видѣ твердой фазы на ряду съ паромъ. Начиная отсюда, паръ снова имѣетъ постоянный составъ, но по отношенію къ  $B$  уменьшается, пока въ концѣ концовъ не получится свободное отъ пара  $B$ . Совокупность этихъ явленій представлена на черт. 26, II.

Совершенно аналогичная диаграмма получается, если вмѣсто газообразной фазы появляется жидкая. Условія для этого также

аналогичны, т. е. температура лежитъ ниже температуръ плавления компонентовъ, но выше эвтектической точки. Тогда первое прибавленіе *B* къ твердому *A* производитъ образованіе насыщеннаго жидкаго раствора на ряду съ избыткомъ *A*, а дальнѣйшія порціи увеличиваютъ эту жидкую часть, уменьшая твердую. Въ концѣ концовъ твердое *A* исчезаетъ, а жидкая фаза начинаетъ измѣнять свой составъ, пока не станетъ насыщенной относительно твердаго *B*, а это послѣднее не появится въ видѣ твердой фазы наряду съ растворомъ, который остается постояннымъ. Начиная



Черт. 26.

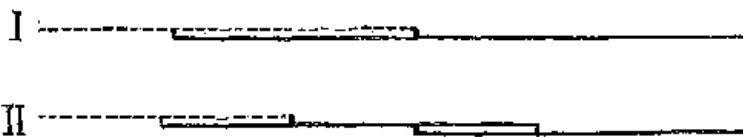
отсюда, жидкая фаза убываетъ, твердая растетъ, пока въ концѣ концовъ не придемъ къ чистому твердому *B*. Поэтому соответствующая диаграмма *V* отличается отъ *II* только тѣмъ, что на мѣстѣ пунктирной линіи газа нанесена сплошная линія жидкости.

Къ этимъ двумъ простымъ формамъ прибавляется еще дальнѣйшая вариация, когда на мѣстѣ общей газовой линіи между двухфазными областями, имѣющей въ *II*, сдѣлается возможнымъ появленіе болѣе сложныхъ линій газовъ *gg*, изображенныхъ *II* и *III* на черт. 24. Это показывается *III* и *IV* черт. 26. Равнымъ образомъ на мѣстѣ

простой линии жидкости—въ V' появляются болѣе сложныя линіи II—IV изъ черт. 25, какъ это представлено VI—VIII, на черт. 26.

Наконецъ, возможно еще, что на одной сторонѣ діаграммы оказывается паръ, на другой жидкость вмѣстѣ съ твердой фазой. Это даетъ случаи IX и X.

Другими словами, діаграммы, начиная отъ II до IV, мы получаемъ, если къ діаграммѣ черт. 24 *gg* прибавить на обоихъ концахъ короткіе жирные штрихи, соответствующио допущенію, что тамъ на ряду съ газомъ является еще одна твердая фаза. Точно также V до VIII получаются, поступая соответствующимъ образомъ съ діаграммами *ff* на черт. 25. Наконецъ, двѣ послѣднія діаграммы, IX и X получаются точно такимъ же образомъ изъ діаграммъ для *gf* черт. 27, которыя сейчасъ предстоитъ описывать. Этотъ порядокъ разсмотрѣнія даетъ намъ одновременно увѣренность въ томъ, что мы не пропустили ни одного случая.



Черт. 27.

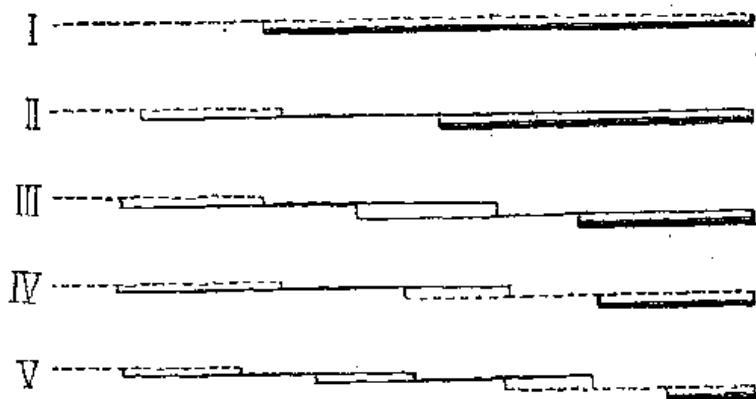
**Растворы изъ неодинаковыхъ формъ состоянія.** На ряду съ тремя случаями *gg*, *ff* и *ss*, когда составныя части въ одинаковой формѣ состоянія образуютъ растворъ, мы имѣемъ три случая *gf*, *gs* и *fs*, когда растворы образуются изъ компонентовъ въ неодинаковой формѣ состоянія. Въ этихъ послѣднихъ случаяхъ, естественно, не хватаетъ симметріи, свойственной прежнимъ случаямъ.

**Одинъ газъ и одна жидкость** сначала даютъ газообразные растворы на сторонѣ газа до той точки, въ которой достигается упругость пара жидкости. Начиная отсюда, въ качествѣ второй фазы, появляется насыщенная газомъ жидкость, которая увеличивается на счетъ первоначальной фазы, пока наконецъ не исчезнетъ весь газъ. Конецъ ряда образуютъ жидкіе растворы переменнаго состава до чистаго B. Этотъ простѣйшій случай представленъ на черт. 27, I.

Второй, болѣе сложный случай начинается сперва совершенно такимъ же образомъ. Но въ предѣлахъ жидкой области наступить еще образование *двухъ* жидкихъ фазъ. Другими словами, имѣетъ мѣсто комбинація I, черт. 27 съ II, черт. 25.

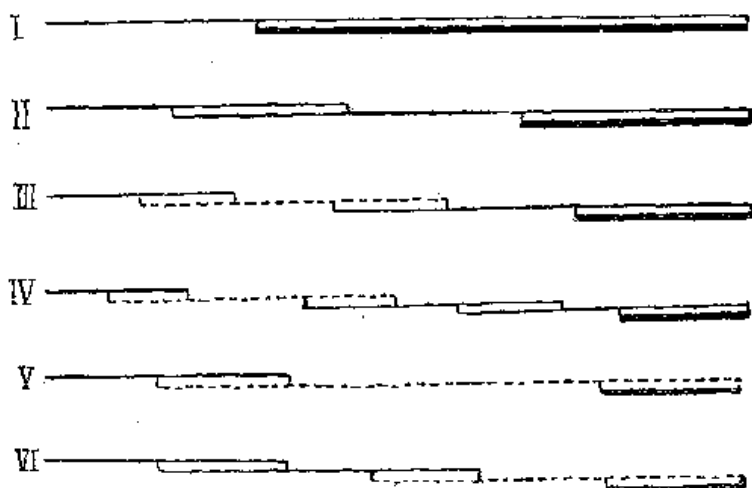
Если газъ реагируетъ съ какимъ нибудь твердымъ веществомъ, то мы имѣемъ сначала простѣйшій случай I, черт. 28,

по которому твердое вещество испаряется въ газъ до тѣхъ поръ, пока не достигнута упругость его пара при температурѣ опыта; дальше за этимъ существуетъ твердая фаза рядомъ съ газообразной до конца, потому что твердые вещества не образуютъ растворовъ съ газами.



Черт. 28.

Эта простая діаграмма можетъ различнымъ образомъ усложняться. Раньше насыщѣнія газа можетъ появляться жидкость: II; эта жидкость можетъ еще раньше образовать двѣ фазы: III; или она переходитъ въ газообразную фазу, раньше чѣмъ появляется твердая: IV; или же и здѣсь между ними выдѣляется еще фаза съ двумя жидкостями. Этимъ исчерпываются возможные случаи.



Черт. 29.

Довольно сходны варіаціи, которыя могутъ получаться между однимъ жидкимъ и однимъ твердымъ веществомъ; черт. 29 представляетъ соответствующія діаграммы фазъ. Вслѣдствіе того, что у жидкостей возможны двѣ фазы, невозможныя у газовъ, здѣсь получается одинъ случай лишній, такъ что въ сово-

купности могутъ осуществляться шесть различныхъ явленій, особенно описанія которыхъ не требуется, такъ какъ по существу здѣсь нѣтъ какихъ либо новыхъ соотношеній.

Если сопоставить только что описанные 30 случаевъ, то сейчасъ же увидимъ, что характерныя діаграммы получаются, если въ образованіи раствора участвуетъ одно *твердое* вещество. А именно, въ этомъ случаѣ двухфазная область идетъ до конца діаграммы на той сторонѣ, которая представляетъ собой твердое вещество. Поэтому въ случаѣ *ss*, когда оказывается *два* твердыхъ вещества, мы имѣемъ также двойныя линіи на обоихъ концахъ. По-явно, это есть выраженіе общаго допущенія, по которому твердыя вещества не образуютъ растворовъ, потому что черт. 25, Па, гдѣ было сдѣлано точно такое же допущеніе, показываетъ, соответственно сказанному, также двойную линію, идущую до концовъ.

Впрочемъ, у газовъ оказываются наименьше всего вариаций; у жидкостей онѣ возрастаютъ и въ случаѣ твердыхъ веществъ достигаютъ максимума.

**Ось температуръ.** Предшествующія разсужденія въ нѣкоторомъ отношеніи становятся болѣе послѣдовательными и болѣе ясными, если отказаться отъ сдѣланнаго раньше ограниченія въ смыслѣ постоянства температуры. Такъ какъ постоянными принципамисъ и температура и давленіе, то сначала нужно рѣшить, какой изъ двухъ возможныхъ степеней измѣчивости мы будемъ пользоваться. Но давленіе оказываетъ весьма значительное вліяніе на газы, напротивъ того, весьма ничтожное — на жидкія и твердыя тѣла, и потому, что касается послѣднихъ, то измѣненіе давленія давало бы несущественныя переменны въ отношеніяхъ. Напротивъ того, вліяніе температуры очень рѣзко выражено при всѣхъ трехъ формахъ состоянія, и мы получаемъ гораздо болѣе полную картину, если варіировать температуру. Представленіе всего разнообразія при измѣненіи давленія и температуры (на ряду съ измѣненіемъ количественнаго отношенія) было бы изображеніемъ съ помощью трехъ переменныхъ, значить, оно потребовало бы пространственнаго представленія, отъ котораго приходится отказаться въ силу внѣшнихъ затрудненій, какъ бы въ дѣйствительности оно ни было полно.

Поэтому, какъ и раньше, мы сохраняемъ изображеніе состава въ предѣлахъ нѣкоторой горизонтальной линіи, которая приравнена единицѣ, и перпендикулярно къ ней отсчитываемъ температуру. Тогда каждая точка нашей прежней діаграммы фазъ превращается въ линію, каждая линія въ поверхность. Такъ какъ при измѣняющейся температурѣ опредѣленная точка, въ которой появляется

новая фаза, не остается при одномъ и томъ же составѣ, то линіи вообще будутъ направляться въ формѣ какихъ нибудь кривыхъ. Онѣ будутъ непрерывными, пока дѣло идетъ о непрерывныхъ измѣненіяхъ системы, и будутъ прерываться при измѣненіяхъ, совершающихся скачками.

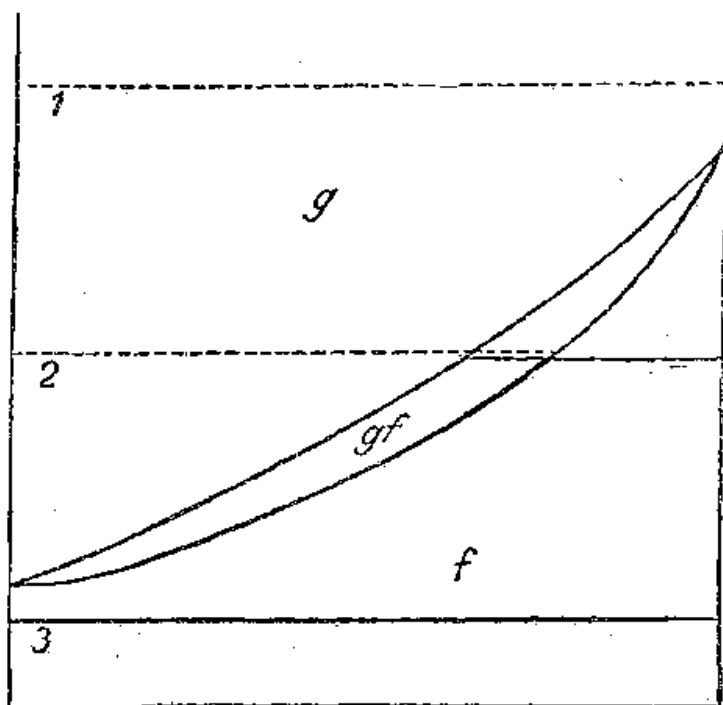
Плоскости, ограниченные такими линіями, бываютъ двухъ родовъ, соотвѣтственно двумъ типамъ линій: простыя и двойныя. Изъ простыхъ линій получаются поля *однофазной системы* изъ двойныхъ *поля двухфазной системы*. Точно также, какъ двойныя линіи возникаютъ благодаря тому, что смежныя фазы продолжаютъ существовать одна рядомъ съ другой, такъ и двухфазныя поля оказываются наложеніями двухъ смежныхъ однофазныхъ плоскостей.

Горизонтальныя линіи на такомъ чертежѣ даютъ діаграммы фазъ, относящіяся, какъ и раньше, къ определенной температурѣ (и къ принятому для всей діаграммы давленію). Вертикальныя линіи представляютъ собой состоянія системы съ постояннымъ составомъ и съ постояннымъ давленіемъ при измѣняющейся температурѣ, значить, отвѣчаютъ нашимъ обыкновеннымъ экспериментамъ въ открытыхъ сосудахъ надъ горѣлкой, когда температура, хотя и измѣняется, но давленіе и составъ остаются одинаковыми.

Такъ какъ при высокой температурѣ всѣ вещества переходятъ въ газообразное состояніе, а при низкой — въ твердое, то наши графическія изображенія вообще заключаютъ въ своей верхней части — газовыя состоянія, въ нижней — твердыя, а жидкія состоянія представлены въ промежуткѣ между ними. Каждая линія, отдѣляющая газовое состояніе отъ жидкаго, является *линіей кипѣнія*, потому что она представляетъ собой температуры, при которыхъ соотвѣтствующія системы приходятъ въ состояніе кипѣнія. Каждая линія, отдѣляющая область твердаго состоянія отъ жидкаго, есть линія плавленія, потому что она представляетъ температуры, при которыхъ могутъ существовать рядомъ другъ съ другомъ жидкая и твердая фаза. Наконецъ, сравнительно рѣдкія линіи, отдѣляющія газы отъ твердыхъ веществъ, и поэтому представляющія переходъ послѣднихъ въ газообразную форму или обратно, должны быть названы *линіями сублимированія*, такъ какъ подъ сублимированіемъ разумѣется превращеніе твердыхъ веществъ въ газы безъ появленія жидкой фазы. Такъ какъ точка плавленія очень мало измѣняется отъ давленія, а точка кипѣнія и точка сублимированія очень сильно, то уменьшеніемъ давленія вообще можно приблизить точку кипѣнія къ точкѣ плавленія и

въ нѣкоторыхъ случаяхъ сдѣлать ее ниже плавленія. Слѣдственно, при низкомъ давленіи явленія сублимированія оказываются чаще, чѣмъ при высокомъ. При атмосферномъ давленіи они уже сравнительно рѣдки.

**Линія кипѣнія.** Общій ходъ линій кипѣнія у парныхъ растворовъ былъ представленъ уже раньше (стр. 121). Мы рассмотримъ три типа возможныхъ для нихъ при постоянной температурѣ диаграммъ фазъ или ихъ *изотермическія* диаграммы фазъ.



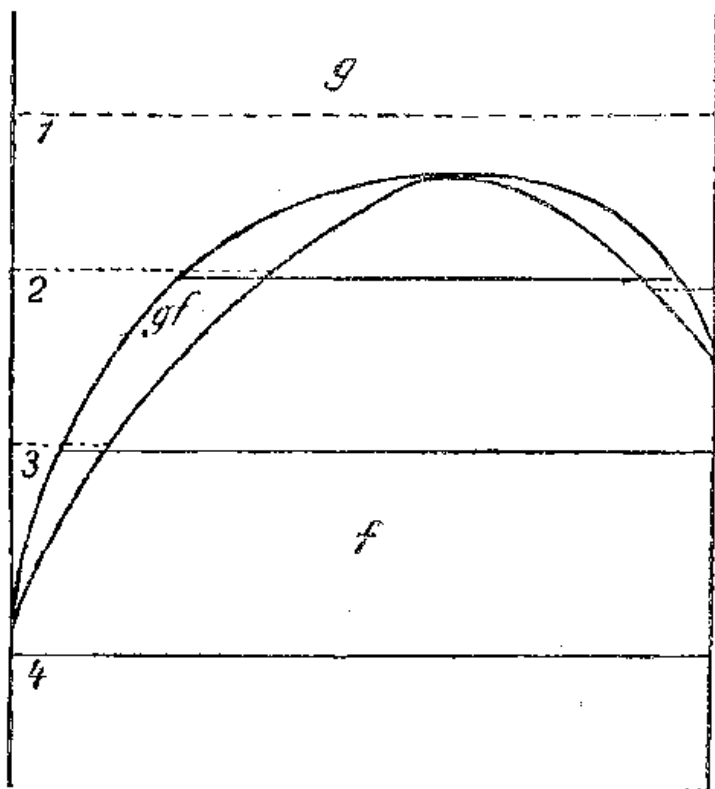
Черт. 30.

Линія кипѣнія безъ особенной точки, какъ всѣ такого рода линіи, является двойной, такъ какъ одна ея черта относится къ составу жидкой фазы, другой къ составу твердой, черт. 30. Между той и другой лежатъ области двухфазной системы *gf*. Такимъ образомъ, двойная линія дѣлитъ всю диаграмму на верхнюю область газа *g*, нижнюю область жидкости *f*, и объ онѣ накладываются другъ на друга между двойными линіями, образуя поле двухфазной системы *gf*. Какъ здѣсь, такъ и въ послѣдствіи отдѣльныя области обозначены определенными буквами; вверху у насъ *g*, внизу *f* и между ними *gf*.

Если провести горизонтальныя линіи на различныхъ высотахъ, то 1 проходитъ однообразно, такъ какъ она цѣликомъ лежитъ въ области газа. Напротивъ того, 2 пересекаетъ три области и даетъ, слѣдственно, диаграмму фазъ *gf* I. Въ области *f*, наконецъ, мы имѣемъ опять однообразную диаграмму жидкости *ff* I.

Линія кипѣнія съ однимъ максимумомъ, черт. 31, опять таки даетъ вверху газовую линію. Затѣмъ мы имѣемъ 2, гдѣ между двумя газами появляется жидкость, съ полями двухфазной системы на обѣихъ границахъ. Это есть діаграмма фазъ *gg* II. Отрѣзокъ 3 изображаетъ ее, какъ діаграмму *gf*, а 4 — простая линія жидкости.

Линія кипѣнія съ однимъ минимумомъ, черт. 32, указываетъ на характерныя отрѣзки — прежде всего I соответственно *gf* I, затѣмъ 2, изображающее діаграмму фазъ *ff* III.



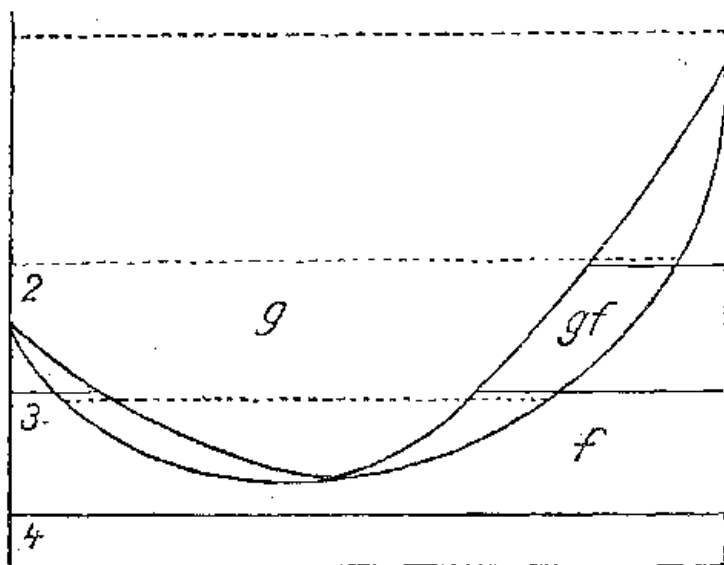
Черт. 31.

Этимъ исчерпываются всѣ случаи, въ которыхъ газы встрѣчаются съ простыми жидкими фазами.

**Двѣ жидкія фазы.** Образование жидкихъ двойныхъ фазъ вызывается тѣмъ, что два жидкихъ раствора, одинъ съ преобладаніемъ *A*, другой съ преобладаніемъ *B*, располагаются одинъ надъ другимъ. Поэтому поле двухфазной системы простирается въ общихъ чертахъ, какъ вертикальная полоса посрединѣ діаграммы, которая при болѣе высокихъ температурахъ, или же, хотя рѣже, при болѣе низкихъ температурахъ, можетъ замыкаться критической точкой. Черт. 33 представляетъ собой первый случай.

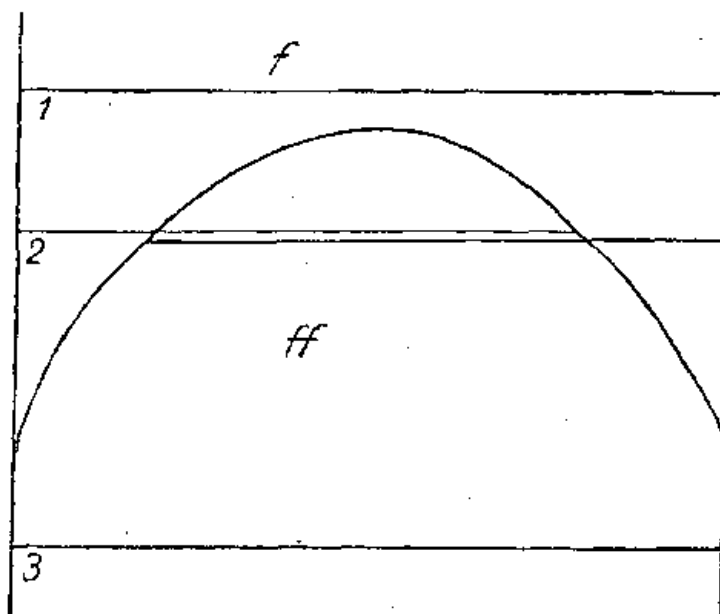


Выше этой полосы мы имеем въ 1 опять непрерывную линію жидкости, тогда какъ 2 представляетъ діаграмму фазъ  $ff$  II. Если



Черт. 32.

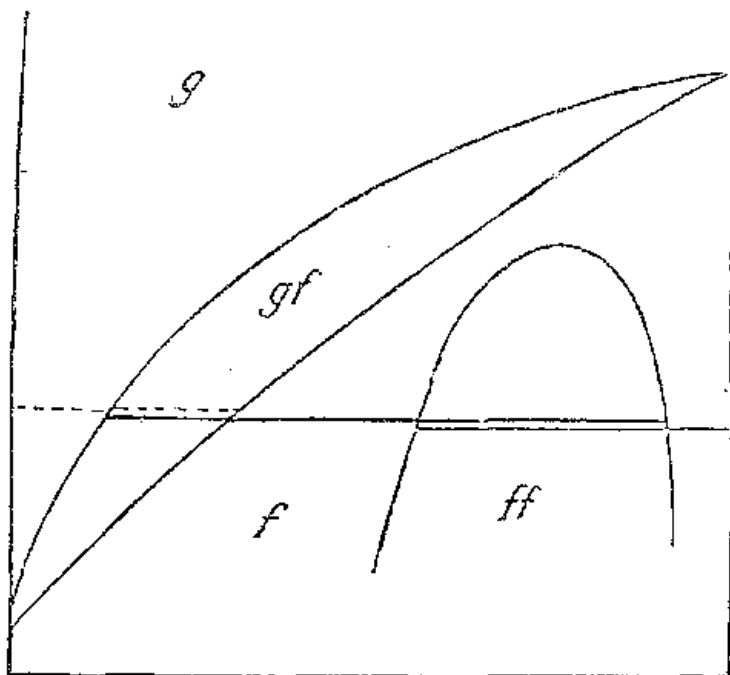
при болѣе низкихъ температурахъ растворимость уменьшается, то полоса тянется до боковыхъ границъ, и въ 3 получается двойная линія нерастворимой пары жидкостей,  $FF$  III.



Черт. 33.

Этимъ исчерпываются системы изъ однихъ жидкихъ фазъ, потому что, если допустить нижнее замыканіе полосы, то получимъ тѣ же самыя діаграммы фазъ, только въ обратномъ порядкѣ.

Одна газообразная фаза и двѣ жидкихъ. Діаграммы фазъ съ такой вариацией, получаются благодаря тому, что каяь полосы линій кипѣнія, такъ и области двухъ жидкихъ фазъ появляются рядомъ другъ съ другомъ на одинаковой высотѣ, т. е. при одной и той же температурѣ. Поэтому, всѣ три формы линій кипѣнія можно связать съ одной такой областью двухъ жидкостей, причемъ имѣть значительной разницы въ томъ, пересекаются ли эти формы или нѣтъ. Дѣло въ томъ, что измѣненіемъ давленія можно очень сильно смѣщать линію кипѣнія, тогда каяь линія жидкости практически не измѣняется. Следова-



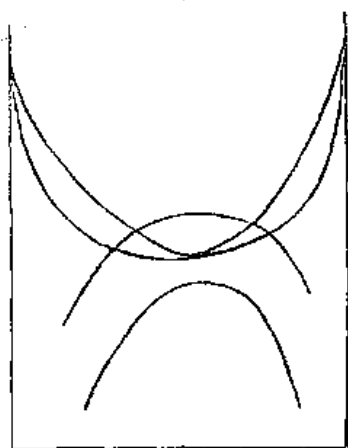
Черт. 34.

тельно, въ нашей власти заставить обѣ области надвигаться одну на другую или расходиться другъ съ другомъ. Отсюда вытекаетъ заключеніе, что нельзя ожидать близко другъ къ другу такихъ комбинацій, которыя при пересѣченіи давали бы противорѣчія, и, какъ физически невозможныя, онѣ должны быть исключены изъ дальнѣйшаго разсмотрѣнія.

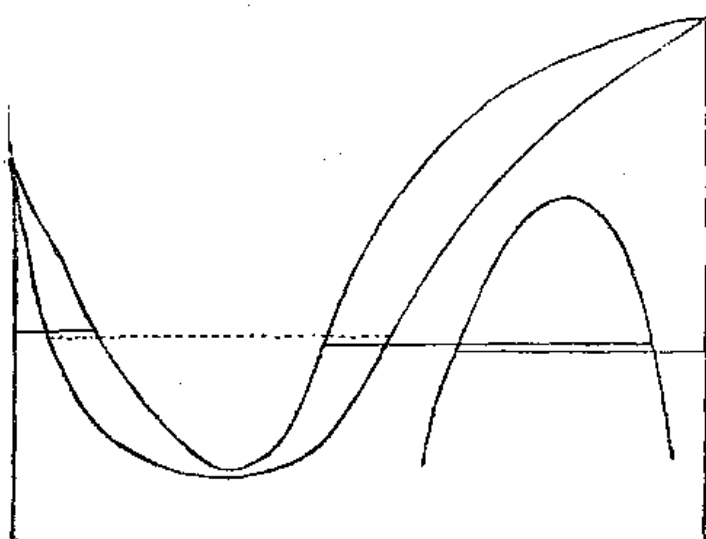
Прежде всего мы имѣемъ комбинацію восходящей линіи кипѣнія съ нѣкоторой областью двухъ жидкостей, черт. 34. Здѣсь обозначено только характерное пересѣченіе, именно то, которое отличается отъ прежнихъ діаграммъ фазъ. Можно узнать случай *gf* II. Всѣ другія пересѣченія даютъ уже известные случаи и поэтому не нуждаются въ объясненіи.

Если выпуклая влнзъ линія кипѣнія смыкается съ областью

двухъ жидкостей, какъ указано на черт. 35, то никакой новой диаграммы фазъ не получится, безразлично, пересекаются ли взаимно двѣ области или же нѣтъ. Напротивъ того, изображенный на черт. 36 особый случай даетъ новую диаграмму фазъ, именно // IV.

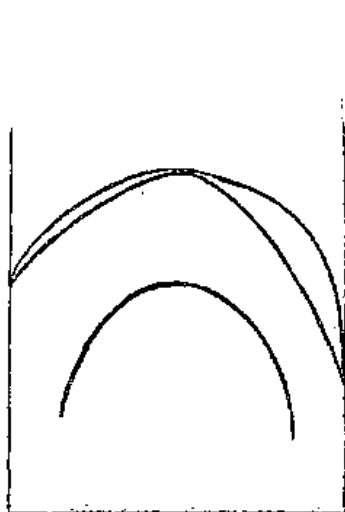


Черт. 35.

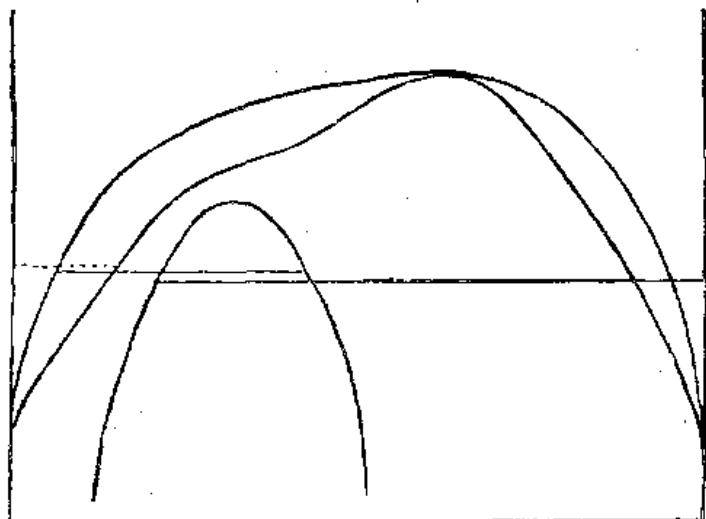


Черт. 36.

Дальнѣйшая вариация представлена на черт. 37. Можно было бы вообразить форму, какъ на черт. 37, однако на основаніи прежнихъ разсужденій (стр. 133) о возможныхъ видахъ прерывной



Черт. 37.

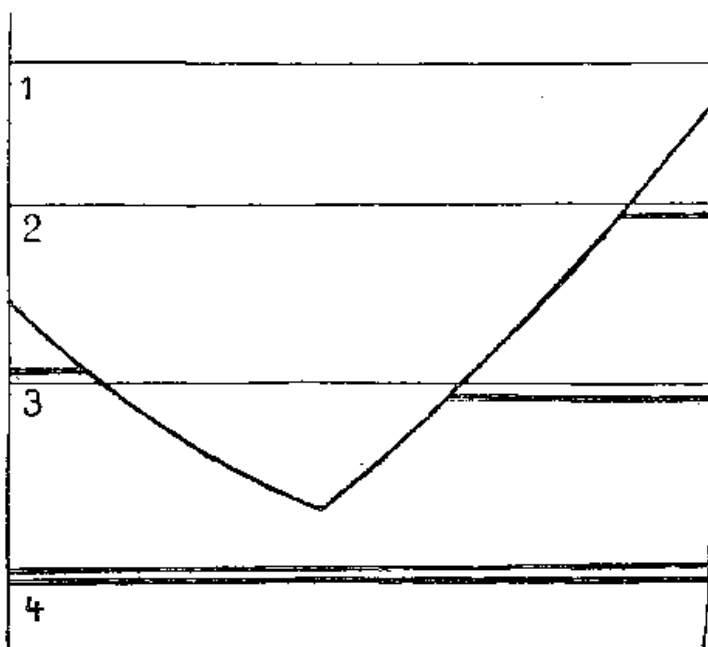


Черт. 38.

линій кипѣнія выходить, что такой комбинаціи областей нельзя ожидать (такъ какъ невозможно соответствующее сліяніе), но возможенъ случай изображенный на черт. 38. Впрочемъ, ха-

ракетное пересѣченіе въ обоихъ случаяхъ одинаково, какъ сразу показываетъ внимательное разсмотрѣніе.

**Линія плавленія.** Общій ходъ нормальной линіи плавленія быль уже описанъ (стр. 140); такимъ онъ бываетъ всегда, если два участвующихъ вещества въ жидкомъ состояніи взаимно растворяются во всѣхъ пропорціяхъ, а въ твердомъ—не растворяются совсѣмъ. Эта линія составляется изъ двухъ нисходящихъ къ срединѣ, почти прямыхъ вѣтвей, которыя пересѣкаются въ нѣкоторой, самой нижней, точкѣ при *эвтектической температурѣ*, черт. 39.



Черт. 39.

Такъ какъ по аналогіи съ линіей кипѣнія и здѣсь можно ожидать двойной линіи, то слѣдуетъ спросить, гдѣ лежитъ другая черта. Разсмотрѣнная до сихъ поръ только одна линія относится къ составу *жидкой* фазы, значитъ, нужно еще изобразить другую для состава *твердой* фазы. Твердая фаза на одной сторонѣ діаграммы состоитъ изъ чистаго вещества *A*, на другой сторонѣ изъ твердаго вещества *B*; слѣдовательно, вторая черта образуется двумя вертикальными линіями, которыя ограничиваютъ діаграмму справа и слева; онѣ спускаются отъ точекъ плавленія двухъ чистыхъ веществъ до эвтектической температуры.

Лѣвая ограничивающая прямая относится къ лѣвому отрѣзку линіи плавленія, правая—къ правому отрѣзку; при эвтектической точкѣ оба твердыхъ вещества могутъ находиться въ равновѣсіи съ расплавленнымъ веществомъ или жидкимъ растворомъ.

Такимъ образомъ, въ общемъ и цѣломъ мы имѣемъ діаграмму, подобную линіи кипѣнія, черт. 32, стр. 175, съ той только разницей, что одна черта двойной линіи съ обѣихъ сторонъ лежитъ на самомъ краю и состоитъ изъ двухъ отдѣльныхъ отрѣзковъ.

Если мы проведемъ на чертежѣ горизонтальныя изотермы на различной высотѣ, то получаемъ прежде всего простую линію жидкости 1. При 2 является діаграмма для фазы  $fs$ , при 3—для  $s/s$ , и наконецъ, внизу для  $ss$ , послѣ того, какъ температура понижена за эвтектическую точку. Какъ непосредственно выисняется изъ только что даннаго описанія, всѣ равновѣсія съ твердыми фазами характеризуются тѣмъ, что двухфазныя поля справа и слѣва доходятъ до края, тогда какъ жидкости и газы имѣютъ на краю вообще измѣнчивые растворы, т. е. однофазныя поля.

Такъ какъ линіи плавленія другого типа не бываетъ, то этимъ исчерпаны всѣ возможные случаи для равновѣсій твердыхъ фазъ съ простыми жидкими фазами. Болѣе сложные случаи, гдѣ являются двѣ жидкія фазы, будутъ сейчасъ разобраны.

**Линія сублимированія.** Такъ какъ твердыя вещества обыкновенно не растворяютъ газы, какъ и жидкостей, то для линіи сублимированія въ случаѣ двухъ твердыхъ веществъ слѣдуетъ ожидать совершенно такой же діаграммы, какъ и для линіи плавленія. Только отношенія еще проще, потому что въ этомъ выражается простота газовыхъ законовъ.

Для каждаго твердаго вещества  $A$  будетъ существовать опредѣленная температура, при которой упругость его пара равна постоянному давленію въ условіяхъ опыта; мы можемъ называть эту температуру также его точкой кипѣнія. Если къ  $A$  прибавить сколько нибудь  $B$ , то оно превращается въ паръ и принимаетъ на себя нѣкоторую долю упругости въ газообразной фазѣ. Такимъ образомъ, парціальная упругость  $A$  уменьшается, и нужно понизить температуру для того, чтобы общая упругость пара равнялась давленію въ опытѣ; чѣмъ больше имѣется  $B$ , тѣмъ меньше становится парціальное давленіе  $A$ , тѣмъ ниже, слѣдовательно, его температура кипѣнія. Такъ дѣло обстоитъ до тѣхъ поръ, пока еще  $B$  можетъ сплошь превращаться въ паръ. Въ концѣ концовъ, достигается нѣкоторая температура, при которой сумма упругостей пара обонхъ твердыхъ веществъ дѣлается равной постоянному давленію въ опытѣ. При этой температурѣ оба твердыя вещества могутъ существовать на ряду съ газообразнымъ растворомъ своихъ паровъ; это есть въ тоже самое время самая низкая температура, при которой въ системѣ можетъ существовать газообразная фаза. Какъ видно, эту температуру вполне можно

сравнивать съ эвтектической, потому что здѣсь приложимы совершенно тѣ же самыя разсужденія, если начнать изслѣдованіе, исходя отъ чистаго *B*.

Такимъ образомъ, и наглядное изображеніе этихъ отношеній выполнѣ аналогично съ линіей плавленія. На черт. 17 стр. 140 *a* и *b* представляютъ собой точки кипѣнія двухъ твердыхъ веществъ, *k* — „эвтектическую точку кипѣнія“. Вторая линейная черта, какъ и въ предыдущемъ случаѣ, проходитъ вдоль обѣихъ наружныхъ сторонъ. Поэтому мы получаемъ изъ черт. 39 также вполне соотвѣтственные изображенія фазъ: 1 есть *gg* I, 2 есть *gs*, 3 — *sgs* и наконецъ 4 — *ss*. Только вездѣ вмѣсто линіи жидкости явилась линія газа. Вообще же повторяется и та особенность, что двухфазныя области простираются по обѣ стороны до края диаграммъ.

**Болѣе сложные случаи.** Изъ сказаннаго сразу вытекаетъ вообще то вліяніе, какое будетъ оказывать прибавленіе твердыхъ фазъ на прежде найденное разнообразіе жидкихъ и газообразныхъ системъ. Твердыя фазы всегда начинаются на обѣихъ сторонахъ  *снаружки*. Слѣдовательно, чтобы исчерпать всѣ возможные случаи, нужно на прежнихъ діаграммахъ помѣстить входящую твердую фазу, во-первыхъ, на правой сторонѣ, во-вторыхъ, на лѣвой и, въ третьихъ, на обѣихъ сторонахъ. Намъ совсѣмъ не нужно для нашей цѣли говорить относительно весьма сложныхъ по частямъ діаграммахъ, которыя получаются благодаря слянію различныхъ областей фазъ при различныхъ температурахъ, потому что это сляніе даетъ для изотермическихъ изображеній фазъ лишь упрощенія, а не усложненія сравнительно съ діаграммами, которыя получались при допущеніи изопробности областей.

Если примѣнить выше формулированное правило къ различнымъ діаграммамъ фазъ, то симметричныя среди нихъ, т. е. такія, у которыхъ два чистыя вещества имѣютъ одинаковыя формы состоянія, даютъ реально одинаковыя изображенія, независимо отъ того, находится ли твердая фаза справа или слѣва. Но если двѣ формы состоянія различны, то получаются также различныя діаграммы, такъ что, напримеръ, изъ двухъ діаграммъ для *fs* благодаря прибавленію одной твердой фазы станутъ четыре.

Если воспроизвести всѣ эти комбинаціи, то оказывается, что обнаружатся опять таки всѣ тѣ діаграммы, которыя собраны были на основаніи другихъ точекъ зрѣнія. Большое значеніе имѣетъ методическій приемъ изученія какого нибудь разнообразія, который заключается въ томъ, что распредѣляютъ факты на основаніи различныхъ точекъ зрѣнія и изслѣдуютъ, а затѣмъ сравниваютъ не-

зависимо найденные результаты. Это даетъ единственное средство для достиженія нѣкоторой увѣренности въ томъ, что тѣ или иные возможные группы фактовъ не упущены изъ вида.

**Появленіе химическихъ соединений.** Послѣ этихъ предварительныхъ свѣдѣній мы можемъ рѣшить вопросъ, образуется ли при смѣшиваніи двухъ чистыхъ веществъ какое нибудь химическое соединеніе, помимо возможныхъ растворовъ. Признакомъ соединенія въ этомъ смыслѣ будетъ то, что при смѣшиваніи  $A$  и  $B$  во всѣхъ пропорціяхъ получаютъ діаграммы фазъ, отличающіяся отъ всѣхъ тѣхъ, которыя бывають при простомъ раствореніи. Такія новыя діаграммы являются довольно часто; слѣдовательно, онѣ требуютъ и новаго пониманія явленій, и допущеніе, согласно которому отъ взаимодействия двухъ веществъ  $A$  и  $B$  произошло нѣкоторое новое вещество  $AB$ , оказалось весьма плодотворнымъ средствомъ для цѣльнаго представленія или описанія этихъ новыхъ явленій.

Но вмѣсто того, чтобы на основаніи особенности новыхъ діаграммъ послѣ ихъ экспериментальнаго открытія доказывать, что онѣ приводятъ къ допущенію новаго вещества, слѣдуетъ, наоборотъ, съ самаго начала принять, какъ доказанное, что такое допущеніе практически полезно, и нужно показать всѣ тѣ слѣдствія, которыя вытекають изъ указанного допущенія. Таковой приемъ является не только болѣе удобнымъ и болѣе понятнымъ, но и лучше отвѣчаетъ историческому развитію. Потому что задолго до возникновенія ученія о фазахъ, на основаніи экспериментовъ другого рода, особенно благодаря выдѣленію веществъ въ чистомъ видѣ, было доказано, что при такихъ-то условіяхъ возникаютъ новыя вещества. Во всякомъ случаѣ, въ дальнѣйшемъ мы убѣдимся, что въ конечномъ счетѣ и тѣ приемы приводятъ къ представленіямъ о фазахъ, если понимать ихъ систематически. Но при этомъ отпадали всѣ ограниченія относительно постоянной температуры и постоянного давленія, съ которыми теперь снова мы будемъ считаться для наглядности нашихъ представленій.

Поэтому мы будемъ поступать слѣдующимъ образомъ. Положимъ, что у насъ есть два вещества  $A$  и  $B$  въ опредѣленныхъ формахъ состоянія. Это дастъ шесть возможныхъ комбинацій, именно  $gg$ ,  $ff$ ,  $ss$ ,  $gf$ ,  $gs$ ,  $fs$ . Каждая изъ этихъ паръ можетъ дать одно новое вещество газообразное, жидкое или твердое, откуда получается 18 различныхъ случаевъ. Такъ какъ далѣе каждая пара веществъ въ опредѣленной формѣ состоянія можетъ давать отъ 2 до десяти различныхъ діаграммъ растворовъ, и всѣ эти діаграммы должны быть скомбинированы между собой исчерпываю-

щимъ образомъ, то общая сумма діаграмъ фазъ, подлежащихъ изслѣдованію, оказывается весьма значительной; въ совокупности она равняется 366. Все это разнообразіе не нужно въ подробностяхъ воспроизводить, такъ какъ не трудно начертить всѣ эти діаграммы, послѣ того какъ разъ уже понятъ общій принципъ. Напротивъ того, соотвѣтственно имѣющейея передъ нами задачѣ, мы удовольствуемся тѣмъ, чтобы отвѣтить на вопросъ: отличаются ли діаграммы фазъ, получаемая при допущеніи образованія новаго вещества  $AB$ , отъ простыхъ діаграммъ раствора или же согласуются съ ними, и въ какомъ объемѣ? Рѣшеніе этого вопроса дастъ намъ возможность понять изъ рассмотрѣнія діаграммы фазъ, въ правѣ ли мы сдѣлать заключеніе относительно возникновенія новаго вещества или же нѣтъ.

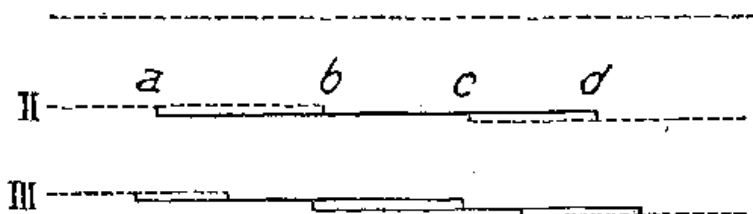
Слѣдуетъ уже теперь напередъ указать результатъ въ его вѣдшемъ видѣ. Во многихъ случаяхъ могутъ получаться одинаковыя діаграммы все равно, образовалось ли соединеніе или растворъ; тогда нельзя обнаружить образованія новаго вещества, равно какъ нельзя исключить такой возможности; или же открываются новыя діаграммы фазъ. Въ этомъ случаѣ приходится заключить, что образовалось нѣкоторое новое вещество. Такъ какъ не бываетъ такихъ діаграммъ, которыя встрѣчались бы только для растворовъ, и никогда не встрѣчались для соединеній, то одно изслѣдованіе діаграммъ фазъ не исключаетъ возможности, что получилось новое вещество.

**Два газа.** Допустимъ сперва, что оба исходныя вещества  $A$  и  $B$  являются газообразными и образуютъ другъ съ другомъ соединеніе. Тогда новое вещество въ свою очередь можетъ быть газообразнымъ, жидкимъ или твердымъ. Эти три возможныя комбинаціи должны быть выражены символами  $ggg$ ,  $gfg$  и  $gsg$ , причемъ вновь полученная форма состоянія помѣщается между первоначально данными. Мы получаемъ соотвѣтствующія діаграммы фазъ, если сложимъ двѣ наличныя пары. Такъ, напримѣръ, случай  $gsg$  состоитъ изъ двухъ діаграммъ фазъ  $gs$ , изъ которыхъ вторую можно изобразить въ обратномъ порядкѣ. Дѣло въ томъ, что въ ранѣе приведенныхъ чертежахъ мы всегда начинали слѣва направо отъ „болѣе высокой“ формы состоянія, причемъ  $g$  предшествовало  $f$ , а  $f$  предшествовало  $s$ . Если порядокъ фазъ обратный, то и на діаграммѣ фазъ слѣдуетъ перемѣстить лѣвую и правую сторону.

Въ случаѣ  $ggg$  мы имѣемъ дѣло съ сложеніемъ двухъ діаграммъ  $gg$ . Такъ какъ по черт. 24, который здѣсь для наглядности повторенъ подъ черт. 40, возможны три различныя діаграммы  $gg$ ,

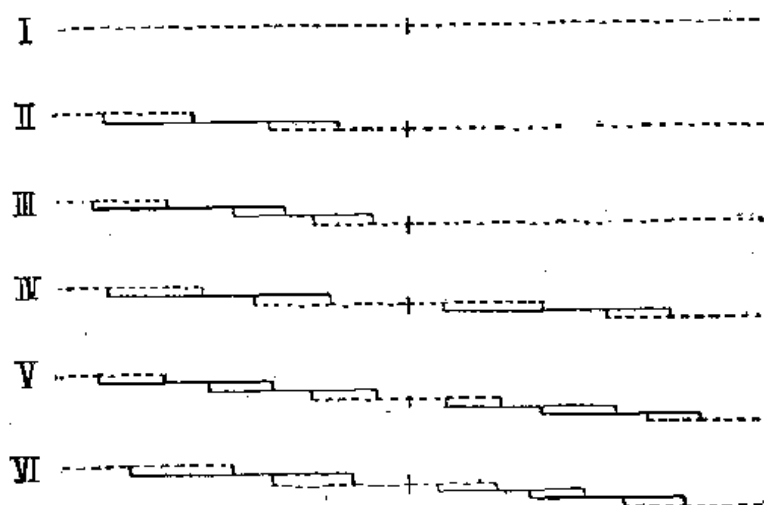


то нужно взять всѣ мыслимыя комбинаціи ихъ. Это даетъ шесть возможныхъ комбинацій I I, I II, I III, II II, II III, III III. Эти шесть діаграммъ представлены на черт. 41, причемъ вертикальный штрихъ показываетъ отношеніе, въ которомъ образуется



Черт. 40 (24).

новое соединеніе  $AB$  изъ составныхъ частей. При этомъ нужно особенно подчеркнуть, что такое указаніе внесено только для большей наглядности. Заранѣе, конечно, объ этомъ ничего неизвѣстно, потому что вѣдь изслѣдованіе должно сначала установить образовалось ли такое вещество  $AB$  или нѣтъ.



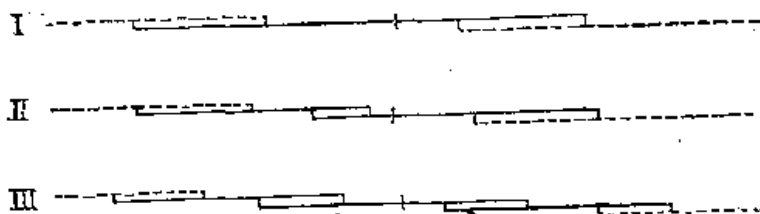
Черт. 41, ggg.

Сравненіе позволяетъ видѣть, что діаграммы черт. 40 всѣ оказываются среди тѣхъ, которыя изображены на черт. 41. Онѣ получаются благодаря тому, что простая линия раствора I на черт. 40 соединяется съ I, II и III. Такъ какъ на нашихъ чертѣмахъ только послѣдовательный порядокъ, а не длина соответствующихъ разстояній выражаетъ нѣчто определенное, то I, II и III на черт. 41 тождественны съ I, II и III на черт. 40 или 24.

Напротивъ того, діаграммы IV, V и VI на черт. 41 оказываются новыми.

Отсюда слѣдуетъ заключить: если діаграммы фазъ вида *ggg* IV, V и VI появляются между двумя газообразными веществами *A* и *B*, то возможно, что образовалось новое вещество *AB*. Напротивъ того, если появляются діаграммы *ggg* I, II и III, то можетъ оказаться и соединеніе, равно какъ и просто растворъ.

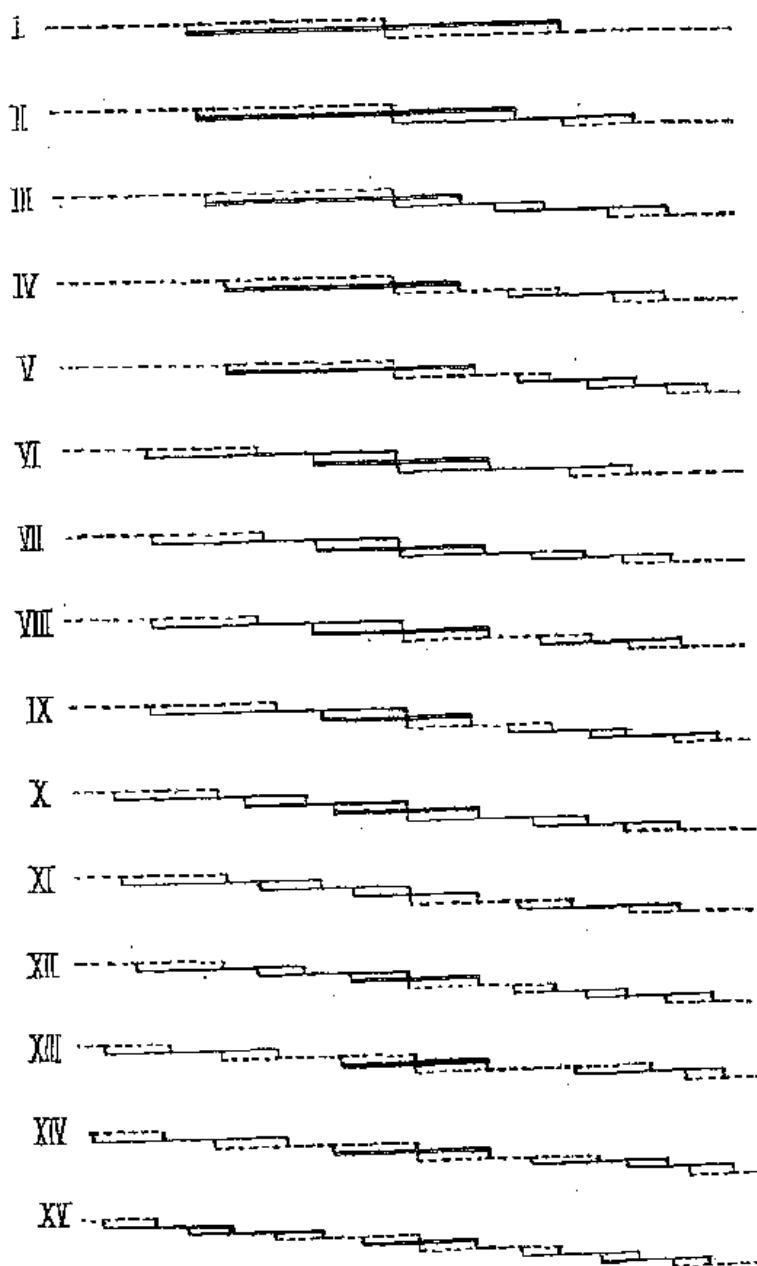
Случай *gfg*. Если изъ двухъ газовъ возникаетъ жидкость, то получаютъ соответствующія діаграммы фазъ, если взять всѣ комбинаціи діаграммы *gf* съ самой собой, причемъ вторая діаграмма должна быть взята въ обратномъ направленіи, т. е. въ видѣ *fg*. Такъ какъ, судя по черт. 27, оказалось только два случая *gf*, то имѣется три комбинаціи, именно I I, I II и II II. Соответствующія діаграммы представлены на черт. 42. Изъ этихъ діаграммъ двѣ первыя оказываются сходными съ *gg* II и III, такъ что въ этихъ случаяхъ опять такъ нѣтъ признака образованія новаго вещества. Напротивъ того, III является новымъ, и достаточно замѣтить подобный случай, чтобы обосновать заключеніе относительно образованія новаго вещества.



Черт. 42, *gfg*.

Случай *gsg*. Черезъ комбинацію пяти діаграммъ *gs* возникаетъ пятнадцать діаграммъ, представляющихъ случай образованія твердаго вещества изъ двухъ газовъ. Всѣ онѣ отличаются отъ ранѣе найденныхъ діаграммъ тѣмъ, что заключаютъ въ *среднѣй* одну твердую фазу. Этого никогда не можетъ быть у простого раствора. У простого раствора твердыя фазы могутъ встрѣчаться только на обоихъ концахъ діаграммы, такъ какъ всякое прибавленіе *понижаетъ* температуру плавленія чистаго вещества, т. е. обуславливаетъ возникновеніе жидкихъ фазъ. Далѣе, всѣ діаграммы на черт. 43 характеризуются тѣмъ, что при точкѣ, выражающей отношеніе, въ которомъ *A* и *B* соединяются въ *AB*, каждый разъ наступаетъ какая нибудь *перемѣна фазъ* около твердой фазы *AB*. Здѣсь имѣютъ мѣсто всевозможныя слѣдствія измѣненія: газа въ газъ, газа въ жидкость и жидкости въ жидкость. Эта перемѣна фазъ происходитъ такимъ образомъ, что относительное количество мѣняющейся фазы при приближеніи къ соединительному отношенію падаетъ до нуля; значить, при самомъ соединительномъ отношеніи

имѣется *только твердая фаза*, а если перейти это отношеніе, то *начинаетъ появляться новая фаза*, первоначально въ *самомъ незначительномъ количествѣ*.



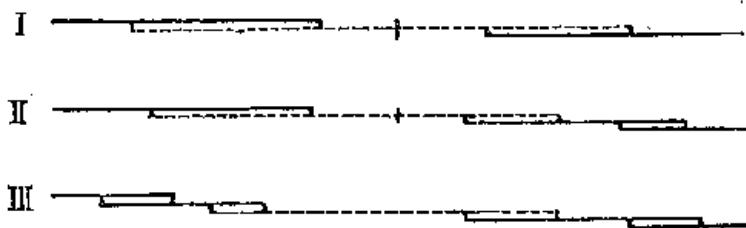
Черт. 43, *gsg*.

Сходныя явленія повторяются позднѣе во *всѣхъ случаяхъ*, гдѣ продуктомъ *взаимодѣйствія А и В* оказывается *твердое вещество*. Во *всѣхъ* такихъ случаяхъ можно не только *узнать и обнаружить* съ *увѣренностью* образованіе *соединенія*, но *каждый разъ*.

имѣется также возможность установить въсовое отношеніе соединенія  $A : B$ .

Случай  $fgf$ . Здѣсь дѣло идетъ о тѣхъ же самыхъ діаграммахъ раствора, изъ какихъ полученъ былъ случай  $gfg$ , т.-е. о двухъ діаграммахъ  $gf$ . Только въ данномъ случаѣ онѣ комбинируются въ обратномъ порядкѣ, потому что теперь онѣ складываются стороной-газъ, отодвигая наружу сторону-жидкость, тогда какъ при  $gfg$  это было наоборотъ.

Изъ трехъ случаевъ, изображенныхъ на черт. 44, два первые оказываются аналогичными съ  $ff$  III и IV, т.-е. не могутъ служить для констатированія химическаго процесса. Тогда какъ III является новымъ и подтверждаетъ заключеніе относительно возникновенія новаго вещества.



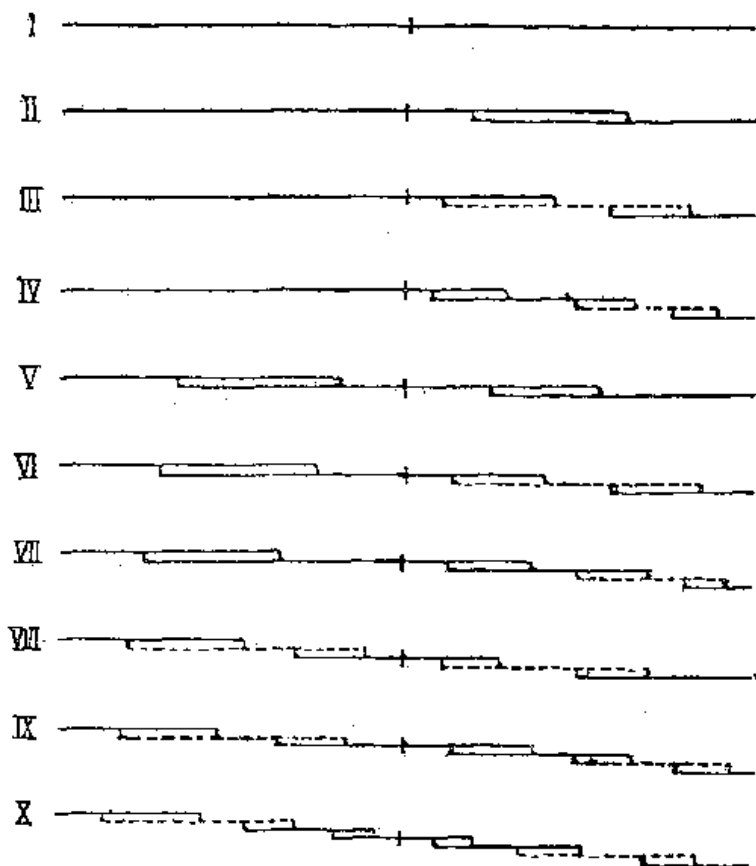
Черт. 44.

Случай  $fff$ . Изъ четырехъ діаграммъ для  $ff$  получается десять комбинацій, черт. 45. Изъ нихъ пять, именно I, II, III, IV и VI сходны съ одной изъ четырехъ діаграммъ  $ff$ , причемъ IV и VI можно считать одинаковыми, пять остальныхъ оказываются новыми и потому допускаютъ заключеніе о возникновеніи соединенія.

Слѣдуетъ еще замѣтить, что  $ff$  IV, которая оказывается не симметричной, но съ обѣихъ сторонъ оканчивается одной жидкой фазой, можетъ комбинироваться двумя различными способами съ другими діаграммами, а именно, въ прямомъ и обратномъ порядкѣ. Если считаться съ такимъ различіемъ, то могло бы получиться кромѣ того еще три діаграммы. Я не имѣлъ въ виду представлять и эти различія, такъ какъ всѣ они появляются при новыхъ, характерныхъ для соединенія, діаграммахъ, слѣдовательно, не могутъ давать повода къ какомунибудь сомнѣнію.

Случай  $fsf$ . Шесть случаевъ  $fs$  даютъ 21 комбинацію сами съ собой; настолько, слѣдовательно, велико число діаграммъ, которыя могутъ возникать въ томъ случаѣ, когда двѣ жидкости соединяются, образуя твердое вещество. Впрочемъ, нѣтъ необходимости вычерчивать всѣ эти діаграммы; потому что здѣсь мы имѣемъ опять исключительно такіе случаи, въ которыхъ твердые

фазы являются въ среднихъ, но нѣтъ ихъ на концѣ. Такъ какъ подобныя діаграммы всегда исключаются у растворовъ, то каждый случай такого рода несомнѣнно говоритъ относительно возникновенія новаго вещества.

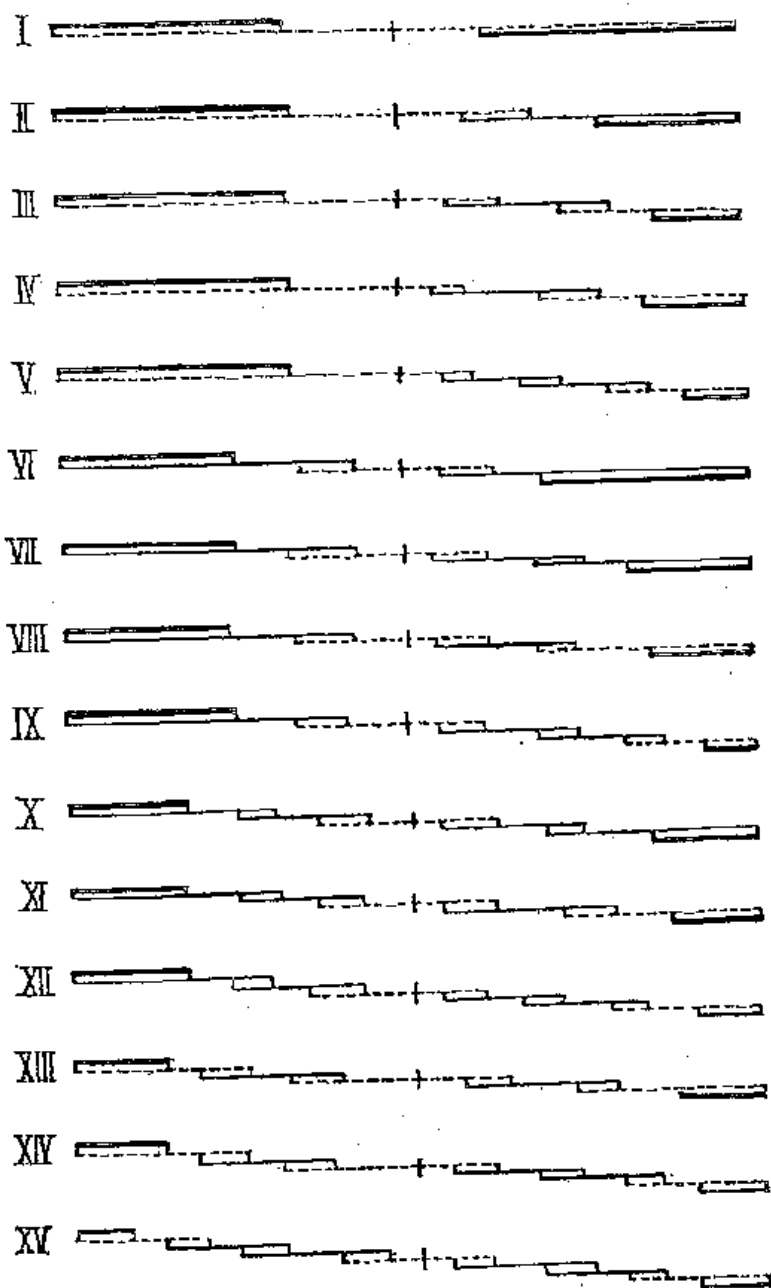


Черт. 45.

Случай *sgs*. Здѣсь опять вопросъ сводится къ комбинаціямъ пяти діаграммъ *gs* съ самими собой, отчего получается 15 частныхъ случаевъ. Этотъ случай отличается отъ *qsg*, потому что теперь смыкаются между собой не концы съ твердой фазой, но концы съ газообразной фазой. Благодаря этому осуществляется нѣсколько повтореній діаграммъ, которыя уже являлись при растворахъ *ss*. Поэтому необходимо начертить всѣ случаи, что и сдѣлано на черт. 46.

При сравненіи черт. 46 съ черт. 26 оказывается, что всѣ діаграммы растворовъ, у которыхъ между твердыми фазами появляются и газы, повторяются среди діаграммъ для *sgs*. II, IX, X, III, IV, VII на черт. 46 аналогичны I—VII на черт. 26. Напротивъ того, діаграммы VIII—XV являются новыми и приводятъ къ заключенію о присутствіи новаго соединенія.

Этому значительному разнообразію, разумѣется, не соответствуетъ подобное же большое экспериментальное значеніе. Большинство химическихъ процессовъ протекаетъ въ такомъ направ-



Черт. 46, *sgs*

леніи, что изъ газовъ образуются жидкости или твердыя вещества, изъ жидкостей—твердыя вещества, и несравненно гораздо рѣже процессы обратнаго характера. Поэтому образованіе газовъ изъ

твердыхъ веществъ приходится признать, какъ самый рѣдкій изъ всѣхъ случаевъ. Скорѣе всего такіе процессы происходятъ при повышенныхъ температурахъ.

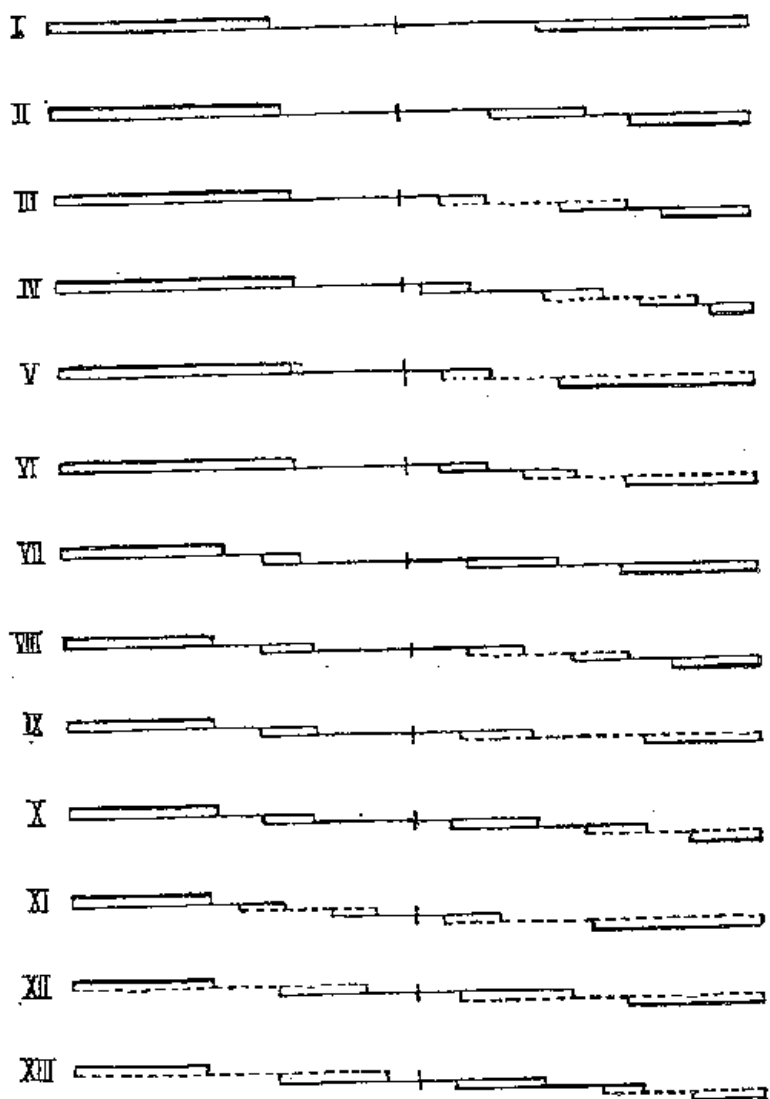
Случай *sfs*. Такъ какъ имѣется шесть случаевъ *fs*, то исчерпывающее комбинированіе давало бы не менѣе 21 случая. На этотъ разъ мы не можемъ такъ же, какъ при *fsf*, обойтись безъ изслѣдованія отдѣльныхъ случаевъ въ виду того, что исключена аналогія съ діаграммами раствора. Такая аналогія даже несомнѣнно отчасти имѣется и здѣсь, когда твердыя фазы появляются на концѣ, а не въ серединѣ.

Впрочемъ, число случаевъ, которые приходится вычерчивать и изслѣдовать, существенно можетъ быть сокращено. Такъ какъ вопросъ можетъ идти о сходствѣ съ діаграммами *ss*, то слѣдующее разсужденіе приводитъ насъ къ цѣли. На черт. 26 высшее число двухфазныхъ областей, имѣющихся на одной діаграммѣ, равняется пяти, именно у IV. Поэтому изъ числа возможныхъ діаграммъ для *zfs* намъ нужно изслѣдовать только тѣ, которые обнаруживаютъ не болѣе пяти двойныхъ линий или двухфазныхъ областей. Благодаря этому мы можемъ ограничить изслѣдованіе 13 діаграммами, которыя изображены на черт. 47.

Среди этихъ діаграммъ новыми оказываются только двѣ, а именно VII и XI; прочія всѣ уже встрѣчаются между *ss*. При этомъ дальше выходитъ, что двѣ діаграммы въ одинаковомъ видѣ встрѣчаются два раза, именно IV и VIII, VI и IX. Онѣ отличаются между собой лишь тѣмъ, что точка, отвѣчающая образованію новаго соединенія, помѣщается не въ одномъ и томъ же мѣстѣ. Отсюда видно, что такія діаграммы не только не даютъ рѣшенія, произошло ли соединеніе, но даже, если какимъ либо инымъ путемъ это найдено, не позволяютъ заранѣе опредѣлить область, въ которой оно находится. Въ прежнихъ діаграммахъ мы имѣли послѣдній случай.

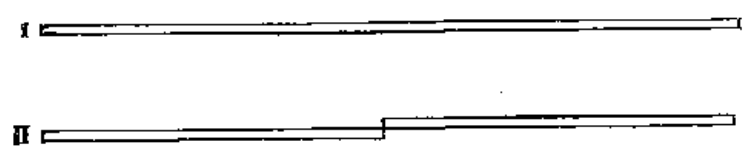
Случай *sss*. Исчерпывающая комбинація десяти случаевъ *ss* самихъ съ собою дала бы 55 діаграммъ. Но такъ какъ опять одна твердая фаза встрѣчается въ серединѣ каждой діаграммы, то мы заранѣе знаемъ, что ни одна діаграмма раствора не можетъ походить ни на одну изъ этихъ діаграммъ. Даже если между ними не встрѣчаются жидкія или твердыя фазы, такъ что въ результатѣ всѣхъ отношеній *A* къ *B* имѣются только твердыя фазы, то діаграмма при появленіи твердаго соединенія *AB* отличается отъ того случая, когда образуется просто твердая смѣсь *A* и *B*. Соответствующія діаграммы фазъ имѣли бы видъ какъ на черт. 48, гдѣ II изображаетъ случай возникновенія твердаго соединенія,

тогда какъ I характеризуетъ простую смѣсь. Измѣненіе жирной черты въ II выражаетъ, что въ этой точкѣ исчезаетъ одна твердая



Черт. 47, sfs.

фаза и вмѣсто нея появляется другая. Слѣдовательно, если  $A$  и  $B$  взяты въ томъ отношеніи, которое отвѣчаетъ этой точкѣ, то



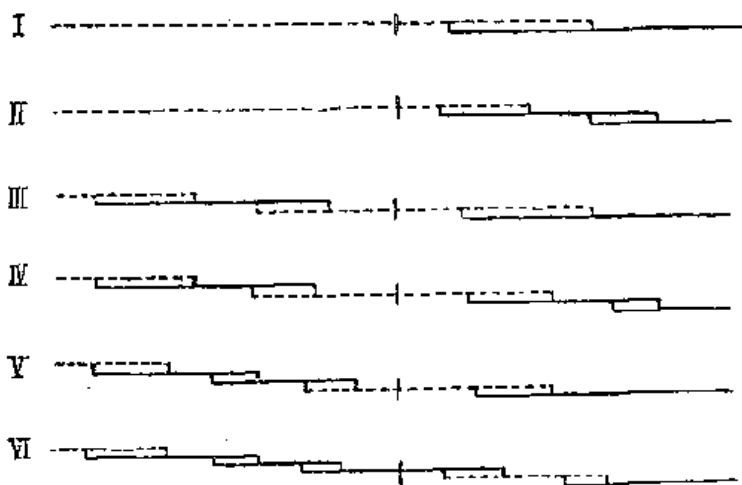
Черт. 48.

будетъ появляться только единственная твердая фаза, а именно, соединеніе  $AB$ , и внѣ этого отношенія будетъ смѣсь  $AB$  съ  $A$  или съ  $B$ . Очевидно, это существенно отличается отъ того случая,



когда не наступает никакого соединенія, потому что тамъ нѣтъ конечнаго отношенія двухъ веществъ, при которомъ въ наличности оказывается лишь единственная твердая фаза.

Случай *ggf*. Этимъ сопоставленіемъ начинается вторая группа діаграммъ фазъ, въ которыхъ изъ двухъ компонентов въ различной формѣ состоянія возникаетъ третье вещество. При этомъ, значить, въ комбинацію вступаютъ уже не отдѣльные случаи одной группы сами съ собой, но комбинируются случаи изъ двухъ группъ. Поэтому и число комбинацій опредѣляется уже не съ помощью ряда  $1+2+3+\dots+n$ , гдѣ  $n$ —число случаевъ въ группѣ, но съ помощью произведенія  $m \cdot n$ , гдѣ  $m$  и  $n$ —число случаевъ двухъ участвующихъ группъ.



Черт. 49, *ggf*.

Для *ggf* входятъ группы *gg* и *gf*; значить, число случаевъ  $3 \cdot 2 = 6$ . Они изображены на черт. 49. При сравненіи съ діаграммами раствора *gf* (черт. 27) оказывается, что послѣднія представлены (I и II); четыре другія діаграммы оказываются новыми.

Случай *gff*. Нѣтъ необходимости предварительно чертить десять діаграммъ этого случая, чтобы выяснитъ себѣ результатъ комбинацій. Если прибавить непрерывную линію жидкости, черт. 25, I, въ двумъ діаграммамъ *gf*, то онѣ остаются въ сущности безъ измѣненія, значить, повторяются также и тогда, когда наступаетъ соединеніе. Напротивъ того, восемь другихъ случаевъ всѣ оказываются болѣе сложными и потому позволяютъ обнаружить соединеніе.

Случай *gsf*. Какъ всегда, когда соединеніе имѣетъ твердую форму состоянія, здѣсь получаютъ исключительно новыя формы. Поэтому  $5 \cdot 6 = 30$  новыхъ діаграммъ не требуется чертить отдѣльно.

Случай *ggs*. Черезъ прибавленіе непрерывной линіи газа *gg* I къ пяти діаграммахъ *gs* получается столько же случаевъ, которые формально соответствуютъ простымъ растворамъ *gs*; поэтому они не представляютъ никакого различія. Прибавленіе *gs* I къ тремъ случаямъ *gg* точно также дастъ повторенія. Слѣдовательно, семь діаграммъ изъ пятнадцати оказываются сходными съ соответствующими діаграммами раствора, тогда какъ восемь другихъ являются новыми и характеризуютъ соединеніе.

Случай *gfs*. Изъ двѣнадцати возможныхъ случаевъ четыре оказываются сходными съ діаграммами раствора *gs*, отъ II до V. Напротивъ того, діаграмма раствора *gs* I здѣсь не находитъ повторенія, потому что не содержитъ жидкой фазы.

Случай *gss*. Изъ пятидесяти возможныхъ здѣсь различныхъ случаевъ ни одинъ не имѣетъ сходства съ какой нибудь діаграммой раствора, потому что въ среднѣй каждой содержится твердая фаза.

Случай *fgs*. Здѣсь мы имѣемъ десять случаевъ, изъ которыхъ четыре повторяются среди растворовъ *fs*. Это все такіе случаи, когда въ растворахъ можетъ появляться между жидкой и твердой одна *газообразная фаза*. Шесть другихъ случаевъ *fgs* являются новыми и характеризуютъ соединеніе *AB*.

Случай *ffs*. Изъ 24 діаграммъ, которыя получаются черезъ комбинированіе *ff* съ *fs*, я нахожу одиннадцать сходныхъ съ діаграммами раствора *fs*, причемъ встрѣчаются неоднократно повторенія. Остальные являются новыми.

Случай *fss*. Всѣ 60 діаграммъ этой группы являются новыми, какъ это бываетъ всегда, когда соединеніе оказывается твердымъ.

**Заключеніе.** Полный обзоръ возможныхъ случаевъ для парнаго химическаго соединенія показываетъ, что всѣ діаграммы фазъ, связанныхъ съ простымъ взаимнымъ раствореніемъ участвующихъ веществъ, могутъ встрѣчаться и тогда, когда между двумя веществами получается химическое соединеніе за исключеніемъ единственнаго случая образованія смѣси двумя совершенно не вліяющими другъ на друга твердыми веществами. Слѣдовательно, если мы имѣемъ передъ собой діаграмму какого нибудь раствора, то всетаки остается открытымъ вопросъ, произошло ли при этомъ только раствореніе или же химическое соединеніе.

Но, кромѣ того, есть цѣлый рядъ болѣе сложныхъ діаграммъ, въ которыхъ этотъ вопросъ сразу разрѣшается въ смыслѣ химическаго соединенія.

Самыми несомнѣнными оказываются случаи, въ которыхъ получаются твердые вещества. Здѣсь, какъ совершенно общее явленіе, діаграмма фазъ отличается отъ діаграммы раствора; кромѣ

того этотъ случай всегда даетъ также возможность количественно опредѣлить составъ новаго вещества изъ его составныхъ частей. Отсюда выходитъ, что для отвѣта на вопросъ, образовалось ли новое вещество изъ данныхъ, прибѣгаютъ при всякой возможности къ такимъ условіямъ, при которыхъ можно ожидать возникновенія твердыхъ фазъ. Значитъ, если для реализаціи химическихъ процессовъ цѣлесообразны большей частью болѣе высокія температуры, поскольку онѣ обуславливаютъ болѣе значительныя скорости, то для изолированія и полученія въ чистомъ видѣ возможныхъ продуктовъ гораздо вѣрнѣе приводятъ въ цѣли низкія температуры. Конечно, при этомъ предполагается, что при пониженіи температуры не выходятъ за предѣлы устойчивой области новаго вещества; но такъ какъ области устойчивости для большинства веществъ практически не ограничены по направленію внизъ, то это въ положительномъ смыслѣ не вызываетъ существеннаго ограниченія задачи.

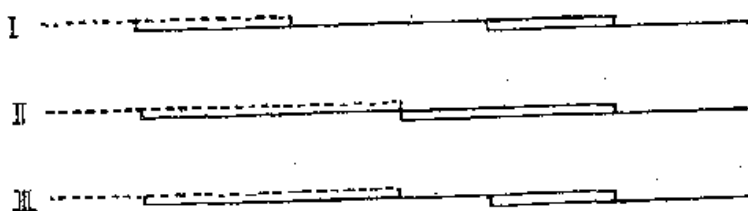
Несомнѣнность тѣхъ случаевъ, въ которыхъ возникаютъ твердыя фазы, какъ это непосредственно ясно изъ соответствующихъ разсужденій, зависитъ отъ того, что въ этихъ случаяхъ не получается *растворовъ*, иначе говоря, допускаютъ, что таковые не образуются. Понятно, у другихъ формъ состоянія также можетъ не оказаться замѣтной растворимости относительно данныхъ веществъ, и тогда обнаруживаются тѣ же самыя опредѣленія явленія, какія вообще бывають въ случаѣ твердыхъ веществъ. Соответствующія діаграммы фазъ въ такомъ случаѣ измѣняются, такъ какъ теперь исчезаютъ однофазныя области раствора, которыя для полученія общей картины принимались имѣющими конечную величину. На ихъ мѣстѣ тогда располагаются *двухфазныя* области вплоть до мѣста соединительнаго отношенія между ними, а въ этомъ мѣстѣ наступаетъ мгновенная перемѣна, причемъ одна изъ фазъ исчезаетъ и замѣщается другой.

Для того, чтобы наглядно представить эти соотношенія на какомънибудь опредѣленномъ примѣрѣ, возьмемъ какуюнибудь діаграмму, на примѣръ, *ggf* II, стр. 191. Въ этомъ случаѣ допускается, что какъ газъ *A*, такъ и жидкость *B*, имѣють замѣтную растворимость во вновь образовавшемся жидкомъ веществѣ. Наоборотъ, если допустить, что и газъ и жидкость практически неразстворимы въ *AB*, то изображенная для удобства еще разъ на черт. 50 діаграмма I превращается въ II, на которой обѣ двухфазныя области соприкасаются другъ съ другомъ въ точкѣ соединительнаго отношенія.

Очевидно, что въ такомъ случаѣ соединительное отношеніе

опять таки получается непосредственно изъ наблюденія фазъ. Если практическая нерастворимость обнаруживается только для одной стороны, то къ мѣсту соединительнаго отношенія придвигается также только соответствующая двухфазная область. Если въ какомъ нибудь изъ таковыхъ случаевъ (черт. 50, III) мы не узнали инымъ путемъ отношенія растворимости (чего вообще нельзя предполагать), то и на основаніи диаграммы фазъ также нельзя узнать, имѣется ли такой случай, и диаграмма фазъ остается столь же неопредѣленной, какъ и въ общемъ случаѣ.

**Вліяніе температуры.** Подобно тому, какъ на стр. 171 и др. было изслѣдовано вліяніе температуры на диаграммы фазъ простого раствора, такъ теперь намъ нужно отвѣтить на общій вопросъ, въ какую форму выливается это вліяніе при образованіи соединенія въ случаѣ сложныхъ диаграммъ фазъ.



Черт. 50.

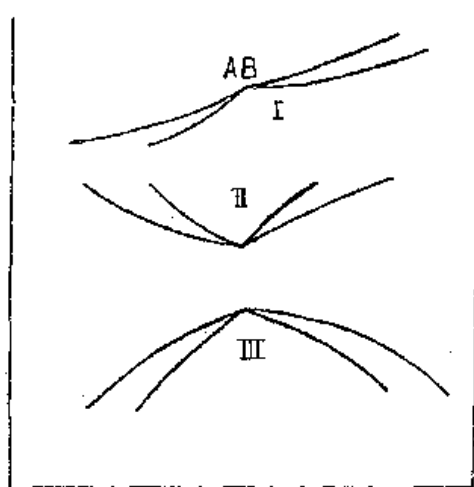
Вообще можно сказать, что соответствующія диаграммы изображаются въ видѣ комбинацій двухъ отдѣльныхъ диаграммъ въ такомъ же видѣ, какъ это имѣло мѣсто для изотермъ. Слѣдовательно, едва ли можетъ быть рѣчь о томъ, чтобы исчерпать въ такомъ смыслѣ всѣ возможные варіаціи. Да и по существу въ этомъ нѣтъ необходимости, такъ какъ интересъ вопроса ограничивается только уясненіемъ особенностей *средней* части, въ которой располагается соединеніе.

Въ этой средней части прежде всего всегда находится нѣкоторая точка, въ которой соединеніе имѣется, какъ чистое вещество, а именно, тамъ, гдѣ *A* и *B* взяты какъ разъ въ такомъ отношеніи, въ какомъ они образуютъ соединеніе безъ остатка или безъ избытка. Въ обѣ стороны отъ этой точки сверхъ того оказывается избытокъ *A* или *B*; этотъ избытокъ образуетъ непрерывный рядъ растворовъ, если въ среднихъ диаграммы находится *газъ* или *жидкость*; если *AB* твердое вещество, то, наоборотъ, въ этой точкѣ оказывается чистое твердое вещество, а по обѣимъ сторонамъ къ нему примыкаютъ новыя фазы какой угодно формы состоянія.

Съ этой точки зрѣнія безъ труда выясняются свойства трехъ родовъ линій, которыя здѣсь имѣются въ виду. Дѣло въ томъ,

что въ точкѣ  $AB$  могутъ касаться другъ друга или двѣ *линии кипѣнія*, или двѣ *линии плавленія*, или двѣ *линии сублимированія*, или наконецъ одна *линія плавленія* и одна *линія сублимированія*. Последніе два изъ названныхъ типовъ не могутъ имѣть точки касанія съ какой нибудь *линіей кипѣнія*, такъ какъ по обѣимъ сторонамъ отъ точки  $AB$  оказывается твердая фаза, разъ таковая находится на одной сторонѣ.

Въ случаѣ касанія двухъ *линій кипѣнія* получаются формы, изображенныя на черт. 51. Онѣ характеризуются тѣмъ, что на томъ мѣстѣ, гдѣ находится  $AB$ , жидкость ведетъ себя, какъ чистое вещество, такъ какъ тамъ встрѣчаются обѣ границы двухфазнаго поля, такъ что паръ имѣетъ тотъ же самый составъ, что и жидкость. Кромѣ того, оба поля и ограничивающія ихъ *линии* сходятся въ точкѣ  $AB$  всегда подъ нѣкоторымъ *конечнымъ угломъ*, слѣдовательно, тамъ имѣется перегибъ, вмѣсто непрерывнаго протяженія. Значитъ, если изслѣдовать нѣсколько жидкостей изъ такой средней области (вообще не изъ однофазной области, расположенной на концѣ) относительно ихъ *условій кипѣнія*, то, во-первыхъ, можно узнать, находится ли въ этой области точка соединенія  $AB$ , а во-вторыхъ, на какой составъ она приходится.



Черт. 51.

Понятно, легче всего это обнаружить въ томъ случаѣ, если точка  $AB$  вмѣстѣ съ тѣмъ представляетъ собой особенную величину, какъ на черт. 51, II и III. Но и въ случаѣ I отношенія могутъ быть такими, что не явится сомнѣнія въ наличности перегиба. Но при всѣхъ условіяхъ поведеніе этихъ жидкостей при дестилляціи и констатированіе нѣкоторой постоянной точки кипѣнія даже въ односторонне направляющейся *линіи кипѣнія* дадутъ несомнѣнное доказательство въ пользу присутствія соединенія.

При сравненіи черт. 51 съ *линіями кипѣнія* (черт. 9 и 11, стр. 122 и 128) для простыхъ растворовъ нельзя не признать вышшняго сходства. Въ этомъ и состоитъ причина того, что одно разсмотрѣніе изотермическихъ *диаграммъ фазъ* какъ разъ въ этихъ случаяхъ не всегда могло привести къ рѣшенію. Въ особенности двухсторонніе случаи II и III также очень сходны, потому что

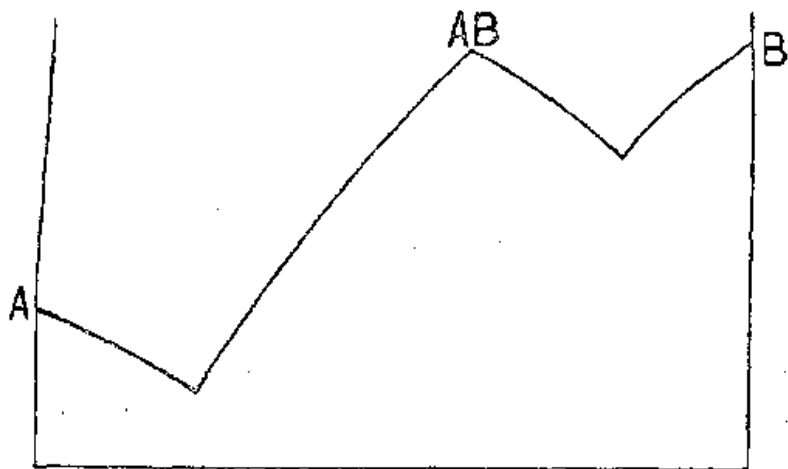
жидкости, соответствующія особеннымъ точкамъ линіи кипѣнія, перегоняются при постоянной температурѣ, т. е. являются *гилотропными*. Отличіе раствора отъ соединенія основывается прежде всего на томъ, что у раствора линіи кипѣнія *непрерывны*, тогда какъ въ случаѣ соединенія въ ходѣ ихъ имѣется *пересгибъ*. Позднѣе мы подробно разберемъ дальнѣйшее отличіе, основанное на томъ, что у соединенія особенныя точки *не зависятъ отъ температуры* (которую легко можно измѣнять въ широкихъ предѣлахъ, измѣняя давленіе) и приходятся на одинъ и тотъ же составъ, тогда какъ у раствора особенныя точки, въ зависимости отъ температуры, переимѣняются относительно состава. Тогда же вообще будетъ показано, что отношеніе  $A:B$ , выражающее составъ соединенія, не зависитъ отъ температуры, пока остаются въ устойчивой области веществъ.

Слѣдовательно, изотермическія діаграммы фазъ въ данномъ случаѣ не разѣ оставляли открытымъ вопросъ: имѣемъ ли мы соединеніе или растворъ, тогда какъ при изслѣдованіи, охватывающемъ нѣсколько температуръ (а въ случаѣ надобности — давленій), мы получаемъ опредѣленный отвѣтъ; разумѣется, только при томъ условіи, что соединеніе  $AB$  образуется изъ составныхъ частей  $A$  и  $B$  *столна*. Если такое предположеніе не выполняется, т. е. въ случаѣ неполнаго соединенія, а тѣмъ самымъ въ случаѣ гомогеннаго равновѣсія между соединеніемъ и его составными частями, оказывается несостоятельнымъ также и этотъ признакъ, такъ какъ тогда въ точкѣ  $AB$  вмѣсто чистаго вещества оказывается тройной растворъ изъ  $A$ ,  $AB$  и  $B$ , который обнаруживается, какъ таковой, при перегонкѣ, а также въ связи съ его присутствіемъ благодаря исчезновенію пересгиба на мѣстѣ  $AB$  и появленію вмѣсто него округленной кривой.

Картина еще проще, когда  $AB$  является въ твердой формѣ состоянія. Въ этомъ случаѣ линія плавленія непосредственно складывается изъ двухъ линій плавленія типичной формы черт. 17 стр. 140. Слѣдовательно, получается форма, изображенная на черт. 52, т. е. зигзагообразная линія, высшія точки которой представляютъ собой температуры плавленія чистыхъ веществъ, а низшія точки — эвтектическія точки смежныхъ веществъ. Слѣдуетъ уже теперь замѣтить, что, если даже образуется больше одного соединенія между  $A$  и  $B$ , то появляется лишь соответствующе усложненная зигзагообразная линія. Число вершинъ на ней соответствуетъ числу существующихъ между  $A$  и  $B$  соединеній.

Сдѣланное сейчасъ замѣчаніе для случая химическаго *равновѣсія* можно повторить и здѣсь, но оно можетъ касаться только

жидкой фазы, такъ какъ у твердой гомогенное равновѣсiе исключено самымъ опредѣленiемъ. Значитъ, въ то время какъ въ твердомъ состоянiи соединенiе  $AB$  существуетъ, какъ таковое, его жидкое состоянiе является растворомъ изъ  $A$ ,  $AB$  и  $B$ . Слѣд-



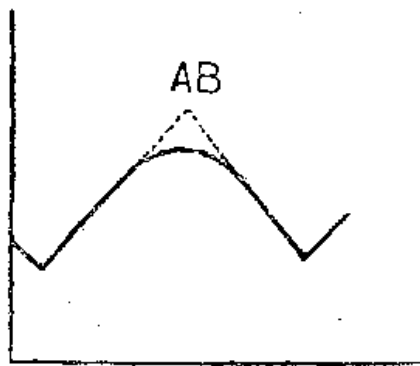
Черт. 52.

ствиемъ такого условiя является то, что вмѣсто угла при  $AB$ , черт. 52, тамъ является закругленiе, отношенiе котораго къ воображаемой линiи представлено на черт. 53.

Для случая линiи сублимированiя можно дословно повторить изложенныя сейчасъ разсужденiя, такъ какъ видъ этой линiи оказывается по типу аналогичнымъ съ линiей плавленiя.

Черезъ это разрѣшается и тотъ случай, когда по одну сторону отъ  $AB$  оканчивается линiя плавленiя, по другую сторону—линiя сублимированiя.

Такъ какъ во всѣхъ указанныхъ случаяхъ изотермическая диаграмма фазъ уже рѣшила вопросъ о существованiи и составѣ соединенiя, то при составленiи температурной диаграммы рѣчь можетъ быть только о подтвержденiи. Но все же изслѣдованiе этой послѣдней диаграммы является однимъ изъ самыхъ продуктивныхъ средствъ для того, чтобы такого рода опредѣленiя быстро и вѣрно приводили къ цѣли.



Черт. 53.

**Общия условiя.** Теперь мы оставимъ въ сторонѣ прежнее предположенiе, по которому для рѣшенiя вопроса о возникновенiи новаго соединенiя должны служить исключительно диаграммы фазъ,

причемъ во время всего изслѣдованія мы поддерживаемъ температуру и давленіе на неизмѣнной высотѣ. Благодаря предшествующему разсужденію мы получили ту выгоду, что опредѣлили всѣ случаи, въ которыхъ уже одна только діаграмма фазъ допускаетъ несомнѣнное рѣшеніе; поэтому намъ нужно подробно изслѣдовать лишь тѣ случаи, въ которыхъ діаграмма фазъ химическаго процесса формально согласуется съ діаграммой для простого раствора. Здѣсь можно будетъ отвѣтить на вопросъ, какія другія средства могутъ дать рѣшеніе того же самаго вопроса, и далѣе, какія средства могутъ быть применены для установленія отношенія, въ которомъ соединяются вещества  $A$  и  $B$  для образованія новаго сложнаго вещества  $AB$ .

Тѣ же самыя соображенія соответствующимъ образомъ будутъ затѣмъ использованы для отвѣта на второй вопросъ во всѣхъ тѣхъ случаяхъ, въ которыхъ діаграмма фазъ, хотя и обнаруживаетъ существованіе новаго соединенія, но не указываетъ его состава.

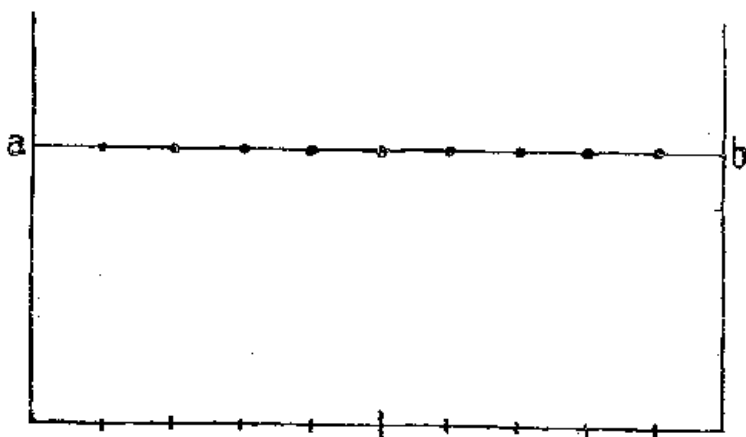
**Два газа.** Самый общій и чаще всего встрѣчающійся случай для двухъ газовъ, именно такой, что они во всѣхъ отношеніяхъ образуютъ другъ съ другомъ растворы, не отличался (стр. 165) отъ того, когда изъ двухъ газовъ получается кромѣ того газообразное соединеніе, при томъ предположеніи, что всѣ участвующія вещества достаточно далеко отстоятъ отъ ихъ точки сжиженія и потому не выделяютъ жидкихъ фазъ. Правда, для рѣшенія вопроса относительно образованія газообразнаго соединенія  $AB$  возможно было бы попытаться, соответственно только что сказанному, перейти путемъ пониженія температуры въ область жидкихъ и твердыхъ фазъ. Но при такой операциіи не была бы исключена возможность допустить, что соединеніе произошло лишь при этихъ низкихъ температурахъ, другими словами, что его высшая граница устойчивости расположена ниже температуры опыта. Поэтому нужно изслѣдовать, нельзя ли рѣшить вопросъ объ образованіи новаго вещества въ газообразной системѣ прямымъ путемъ, не измѣняя температуры (и давленія), а пользуясь иными признаками. Въ результатѣ оказывается, что такое рѣшеніе во всякомъ случаѣ принципиально возможно.

Средствомъ для этого въ случаѣ газовъ служить высказанный на стр. 94 законъ, по которому всѣ свойства газовыхъ растворовъ могутъ быть представлены, какъ соответственно выведенная сумма свойствъ ихъ составныхъ частей. *Каждый разъ, когда при измѣреніи законъ оказывается не выполненнымъ, мы имѣемъ образованіе некоторой новой составной части.*

Если, напримѣръ, сперва изслѣдовать величину взятаго свой-



ства у чистой составной части  $A$ , затѣмъ у растворовъ, составленныхъ послѣдовательно изъ  $0.9A$  и  $0.1B$ , изъ  $0.8A$  и  $0.2B$  и т. д., и наконецъ у чистаго  $B$ , затѣмъ нанести измѣренныя величины перпендикулярно къ некоторой прямой, раздѣленной на 10 частей, то указанный законъ въ случаѣ газовыхъ растворовъ выразится такимъ образомъ, что отдѣльныя точки для величины свойства въ растворахъ лежатъ на *прямой*, соединяющей между собой эти величины у свободныхъ составныхъ частей. При этомъ слѣдуетъ принять во вниманіе, что разъ такія специфическія свойства отнесены къ какой нибудь *вѣсовой единицѣ*, то при оцѣнкѣ ихъ составъ растворовъ опредѣляется также *по вѣсу*, равно какъ въ случаѣ примѣненія объемной единицы, составъ оцѣнивается по объему.



Черт. 54.

Простой примѣръ представляетъ собственно самъ объемъ, если только давленіе и температура поддерживаются постоянными. Изслѣдуя объемы разлчныхъ растворовъ, состоящихъ изъ  $A$  и  $B$ , и приготовленныхъ въ описанномъ порядкѣ, всегда находятъ, что объемъ раствора равенъ суммѣ парціальныхъ объемовъ составныхъ частей. Значитъ; если  $a$ —объемъ  $A$ , и если послѣдовательно замѣнять каждую десятую его равнымъ объемомъ  $B$ , то общій объемъ остается неизмѣннымъ, разъ только не образуется никакого новаго вещества. Слѣдовательно, всѣ точки лежатъ на одной и той же высотѣ и вся диаграмма представляется такой, какъ на черт. 54.

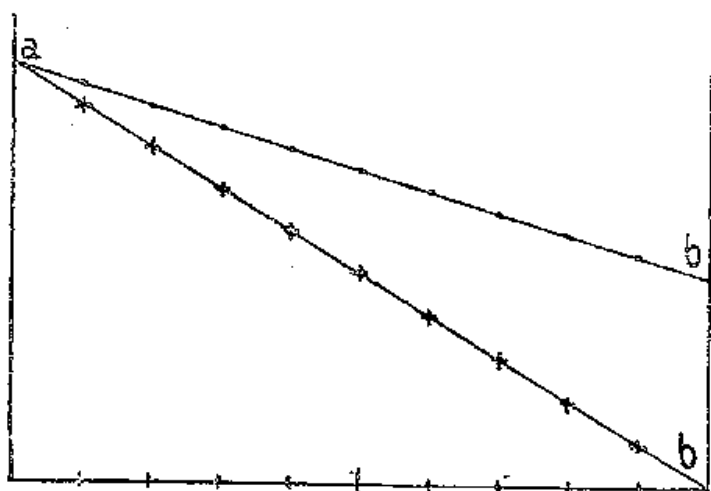
Напротивъ того, если происходитъ измѣненіе общаго объема, такъ что вмѣсто горизонтальной прямой получается какая нибудь линія иной формы, то вмѣстѣ мѣсто образованіе новаго вещества.

Обратное заключеніе не всегда вѣрно. Бываютъ случаи, когда, несмотря на образованіе новаго вещества, общій объемъ остается

измѣняемымъ. Но тогда другія свойства обнаруживаются отклоненіе отъ закона газовыхъ растворовъ, и притомъ вообще всё способны къ измѣненію специфическія свойства<sup>1)</sup>.

Если ни у одного свойства не обнаруживается отклоненія отъ простого закона суммированія, то этимъ доказано, что не образовалось *никакого* новаго вещества.

Если дѣло не такъ просто, какъ сейчасъ было допущено, то у насъ оказывается вообще слѣдующее изображеніе. Пусть  $a$  есть величина свойства у чистаго  $A$  и  $b$ —величина для чистаго  $B$ . Тогда это свойство у всѣхъ растворовъ изъ  $A$  и  $B$  будетъ имѣть величины, которыя опредѣляются точками линіи  $ab$ , черт. 55.



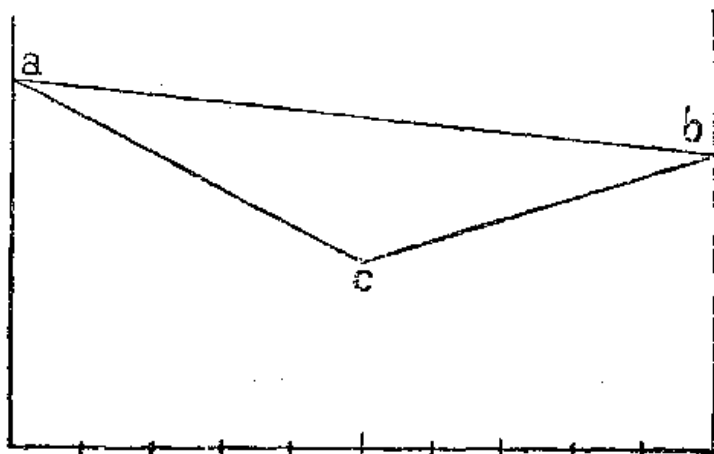
Черт. 55.

При этомъ понятно также, что свойство для одного изъ газовъ можетъ имѣть величину нулевую (если, напримеръ, одинъ изъ газовъ цвѣтной, другой—бесцвѣтный). Тогда одна изъ точекъ  $a$  или  $b$  лежитъ на оси абсциссъ, какъ это представляетъ нижняя линія на черт. 55.

Форма, которую приметъ линія свойствъ, въ случаѣ возникновенія соединенія, образованія новаго чистаго вещества, можетъ быть получена, если принять въ соображеніе, что это новое газообразное вещество должно дать по обѣ стороны растворы съ первоначальными газами. Именно, мы можемъ представить себѣ, что получены всѣ существующія газовыя системы изъ новаго газа

<sup>1)</sup> Въ этомъ случаѣ имѣетъ мѣсто исключеніе изъ закона, по которому при измѣвленіи вещества всѣ свойства одновременно принимаютъ новыя величины. Какъ извѣстно, масса и вѣсъ при всѣхъ обстоятельствахъ, и даже при самыхъ коренныхъ измѣненіяхъ вещества, сохраняютъ свои величины безъ измѣненія. Въ указываемомъ частномъ случаѣ эта особенность принадлежитъ также и объему.

вмѣстѣ съ избыткомъ  $A$  или  $B$ , и поэтому онѣ должны имѣть соответствующія свойства. Если начнемъ съ единицы  $A$  и будемъ прибавлять къ нему сперва малое количество  $B$ , то оно будетъ вмѣстѣ съ  $A$  сплошн превращаться въ новое вещество, которое мы назовемъ  $AB$ . Полученное соединеніе  $AB$  образуетъ съ еще неизмѣнившимся остаткомъ  $A$  растворъ, къ которому применимы известные законы. Если прибавлять еще  $B$ , то происходитъ тоже самое, только съ возрастаніемъ доли  $AB$  относительно  $A$ . Продолжая такимъ образомъ, въ концѣ концовъ, мы должны дойти до некоторой точки, гдѣ все  $A$  всушило въ соединеніе съ  $B$ , и при этомъ нѣтъ уже никакого избытка  $B$ . Въ этотъ моментъ существуетъ газовая система изъ чистаго новаго вещества  $AB$ . При дальнѣйшемъ прибавленіи  $B$  получаются растворы  $AB$  и  $B$ , а конечнымъ членомъ ряда будетъ чистое  $B$ .



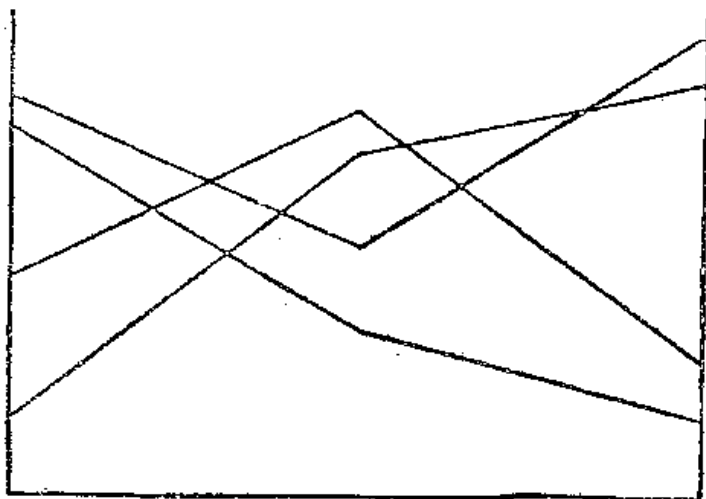
Черт. 56.

На основаніи сказаннаго вытекаетъ, что весь чертежъ, изображающій взаимодействіе между  $A$  и  $B$ , составленъ изъ двухъ частей, изъ которыхъ каждая судя по черт. 55, представлена прямой. Обѣ прямыя пересѣкаются, черт. 56, подъ определеннымъ угломъ  $acb$  потому что, если бы одна изъ прямыхъ была продолженіемъ другой, то свойство газа  $AB$  было бы свойствомъ некотораго простаго раствора двухъ газовъ, что мы раньше признали кевѣрымъ.

Впрочемъ, въ такомъ ли направленіи, какъ указано на черт. 57 или въ противоположномъ наклонены обѣ части чертежа, двѣ прямыя, это зависитъ отъ особенныхъ величинъ изслѣдуемаго свойства.

Изслѣдованіе реальныхъ случаевъ, на самомъ дѣлѣ, приводитъ болѣею частью къ формамъ описаннаго вида. Но иногда вмѣсто прямыхъ находятъ кривыя линіи, которыя въ совокупности, хотя

и даютъ діаграмму, похожую на черт. 56, но вмѣсто рѣзкаго перегиба въ точкѣ касанія двухъ прямыхъ обнаруживаютъ округленіе. Такіе случаи и при операцияхъ раздѣленія показываютъ исключительное отношеніе, которое мы объяснили (см. выше) тѣмъ, что соединеніе двухъ веществъ  $A$  и  $B$  въ  $AB$  происходитъ не *столна*, но что на ряду съ соединеніемъ  $AB$  могутъ существовать неизмѣненные компоненты  $A$  и  $B$ , которые въ общемъ образуютъ нѣкоторый растворъ. Мы не будемъ здѣсь вдаваться въ обсужденіе этихъ сложныхъ случаевъ; пока мы ограничиваемся исключительно такими при которыхъ соединеніе  $A$  и  $B$  при подходящихъ условіяхъ практически является полнымъ.



Черт. 57.

**Энергія.** Свойствомъ, присущимъ каждому веществу и поэтому и для всякаго газа имѣющимъ опредѣленную величину, является *содержаніе энергіи*. Правда, мы не можемъ опредѣлить ея полной величины, такъ какъ не существуетъ вещества, вполнѣ свободнаго отъ энергіи; но, конечно, можемъ измѣрять разности въ содержаніи энергіи, соответствующія даннымъ различіямъ состоянія въ какой либо системѣ. Почти всегда возможно провести опытъ такимъ образомъ, чтобы указанная разниця въ энергіи проявила себя въ формѣ тепла, а измѣреніе выделяющагося или поглощающагося количества тепла дастъ намъ непосредственно искомую разность.

Для энергіи въ ея совокупности также приложимъ законъ, который заключается въ томъ, что энергія въ какомъ нибудь газовомъ растворѣ представляетъ собой сумму парціальныхъ энергій составныхъ частей. Къ этому прибавляется то, что простое пзмѣненіе объема газа, когда не производится никакой вышней ра-

боты, однаково не обуславливаетъ никакого измѣненія всей энергій. Вслѣдствіе этого при смѣшиваніи газозъ, разъ они образуютъ только растворы, но не соединенія, никогда не происходитъ выдѣленія или поглощенія тепла, вообще не имѣетъ мѣста „тепловой эффектъ“ (Wärmetönung), при томъ условіи, конечно, чтобы давленіе и температура были одинаковы. Обратнo, слѣдовательно, явленіе теплового эффекта при смѣшиваніи двухъ газозъ является несомнѣннымъ признакомъ наступленія химическаго процесса въ тѣсномъ смыслѣ, т. е. образованія новаго вещества.

Поэтому математическое изображеніе этихъ отношеній составляется совершенно сходно съ ражѣ описанными общими отношеніями. Если  $a$  (черт. 56) есть энергія газа  $A$  и  $b$ —энергія  $B$ , то всѣ растворы  $A$  и  $B$  будутъ имѣть запасы энергій, представляемые соотвѣтствующими точками прямой  $ab$ . Напротивъ того, если образуется соединеніе  $AB$ , то вопросъ сведется къ двумъ прямымъ  $ac$  и  $cb$ , пересѣкающимся подъ нѣкоторымъ угломъ. Въ большинствѣ случаевъ вершина этого угла лежитъ ниже прямой, соединяющей  $a$  и  $b$ , черт. 56, какъ выраженіе того факта, что большинство процессовъ происходитъ съ выдѣленіемъ энергій. Благодаря этому сначала температура системы повышается, и для того, чтобы возстановить прежнюю температуру, нужно отнять соотвѣтствующее количество тепла. Поэтому, если требуется только обнаружить, но не измѣрить въ точности тепловой эффектъ, то можно также просто замѣтить температуру газа послѣ смѣшиванія  $A$  и  $B$ . Если она не измѣнилась то имѣется растворъ; если температура—ная, нежели первоначально, то мы имѣемъ дѣло съ химическимъ соединеніемъ.

**Законъ постоянныхъ отношеній.** На основаніи графическаго изображенія процесса при возникновеніи соединенія  $AB$  изъ веществъ  $A$  и  $B$  выходитъ, что это соединеніе изъ  $A$  и  $B$  образуется въ опредѣленныхъ отношеніяхъ по объему, а слѣдовательно, и по вѣсу. Это приложимо первоначально къ отдѣльному опыту. Затѣмъ мы можемъ убѣдиться, что отношеніе, которое получено изъ одного опыта, при одинаковыхъ условіяхъ мы опять находимъ и при повторныхъ опытахъ. Дѣло въ томъ, что по нашему предположенію  $A$  и  $B$  представляютъ собой чистыя вещества, т. е. вещества съ вполне опредѣленными специфическими свойствами. Тоже самое касается и соединенія  $AB$ . Такъ какъ свойства являются функциями состава, то постоянство свойствъ  $AB$  обуславливаетъ и постоянство отношеній, въ которомъ  $A$  и  $B$  комбинируются въ соединеніе  $AB$ .

Сначала слѣдуетъ отвѣтить на вопросъ, будетъ ли оставаться

одинаковымъ это отношеніе при другихъ температурахъ и давленіяхъ. На этотъ вопросъ въ опредѣленныхъ границахъ можно отвѣтить утвердительно, и притомъ на основаніи слѣдующихъ соображеній.

Чистое вещество является таковымъ всегда въ предѣлахъ нѣкотораго конечнаго интервала давленій и температуръ; другими словами, для каждаго чистаго вещества существуютъ границы давленія и температуры, въ которыхъ оно не получаетъ свойствъ раствора. Отсюда вытекаетъ, что и вещество  $AB$  въ известной области должно вести себя, какъ чистое вещество. Значитъ, при попыткахъ расщепленія путемъ отдѣленія фазъ оно будетъ вести себя гомогенно и цѣликомъ переходить въ другія формы состоянія или фазы. А это есть лишь иное выраженіе того, что въ этой области вещество  $AB$  образуется изъ  $A$  и  $B$  въ постоянномъ отношеніи. Потому что, если бы отношеніе измѣнялось, напримѣръ, въ зависимости отъ температуры, допустимъ, такимъ образомъ, что при болѣе высокой температурѣ въ соединеніе вступало бы меньшее количество  $A$  и большее количество  $B$ , то мы могли бы при этой температурѣ образовать соединеніе  $AB$ , а затѣмъ въ чистомъ состояніи охладить его до первоначальной температуры. Если бы оно принимало тамъ свой прежній составъ, то оно должно бы выдѣлять соответствующее количество  $B$ , не входящаго въ соединеніе, т. е. переходить въ растворъ. Но это противорѣчитъ допущенію, по которому  $AB$  есть чистое вещество, такъ какъ оно сохраняетъ свой характеръ несмотря на колебанія температуры. Слѣдовательно,  *$AB$  при всѣхъ температурахъ и давленіяхъ въ предѣлахъ его устойчивой области должно обладать одинаковымъ постояннымъ составомъ.*

Этотъ законъ называется *закономъ постоянныхъ пропорцій* или постоянныхъ отношеній. Первоначально онъ былъ доказанъ для газовъ. Оказалось, что понятіе о чистомъ веществѣ уже заключаетъ въ себѣ предположеніе, что составъ вещества изъ его компонентовъ является неизмѣннымъ въ предѣлахъ устойчивой области. Такъ какъ это соображеніе остается одинаковымъ, если вмѣсто чистыхъ веществъ въ газообразной формѣ разсматривать ихъ въ жидкой или твердой формѣ, то доказательство приобретаетъ общее значеніе. Другими словами: такъ какъ форма состоянія не входила ни въ посылки, ни въ выводы вышеуказаннаго доказательства, то это доказательство не зависитъ отъ формы состоянія и потому применимо для всѣхъ формъ состоянія. Поэтому мы формулируемъ его въ общемъ видѣ:

*Если изъ двухъ чистыхъ веществъ  $A$  и  $B$  получается сло-*

жное чистое вещество  $AB$ , то относивъя отношенія  $A$  и  $B$ , которыя требуются для образованія  $AB$ , оказываются неизмѣнными въ предѣлахъ устойчивой области, общей для трехъ веществъ.

Второй случай. Остается еще покончить съ диаграммами II и III на черт. 40 (стр. 183), которыя до сихъ поръ отдѣльно не разсматривались.

Чтобы рѣшить, имѣемъ ли мы дѣло въ этихъ случаяхъ съ растворомъ или газообразнымъ соединеніемъ, стоитъ только воспользоваться сейчасъ разобраннымъ вспомогательнымъ средствомъ по отношенію къ *средней* газовой области, въ предѣлахъ которой должно находиться соединеніе, если только оно образуется. Если указанныя испытанія дадутъ положительный или отрицательный результатъ, то въ этомъ же смыслѣ разрѣшается и общій вопросъ.

Тоже самое замѣчаніе относится ко всѣмъ послѣдующимъ случаямъ аналогичнаго характера. Слѣдовательно, достаточно будетъ вообще изслѣдовать простѣйшій случай, такъ какъ его примѣненіе къ спеціальнымъ случаямъ вытекаетъ безъ всякихъ дальнѣйшихъ разсужденій.

**Двѣ жидкости.** Согласно сейчасъ сказанному для разрѣшенія сомнительныхъ случаевъ у жидкостей достаточно разобрать простѣйшій случай, когда при всѣхъ отношеніяхъ между  $A$  и  $B$  существуетъ только одна жидкая фаза, другими словами, когда образовавшееся, положимъ, соединеніе, растворимо во всѣхъ пропорціяхъ какъ въ  $A$ , такъ и въ  $B$ .

Такъ какъ для жидкостей простые законы газовыхъ растворовъ уже не приложимы, то прежде всего несостоятельнымъ оказывается тотъ признакъ, который мы имѣли при газахъ въ формѣ отклоненія отъ этихъ законовъ. Другими словами, свойства жидкихъ растворовъ нельзя уже выражать на диаграммѣ прямыми линіями, соединяющими величины свойствъ составныхъ частей, но вмѣсто нихъ будутъ появляться болѣе или менѣе изогнутыя линіи.

Впрочемъ, одинъ существенный пунктъ остается сходнымъ съ прежнимъ случаемъ. При непрерывномъ измѣненіи количественнаго отношенія между  $A$  и  $B$  будетъ существовать одно опредѣленное значеніе, при которомъ ни  $A$ , ни  $B$  нѣтъ въ избыткѣ, и вся жидкость состоитъ изъ чистаго вещества  $AB$ . Такимъ образомъ, если изслѣдовать достаточное число довольно близко лежащихъ другъ къ другу системъ изъ  $A$  и  $B$  въ измѣняющихся отношеніяхъ, то при децилпрованіи или замораживаніи, соотвѣт-

ственно кристаллизацин, онѣ будутъ вести себя, вообще, какъ растворы, а свойства чистаго вещества обнаружатъ только та система, которая содержитъ обѣ составныя части въ соединительномъ отношеніи. При этомъ, наличность среди экспериментально получаемыхъ комбинацій состава, въ точности соответствующаго соединительному отношенію, зависѣла бы, конечно, отъ случайности. Но чѣмъ ближе растворы по своему составу къ названному отношенію, тѣмъ больше преобладаетъ чистое вещество  $AB$  сравнительно съ растворимой примѣсью. Въ одинаковой степени также и свойства раствора приближаются къ свойствамъ чистаго вещества, т. е. температура, при которой можетъ быть произведенъ переходъ въ другую форму состоянія колеблется все въ болѣе узкихъ предѣлахъ. Слѣдовательно, первоначально изслѣдованіе предпринималось въ болѣе широкихъ интервалахъ; выбералось тотъ интервалъ, въ которомъ обнаруживаются наиболѣе постоянныя температуры кипѣнія или замерзанія, а въ немъ берутъ все болѣе и болѣе узкіе интервалы, пока не найдутъ отношеніе, которое даетъ гидропный переходъ.

Этотъ общій пріемъ, разумѣется, предполагаетъ напередъ, что температурныя различія, которыя требуются для перегонки или для затвердѣванія, не выходятъ за предѣлы устойчивой области для разсматриваемаго вещества. Поэтому съ теоретической стороны важно спросить, нельзя ли рѣшить задачу также при постоянныхъ условіяхъ. На этотъ вопросъ можно отвѣтить утвердительно.

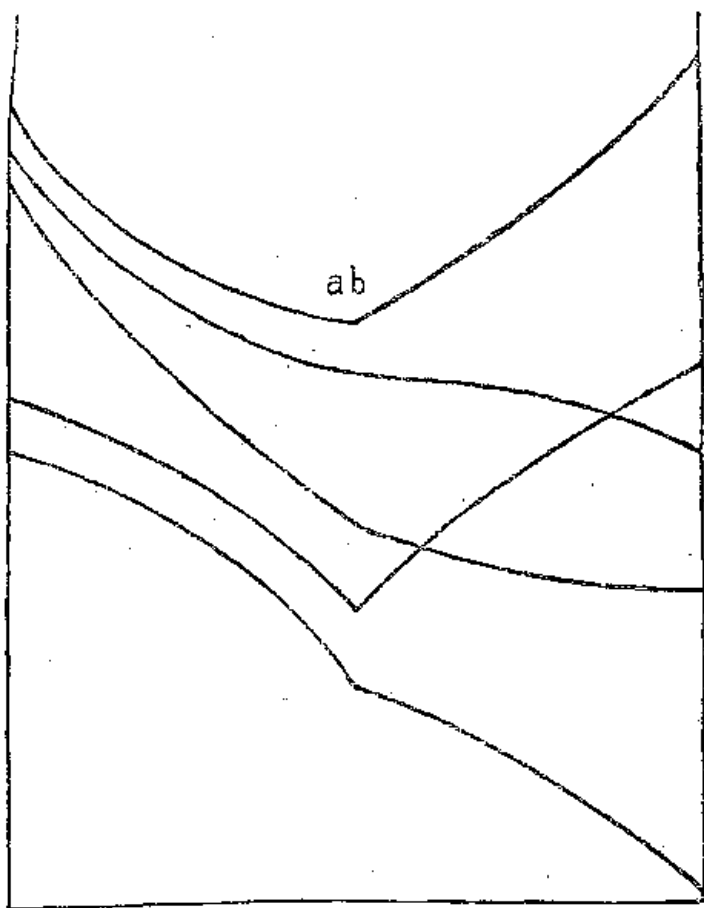
Такъ какъ два существенно различныхъ вида жидкостей граничатъ другъ съ другомъ какъ разъ въ той точкѣ, которая соответствуетъ соединительному отношенію, то въ этомъ мѣстѣ нельзя ожидать непрерывнаго измѣненія въ свойствахъ жидкостей. Дѣло въ томъ, что если (черт. 57) значенія какого нибудь свойства, на примѣръ, объема начертить какъ функцію состава относительно  $A$  и  $B$ , то хотя линіи между  $A$  и чистымъ соединеніемъ  $AB$ , равно какъ между  $AB$  и  $B$  не будутъ прямыми, по всетаки онѣ на всемъ протяженіи будутъ непрерывными.

Но въ точкѣ  $ab$  обѣ эти линіи, какой бы формы онѣ ни были, будутъ пересѣкаться подъ нѣкоторымъ конечнымъ угломъ или онѣ будутъ давать перегибъ. Величина этого угла зависитъ отъ характера веществъ  $A$  и  $B$ , а также отъ изслѣдуемаго свойства. Поэтому, если въ какомъ нибудь данномъ случаѣ уголъ настолько малъ, что его нельзя съ увѣренностью признать за таковой, то всегда можно разсчитывать при изслѣдованіи иного свойства найти уголъ, замѣтно превышающій размеры возмож-



ныхъ погрѣшностей опыта. Такимъ образомъ, принципиально эту проблему слѣдуетъ считать всегда разрѣшенной.

Слѣдовательно, вообще при образованіи химическихъ соединений изъ жидкихъ компонентовъ раствора графическое изображеніе свойствъ относительно состава будетъ давать линіи такія, какъ онѣ представлены на черт. 56 *acb*; только вмѣсто прямыхъ линій слѣдуетъ ожидать болѣе или менѣе изогнутыхъ, соединяющихъ между собой точки, изображающія свойства какъ чистыхъ

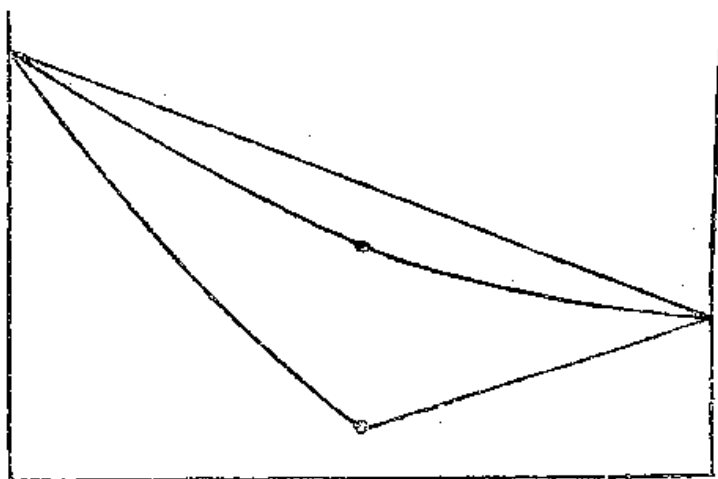


Черт. 58.

веществъ, компонентовъ, такъ и соединения. Смотря по случаю при этомъ могутъ получаться весьма разнообразныя отдѣльныя формы, изъ которыхъ нѣсколько представлено на черт. 57. Ко всемъ этимъ формамъ нужно еще прибавить формы, получающіяся отъ пересвертыванія первыхъ снизу вверхъ.

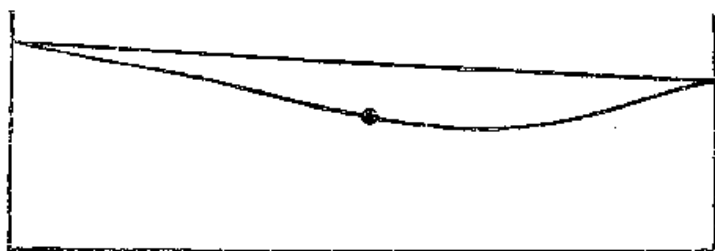
Наиболѣе благоприятно складываются условія, если свойство соединенія помѣщается за предѣлами тѣхъ его значеній, которыя находятъ у составныхъ частей. Тогда слѣдуетъ ожидать *наибольш-*

шей или наименьшей величины искомага свойства при томъ количественномъ отношеніи, которое соотвѣтствуетъ соединенію. Это оказывается тѣмъ вѣрнѣе, чѣмъ больше разница между среднимъ значеніемъ свойства у составныхъ частей и дѣйствительной величиной у соединенія, какъ это непосредственно ви-



Черт. 59.

дно при взглядѣ на черт. 59. Если, съ другой стороны, различіе ничтожно, то иногда кривизна линий будетъ такова, что максимум или минимум получается въ какомъ нибудь сосѣднемъ мѣстѣ, которое не отвѣчаетъ въ точности отношенію соединенія, черт. 60.



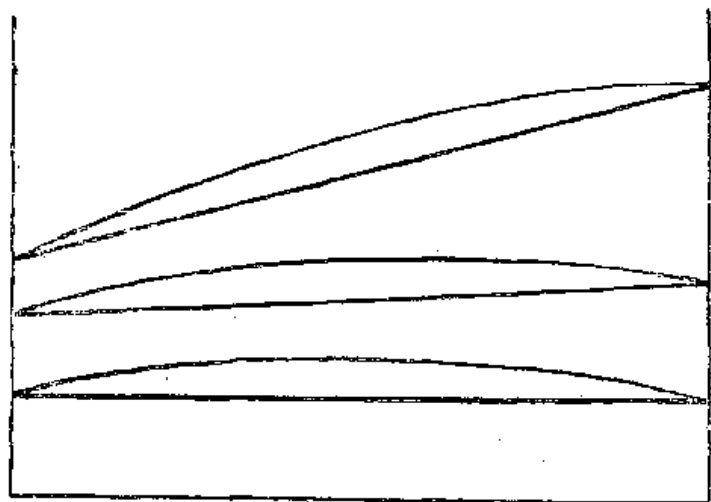
Черт. 60.

Эти разсужденія имѣютъ значеніе при томъ предположеніи, что соединеніе  $AB$  образуется *сплома*, когда его составныя части оказываются въ требуемыхъ отношеніяхъ. Между тѣмъ уже при газахъ обнаружались случаи, когда между точками вмѣсто прямыхъ являлись *кривыя* линіи, а вмѣсто опредѣленно выраженныхъ угловъ округленные углы. Объясненія такихъ случаевъ, какъ уже указано, ищутъ въ томъ, что составныя части не *сплома* комбинируются въ соединеніе, даже при условіи правильнаго отношенія между ними, но вмѣсто этого между тремя участвующими веществами,

т. е. двумя составными частями  $A$  и  $B$  и соединением  $AB$ , создается такъ наз. гомогенное равновѣсіе, которое зависитъ отъ давленія и температуры, а также отъ отношеній составныхъ частей. Тотъ же самый случай можетъ быть и въ жидкихъ растворахъ, образующихъ нѣкоторое соединеніе. Такъ какъ подобныя неполныя реакціи обыкновенно имѣютъ мѣсто именно въ такихъ случаяхъ, когда свойства соединенія незамѣтно отличаются отъ средней величины свойствъ составныхъ частей, то благодаря этому обстоятельству является двойная неопредѣленность, и фактически возникающіе здѣсь вопросы въ современной наукѣ <sup>1)</sup> еще въ большинствѣ остаются безъ отвѣта.

**Два твердыхъ вещества.** Для твердыхъ веществъ не можетъ возникать вопросъ, который мы только что разобрали, потому что у нихъ вообще перемѣна фазъ происходитъ въ томъ мѣстѣ, гдѣ отношеніе между составными частями проходитъ черезъ величину постояннаго соединительнаго отношенія вновь образующагося соединенія.

**Аналитическіе процессы.** Предметъ послѣдующихъ разъясненій составитъ вопросъ: что характеризуетъ вполне определеннымъ образомъ переходъ за предѣлы области устойчивости какаго либо чистаго вещества. Слѣдствіемъ такого перехода

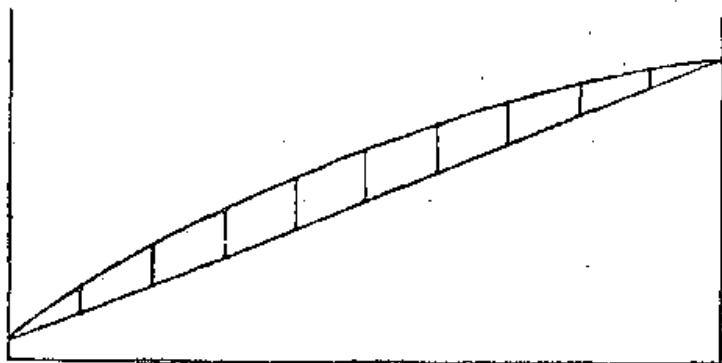


Черт. 61.

<sup>1)</sup> Прежде не разъ допускали, что, если въ какомъ нибудь ряду растворовъ всевозможнаго состава величина свойства проходитъ черезъ максимумъ или minimum, то этой точкѣ отвѣчаетъ существованіе химическаго соединенія. Впрочемъ, по черт. 61 сразу понятно, что если линія свойствъ не представляетъ собой прямой, то при разлѣтанъ величинъ въ свойствахъ у  $A$  и  $B$  minimum или максимумъ долженъ наступать во *всѣмъ* случаѣ.

оказывается превращение данного вещества въ растворъ или механическую смѣсь. Первый случай неизбежно наступаетъ, когда дѣло идетъ о газахъ, такъ какъ они никогда не могутъ давать смѣсей. Второй случай является типичнымъ для твердыхъ веществъ. Жидкости могутъ давать оба случая. Переходы за предѣлы устойчивой области обуславливаются измѣненіемъ давленія и температуры.

Въ томъ случаѣ, если при переходѣ за предѣлы устойчивой области образуется механическая смѣсь, это сейчасъ же можно узнать благодаря признакамъ, описаннымъ на стр. 49. Прежде всего, естественно, обнаруживаются оптическія явленія: данное вещество становится мутнымъ, если до этого оно было прозрачнымъ; могутъ также наступить измѣненія въ цвѣтѣ и вообще во всемъ внѣшнемъ видѣ. Разумѣется, въ некоторыхъ случаяхъ для сужденія недостаточно ничѣмъ неподкрѣпляемаго наблюденія простымъ глазомъ; здѣсь очень часто помогаетъ микроскопъ, особенно въ тѣхъ случаяхъ, когда дѣло идетъ о появленіи или исчезновеніи твердыхъ веществъ.



Черт. 62.

Слѣдовательно, если при переходѣ границъ устойчивости образуется смѣсь, вопросъ можно считать рѣшеннымъ.

Если образуется *растворъ*, то вопросъ сводится къ слѣдующимъ общимъ условіямъ. Когда чистое вещество превращается въ растворъ, то этотъ процессъ никогда не бываетъ такимъ внезапнымъ и полнымъ, какъ, напримѣръ, превращеніе изъ одной формы состоянія въ другую. Напротивъ того, вообще нельзя указать опредѣленной точки, которая отдѣляетъ область чистаго вещества отъ образующагося изъ него раствора, а возможно только приблизительно опредѣлить точку, въ которой съ увѣренностью можетъ быть обнаруженъ наступившій химическій процессъ. Эта точка зависитъ отъ точности аналитическихъ средствъ, а въ силу общихъ основаній можно даже утверждать, что абсолютно чистыхъ веществъ вообще не существуетъ, потому что неизвѣстна такая

точка, которая резко отделяла бы область такъ называемаго чистаго вещества отъ области происходящихъ изъ него растворовъ. Впрочемъ, разграниченіе области устойчивости отъ области неустойчивости на практикѣ всетаки имѣетъ значеніе, такъ какъ область, въ которой экспериментальныя доказательства возможнаго разложенія оказываются несостоятельными, въ большинствѣ случаевъ достаточно замѣтно отдѣляется отъ той, въ которой они даютъ положительныя указанія. Другими словами, имѣются значительныя области, въ которыхъ возможное разложеніе происходитъ въ крайне незначительной степени, а переходъ къ конечнымъ величинамъ имѣетъ мѣсто при относительно маломъ перемѣщеніи температуръ и давленій.

Благодаря этой непрерывности перехода и наличности гомогенныхъ равновѣсій, указаніе на стр. 195 и далѣе критеріи, основанные на діаграммахъ фазъ, становится большей частью неприложимыми; потому что уже тамъ неоднократно было подчеркнута, что конечные углы и перегибы, выступавшіе при переходѣ отъ одной части діаграммы къ другой въ мѣстахъ соответствующаго образованія новыхъ веществъ, округляются благодаря существованію гомогенныхъ равновѣсій и болѣе или менѣе лишаются своего значенія, какъ признаки новыхъ веществъ.

Поэтому нужно изслѣдовать, какіе признаки всетаки остаются примѣнимыми. Весь матеріалъ опять таки можетъ быть сгруппированъ съ точки зрѣнія участвующихъ формъ состоянія, и поэтому мы можемъ рассмотреть переходъ чистыхъ газовъ, жидкостей и твердыхъ веществъ въ соответствующіе растворы при томъ условіи, что растворы обязательно имѣютъ ту же самую форму состоянія, какую и чистое вещество. Такъ какъ мы не принимаемъ во вниманіе растворовъ для твердыхъ веществъ, то намъ остается изслѣдовать только газы и жидкости.

**Газы.** Если изъ какого нибудь чистаго газа получается газообразный растворъ, то такой процессъ экспериментально вообще можно узнать по тому, что *простые газовые законы теряютъ свое значеніе*. Допустимъ, напримѣръ, что рассматриваемый газъ превращается отъ нагреванія въ растворъ газовъ, причемъ вновь образующіеся газы имѣютъ иной объемъ, нежели исчезающіе; тогда окажется слѣдующее. Пока температура остается еще въ области устойчивости, газъ подчиняется какъ закону Бойля, какъ и закону Гей-Люссака. Когда онъ вступаетъ въ область разложенія, то коэффициентъ расширенія становится больше  $\frac{1}{273}$ , если продукты разложенія занимаютъ болѣе объемъ, нежели первоначальный газъ, или наоборотъ. Въ томъ же самомъ случаѣ

сказывается и отклонение отъ закона Бойля, такъ какъ газъ оказывается сильнѣе сжимаемымъ и сильнѣе расширяющимся отъ увеличенія или уменьшенія давленія, нежели это отвѣчаетъ закону.

Переходить ли газъ при нагреваніи въ область разложенія, это зависитъ отъ того, поглощаетъ ли онъ или выдѣляетъ при разложеніи теплоту, соответственно энтропію. Согласно общему опредѣленію равновѣсія всякая система реагируетъ на внѣшніе факторы измѣненія въ такомъ смыслѣ, что результатъ воздѣйствія ослабляется (стр. 77). Слѣдовательно, если газъ можетъ измѣнять свое равновѣсіе благодаря химическому процессу, то при поступленіи теплоты (повышеніе температуры) будетъ происходить реакція, ослабляющая слѣдствіе, повышеніе температуры. Такимъ образомъ, если разложеніе связано съ поглощеніемъ тепла, то оно будетъ наступать.

Наоборотъ, если разложеніе связано съ выдѣленіемъ тепла, то при повышенной температурѣ газъ будетъ становиться болѣе устойчивымъ. При обычныхъ условіяхъ второй случай оказывается гораздо болѣе рѣдкимъ; однако, есть достаточно оснований для заключенія, что подобнаго рода условія становятся тѣмъ чаще, чѣмъ выше температура.

Одинаковымъ образомъ дѣйствуетъ давленіе. Если переходъ въ растворъ связанъ съ увеличеніемъ объема, то разложеніе при уменьшеніи давленія пойдетъ тѣмъ дальше, чѣмъ болѣе становится объемъ, потому что соответствующее уменьшеніе давленія отчасти ослабляется вслѣдствіе образованія раствора, который занимаетъ сравнительно болѣе большой объемъ. Съ другой стороны, наступленіе обратнаго химическаго процесса производитъ то, что, при насильственномъ уменьшеніи объема, давленіе становится не столь высокимъ, каковымъ оно было бы въ чистомъ веществѣ по закону Бойля.

Кромѣ этихъ признаковъ образовавшагося газоваго раствора, можно воспользоваться другими признаками, описанными на стр. 95 и далѣе. Особенно благодаря частичному растворенію или удаленію части газоваго раствора какимъ нибудь инымъ путемъ (напримѣръ, диффузіей, ср. стр. 96) остатокъ будетъ пріобрѣтать свойства, отличающіяся отъ тѣхъ, которыми обладалъ первоначальный газъ. Впрочемъ, здѣсь обнаруживается существенное новое обстоятельство, которое, правда, не мѣшаетъ принципиальному рѣшенію, но, во всякомъ случаѣ, дѣлаетъ излишними количественныя опредѣленія. Дѣло въ томъ, что, когда одна изъ составныхъ частей удаляется, сойчасъ же въ остаткѣ совершаются химическія реак-

ции, благодаря которым вообще удаляемая составная часть снова отчасти возмъщается (это есть также слъдствіе сейчасъ выражающаго и примененнаго принципа), а потому если только не принять въ расчетъ этого обстоятельства, то можно прійти къ совершенно ошибочнымъ заключеніямъ относительно количества удаляемой составной части въ первоначальномъ газъ. Если представить себѣ специально какой нибудь процессъ, благодаря которому отнимается *лишь одна* изъ составныхъ частей раствора, то согласно только что указанному общему правилу должно сейчасъ же образоваться именно это вещество, и если постепенно удалять все то количество этого вещества, которое образуется, то въ концъ концовъ получится такое количество его, которое не фактически, но только *потенціально* находилось въ первоначальной системѣ. „Потенціально“ означаетъ здѣсь все то количество, которое могло бы образоваться изъ наличныхъ веществъ, если бы были устранены всѣ препятствія, которыя, скажемъ, могли бы противодействовать полнотѣ данной реакціи.

Это соображеніе важно и находить многостороннее приложение и помимо частнаго случая газовыхъ реакцій. Какъ можно убъдиться, если еще разъ просмотрѣть его въ этомъ смыслѣ, оно имѣетъ силу для всѣхъ гомогенныхъ равновѣсій, будетъ ли то въ газахъ или жидкостяхъ.

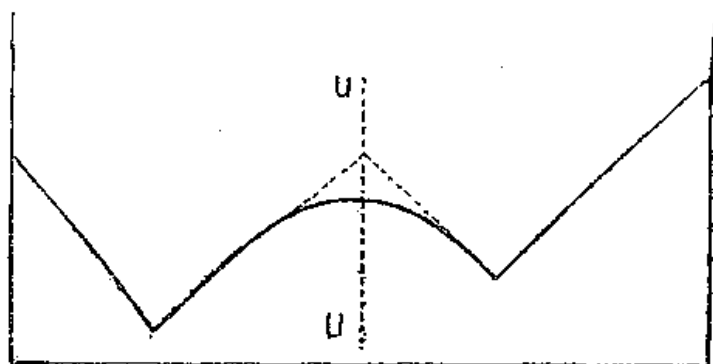
**Жидкости.** Такъ какъ для жидкостей нѣтъ никакихъ общихъ количественныхъ законовъ, которые можно было бы поставить въ параллель съ газовыми законами, то основанныя на нихъ средства для различенія чистыхъ веществъ и растворовъ въ случаѣ жидкостей оказываются совершенно несостоятельными. Равнымъ образомъ, благодаря общимъ отношеніямъ исключается пользованіе *мѣстами перегидовъ* въ точкахъ соединенія между диаграммами фазъ, такъ какъ эти мѣста въ слъдствіе существующаго гомогеннаго равновѣсія являются округленными. Благодаря этому всѣ различія между растворомъ и чистымъ веществомъ уничтожаются, пока дѣло идетъ только о свойствахъ жидкой фазы, и съ помощью такихъ наблюденій никоимъ образомъ нельзя рѣшить, выходитъ ли и гдѣ именно чистая жидкость изъ своей области устойчивости.

Напротивъ того, къ дѣланію приводитъ способъ *частичнаго отдѣленія*, который, во всякомъ случаѣ, въ той или иной формѣ предполагаетъ образованіе какой-нибудь другой фазы.

Устойчива ли жидкость или нѣтъ, это вообще легко можетъ быть рѣшено съ помощью дестилляціи (перегонки), такъ какъ при этомъ болѣе летучія части раствора удаляются на первыхъ порахъ, и составъ пара въ общемъ отличается отъ состава остатка.

Только въ случаѣ особаго раствора, это не удается, потому-что тогда дистилляція стала бы проходить гилотропно. Здѣсь можно помочь себѣ, измѣняя давленіе, отчего особенные растворы теряютъ указанное свойство.

Частичное вымораживаніе, съ помощью котораго можно было бы, повидному, также производить частичное выдѣленіе, не приводить къ цѣли. Здѣсь вопросъ сводится къ тому, какая составная часть раствора будетъ выдѣляться первоначально. Если это будетъ исходное вещество, то на основанія только что изложенныхъ принциповъ оно будетъ все время снова образовываться изъ своихъ составныхъ частей, оставшихся въ жидкости, и вся жидкость засты-ваетъ гилотропно, и такимъ путемъ нельзя открыть существованіе раствора. Напротивъ того, если бы выдѣлялась сперва одна изъ составныхъ частей, то палочность раствора очевидна. Изъ разсмотрѣнія картины замерзанія оказывается, что въ каждомъ



Черт. 63.

случаѣ сперва должно выдѣляться *соединеніе*. На черт. 63, округленіе средней вершины вслѣдствіе гомогеннаго равновѣсія уже нанесено. Такъ какъ имѣющийся раствор возникъ благодаря разложе-нію соединенія, то составъ его есть составъ соединенія, а ходъ опыта, состоящаго въ охлажденіи жидкости, представляется въ видѣ нисхожденія вдоль вертикальной линіи *uu*. Значитъ, составная линія плавленія по необходимости попадаетъ въ ея среднюю вершину. Поэтому невозможно, чтобы одна изъ составныхъ частей выдѣлялась въ твердой формѣ, такъ какъ при всѣхъ условіяхъ соединеніе должно выдѣляться въ твердомъ состояніи.

Отсюда вообще вытекаетъ, что установленіе границы устойчи-вой области для жидкостей связано съ затрудненіями и далеко не всегда можетъ быть выполнено.

Твердые вещества при переходѣ за предѣлы области устойчивости, могутъ давать только механическія смѣси, а тако-выи по существу всегда можно узнать.



**Тройныя системы.** Пржегнїи наши сужденїя распространялись исключительно на парныя системы, т. е. на такія, которыя могутъ быть составлены изъ двухъ чистыхъ веществъ. Большое разнообразїе, которое онѣ представляютъ, можетъ дать приближенное заключенїе объ еще большемъ числѣ отдѣльныхъ случаевъ и о болѣе общихъ соотношенїяхъ, которыя встрѣтятся у тройныхъ системъ. Поэтому здѣсь нельзя взяться за то, чтобы представить хотя бы только одинъ обзоръ всѣхъ возможныхъ случаевъ; разсмотрѣнїе скорѣе должно ограничиться особенно важной группой, съ которой чаще всего приходится имѣть дѣло.

Эта группа заключаетъ въ себѣ *реакціи между разведенными растворами* въ общемъ растворителѣ. Причина такого особаго предпочтенїя лежитъ въ слѣдующихъ обстоятельствахъ. Во-первыхъ, разведенные растворы очень часто встрѣчаются въ природѣ, такъ какъ при возникновенїи веществъ почти никогда не появляется только одно какое нибудь изъ нихъ. Но какъ только въ соприкосновенїе приходятъ нѣсколько веществъ, то могутъ образоваться и растворы, которые при ограниченной растворимости будутъ жидкими. Во-вторыхъ, растворенныя вещества реагируютъ гораздо легче, чѣмъ твердыя; слѣдовательно, когда дѣло идетъ о томъ, чтобы вызвать химическіе процессы, то всегда рекомендуется участвующія твердыя вещества предварительно переводить въ растворъ.

Пусть дано три вещества  $A$ ,  $B$  и  $C$ , причемъ  $A$  и  $B$  растворены въ  $C$ , и нужно изслѣдовать явленїя, которыя произойдутъ, если разведенный растворъ  $A$  въ  $C$  привести во взаимодействїе съ разведеннымъ растворомъ  $B$  въ  $C$ .

Если и  $A$  и  $B$  въ условїяхъ опыта очень далеки отъ насыщенїя въ  $C$ , то въ случаѣ, когда  $A$  и  $B$  не образуютъ никакого новаго вещества, получается опять такъ равномерный растворъ. Правда, возможно, что растворимость той или другой составной части отъ указаннаго смѣшиванїя двухъ растворовъ настолько уменьшается, что соответствующее вещество выдѣляется, какъ новая фаза. Но это можетъ наступить только въ томъ случаѣ, если тотъ или другой растворъ былъ очень близокъ къ своему насыщенїю, слѣдовательно, такой случай исключается благодаря сдѣланному предположенїю. Кроме того, такой случай настолько легко распознать, что мы въ дальнѣйшемъ не станемъ съ нимъ считаться.

Наоборотъ, если при смѣшиванїи двухъ разведенныхъ растворовъ появляются новыя фазы, то съ увѣренностью можно заключить о томъ, что отъ взаимодействїя  $A$  съ  $B$  получилось новое ве-

щество. Если не образовалось новыхъ фазъ, то отсюда нельзя заключить, что не образовалось новаго вещества, потому что, по-нятно, новое вещество можетъ такъ хорошо растворяться въ  $C$ , что образованія новой фазы не происходитъ. Въ такомъ случаѣ приходится прибѣгать къ другимъ средствамъ для опредѣленія химическаго процесса (см. ниже). Въ качествѣ самаго общаго признака здѣсь можно принимать съ соображеніемъ измѣненіе всей энергии, которое сказывается въ формѣ выдѣленія или поглощенія тепла <sup>1)</sup>.

Изъ двухъ возможныхъ случаевъ, съ которыми здѣсь въ дальнѣйшемъ еще придется считаться, именно съ жидкими и газообразными растворами, мы разсматриваемъ исключительно первый, такъ какъ только онъ имѣетъ вышеуказанное практическое значеніе. Такимъ образомъ, предстоитъ изслѣдовать измѣненіе фазъ у разведенныхъ жидкихъ растворовъ.

Вообще здѣсь слѣдуетъ еще замѣтить, что вещества благодаря переходу въ состояніе разведеннаго раствора точно также приводится въ простыя сравнимыя отношенія, какъ и благодаря переходу въ газовое состояніе. Позднѣе будетъ показано, что это сходство идетъ такъ далеко, что и для растворенныхъ веществъ сохраняеть силу общее уравненіе состоянія, соответствующее газовому уравненію. Здѣсь мы не станемъ пока дѣлать никакого приложения изъ этого соотношенія, такъ какъ дѣло идетъ объ общемъ толкованіи явленій, представляемыхъ фазами, а не о количественныхъ закономерностяхъ въ предѣлахъ фазы.

**Частные случаи.** При наличности сдѣланныхъ предположеній принципиально возможны три различныхъ случая: жидкія фазы могутъ выдѣлять газъ, какую нибудь другую жидкость или, наконецъ, твердое вещество. Всѣ три случая встрѣчаются, и каждый изъ нихъ позволяетъ заключить о полученіи при этихъ условіяхъ новаго вещества. Это можетъ быть соединеніе  $A$  и  $B$ , однако возможно какъ то, что и растворитель  $C$  содержится въ новомъ веществѣ, такъ и то, что новое вещество заключаетъ въ себѣ не всю сумму элементовъ  $A$  и  $B$ , а только часть ихъ, такъ что въ растворѣ остается одно или нѣсколько новыхъ веществъ, образовавшихся на ряду съ выдѣлившимся въ видѣ новой фазы.

Такимъ образомъ, съ реакціями между газами реакціи въ растворахъ имѣютъ то сходство, что несомнѣнно можетъ быть узвано образованіе новыхъ веществъ, когда выдѣляется новая фаза въ

<sup>1)</sup> Для обозначенія какъ положительнаго, такъ и отрицательнаго намѣненія состоянія тепла, сдѣлался употребительнымъ терминъ *тепловое напряженіе* (или *тепловой эффектъ*). Ср. стр. 203).

новой формѣ состоянія, но растворы представляютъ гораздо болѣе выгодныя условія для обнаруженія химическихъ процессовъ, насколько здѣсь при всѣхъ трехъ формахъ состоянія имѣется возможность распознаванія, тогда какъ у газовъ какойнибудь, допустимъ, газообразный продуктъ не появлялся бы, какъ новая фаза. Благодаря этому и вслѣдствіе того, что технически удобнѣе обращаться съ жидкостями, чѣмъ съ газами, и становится яснымъ вышеуказанное практическое значеніе растворовъ въ экспериментальной химіи.

**Выдѣленіе газа.** Сначала мы рассмотримъ тотъ случай, когда отъ взаимодействия двухъ растворовъ  $A$  въ  $C$  и  $B$  въ  $C$  получается газъ. Имѣеть ли онъ составъ  $AB$ , или образовался какимънибудь инымъ образомъ изъ двухъ веществъ и изъ растворителя, это не имѣеть никакого вліянія на общій выводъ, значить, можетъ и не приниматься въ расчетъ. Если сначала очень мало количество  $A$  (такъ мы будемъ и дальше говорить для краткости вмѣсто „растворъ  $A$ “) прибавлять къ какомунибудь опредѣленному количеству  $B$ , то сперва нельзя ожидать *никакого* выдѣленія газа. Потому что всѣ газы растворимы во всѣхъ жидкостяхъ, и такимъ образомъ новый газъ тоже будетъ находиться въ смѣшанныхъ растворахъ. Согласно предположенію, по которому растворы являются разведенными, растворимость новаго газа тоже не очень сильно будетъ отличаться отъ его растворимости въ чистомъ растворителѣ  $C$ . Если отъ увеличенія  $A$  количество газа стало столь значительнымъ, что достигнуто состояніе насыщенія, то при дальнѣйшемъ прибавленіи *можетъ* выдѣляться газъ. Некоторое время этого можетъ и не быть, такъ какъ будетъ происходить пересыщеніе, которое въ случай растворовъ газовъ въ жидкостяхъ вообще легко наступаетъ. Но такъ какъ такое пересыщеніе разрѣшается какимъ угодно постороннимъ газомъ, то наличие пересыщенія нетрудно обнаружить. Для этого стоитъ только встряхнуть пробу смѣшанныхъ растворовъ съ известнымъ объемомъ какого угодно индифферентнаго газа (напр., атмосфернаго газа) и послѣ этого снова измѣрить объемъ, чтобы по наступившему увеличенію объема можно было бы заключить о фактѣ пересыщенія<sup>1)</sup>.

Отъ дальнѣйшаго прибавленія  $A$ , если не принимать мѣръ

<sup>1)</sup> При этомъ, естественно, слѣдуетъ принять во вниманіе, что жидкость будетъ растворять индифферентный газъ соответственно его растворимости, равно какъ и то, что паръ жидкости будетъ увеличивать объемъ газа соответственно упругости пара раствора. Однако, не трудно устранить эти вліянія или учесть ихъ, такъ что въ дальнѣйшемъ будетъ допускаться, что эти обстоятельства уже приняты во вниманіе.

къ устраненію пересыщенія, будетъ вообще въ концѣ концовъ достигнуто неустойчивое (нѣбильное) состояніе, при которомъ начнется самостоятельное выдѣленіе газа. Образующееся количество газа растеть дальше съ увеличеніемъ  $A$ , пока, наконецъ, не израсходуется все  $B$ . Начиная съ этого момента, прекращается дальнѣйшее выдѣленіе газа.

Значить, измѣряя образовавшійся газъ во время операціи постепеннаго прибавленія  $A$  къ  $B$ , можно узнать отношеніе, въ которомъ  $A$  и  $B$  соединяются между собой, если только они такъ или иначе дѣйствуютъ другъ на друга.

Совершенно тѣ же самыя разсужденія имѣютъ мѣсто, если поступать наоборотъ и дѣйствовать на  $A$  постепенно возрастающими количествами  $B$ .

**Выдѣленіе жидкости.** Предыдущія соображенія можно повторить почти дословно, если отъ взаимодействия  $A$  и  $B$  (можетъ быть при участіи  $C$ ) образуется жидкость, которая выдѣляется въ формѣ особой фазы. Другими словами, сначала долженъ быть достигнутъ предѣлъ насыщенія для новаго вещества, раньше, чѣмъ оно можетъ выдѣлиться въ видѣ особой фазы. Такъ какъ состоянія пересыщенія у растворовъ жидкостей въ жидкостяхъ, какъ показываетъ опытъ, наступаютъ очень трудно и въ очень узкихъ предѣлахъ, то тѣмъ самымъ устраняются происходящія отсюда усложненія. Съ другой стороны, нѣтъ также никакого аналогичнаго общаго средства для прекращенія пересыщенія, каковымъ въ случаѣ газовъ является великій газъ.

Заслуживаетъ упоминанія обнаруживающійся здѣсь большей частью случай *молниаго* выпаденія. Именно, при прибавленіи  $A$  къ  $B$  наблюдаютъ, что, хотя въ первомъ мгновеніи тамъ, гдѣ соприкасаются оба раствора, выдѣленіе новой фазы обозначается помутнѣніемъ, — при перемѣшиваніи оно опять исчезаетъ и растворъ становится прозрачнымъ.

Это зависитъ отъ того, что вблизи внесенной капли отношеніе  $A$  къ  $B$  бываетъ сначала гораздо больше, нежели при равномерномъ распредѣленіи. Поэтому тамъ наступаетъ то, что затѣмъ наступитъ повсюду, когда вообще будетъ достигнуто это мѣстное состояніе отъ прибавленія болѣе значительнаго количества  $A$ . Съ другой же стороны, если указанное малое отношеніе опять возстапавливается въ силу механическаго выравниванія, то выдѣлившаяся въ одномъ мѣстѣ фаза снова растворяется и жидкость становится прозрачною.

Отношеніе, въ которомъ  $A$  соединяется съ  $B$ , въ этомъ случаѣ также можетъ быть установлено принципиально вслѣдствіе

того, что выдѣленіе новой фазы прекращается, послѣ того какъ это отношеніе экспериментально достигнуто. Во всякомъ случаѣ, опредѣлять его гораздо труднѣе, потому что выдѣлившаяся жидкость обыкновенно образуетъ со всѣмъ растворомъ равномерно мутную жидкость, молоко или эмульсію, въ которой появленіе дальнѣйшаго помутнѣнія отъ прибавленія  $A$  плохо замѣтно. Впрочемъ, и здѣсь можно принять мѣры (отстаиваніе, центрифугированіе), благодаря которымъ можно достичь пространственнаго раздѣленія существующихъ фазъ и замѣтить появленіе осадка. Въ нашу задачу не входитъ изслѣдовать эту техническую проблему, послѣ того какъ принципиально она признана разрѣшимой.

**Выдѣленіе осадка.** Несомнѣнно самое значительное число практически важныхъ случаевъ характеризуется тѣмъ, что новая фаза выдѣляется въ *твердомъ* видѣ. Обыкновенно такое выдѣленіе называютъ *осадкомъ*, потому что твердая фаза почти всегда имѣетъ большую плотность, чѣмъ жидкость, а потому она опускается на дно сосуда.

Общія явленія при постепенномъ прибавленіи одного раствора къ другому не отличаются отъ описанныхъ при образованіи газеобразной или жидкой фазы. Здѣсь также на каждомъ концѣ въ ряду смѣсей, сначала появляется однородная область, выражающая растворимость вновь образующейся твердой фазы въ растворителѣ (при нѣкоторомъ влияніи растворенныхъ веществъ), а въ срединѣ между послѣдними — двухфазная область, въ которой рядомъ съ растворомъ имѣется осадокъ. Каждая составная часть дѣйствуетъ на другую, образуя осадокъ до нѣкотораго предѣла, который опредѣляется соединительнымъ вѣсомъ; если имѣется это отношеніе, то получаютъ жидкость, въ которой ни  $A$ , ни  $B$  не вызываютъ осадка, тогда какъ при всѣхъ другихъ отношеніяхъ (въ области двухъ фазъ) или  $A$  или  $B$  производятъ осадокъ.

Что касается пересыщеній, то таковыя здѣсь наступаютъ легко и во многихъ случаяхъ. Могутъ быть даже такіе случаи, въ которыхъ вопреки возможной твердой фазе самопроизвольно не появляется ни при какомъ отношеніи употребляемыхъ растворовъ. Обыкновенно, увеличивая концентрацію, можно перейти за предѣлы метастабильной (полуустойчивой) области; по разъ только имѣются „зародыши“, то напередъ можно исключить всякую возможность пересыщенія.

При трехъ составныхъ частяхъ, какова бы ни была форма состоянія второй фазы, мы всегда имѣемъ двѣ фазы, значить, еще три свободы измѣненія. Слѣдовательно, при опредѣленныхъ условіяхъ давленія и температуры остается только одна степень измѣн-

чивости. Это значитъ, что, когда концентрація  $A$  (въ возможныхъ границахъ) выбрана, то для концентраціи  $B$  уже нѣтъ выбора, и она получаетъ вполне определенное значеніе, равно какъ и наоборотъ. Итакъ, изъ двухъ отношеній  $A : C$  и  $B : C$  свободно выбирать можно только одно (третье отношеніе  $A : B$  естественно устанавливается уже двумя первыми и поэтому, вообще, не бываетъ независимымъ). Напротивъ того, въ областяхъ, въ которыхъ новая фаза еще не появилась, оказывается одной свободой больше и растворъ въ соответствующихъ предѣлахъ можетъ имѣть всякій какой угодно составъ.

**Растворъ остается однороднымъ.** Въ заключеніе слѣдуетъ еще сдѣлать нѣкоторые замѣчанія о томъ случаѣ, когда въ предѣлахъ всевозможныхъ отношеній, въ которыхъ смѣшиваютъ два раствора, не появляется никакой новой фазы. Получается ли въ такомъ случаѣ новое вещество отъ взаимодействия  $A$  и  $B$  (можетъ быть, при участіи  $C$ ), можно рѣшить съ помощью совершенно аналогичныхъ разсужденій, которыя были изложены на стр. 199 относительно того случая, когда два газа образуютъ однородный растворъ.

Главнымъ образомъ приходится непосредственно признать соображенія на стр. 202 объ энергетическихъ отношеніяхъ. Хотя при приготовленіи растворовъ изъ жидкихъ составныхъ частей вообще имѣютъ мѣсто измѣненія энергій, даже если ничто другое не говоритъ за то, что образовалось новое вещество, однако сходство разведенныхъ растворовъ съ газами сказывается совершенно помимо этого, благодаря тому обстоятельству, что эти измѣненія энергій безъ образованія новаго вещества тѣмъ незначительнѣе, тѣмъ болѣе разведены растворы. Это согласуется съ отношеніемъ газовъ, которые растворяются другъ въ другъ также безъ всякаго тепловаго эффекта, пока между ними исключенъ какой нибудь процессъ. Наоборотъ, если таковой имѣетъ мѣсто, то въ тепловомъ эффектѣ разведенныхъ растворовъ соответственно ясно обнаруживается энергетическое измѣненіе химическаго процесса.

Кромѣ измѣненія энергій, естественно, можетъ служить всякое другое специфическое свойство, которое благодаря химическому процессу испытываетъ измѣненіе сравнительно съ средней величиной соответствующей смѣси или раствора. Если, напримѣръ,  $A$  окрашено, а образующееся соединеніе безцвѣтно, то при прибавленіи  $A$  къ  $B$  можно будетъ видѣть, что цвѣтъ  $A$  исчезаетъ до тѣхъ поръ, пока не достигнуто отношеніе, въ которомъ соединяются  $A$  и  $B$ . Вообще при изслѣдованіи такого рода свойства будутъ получаться линіи, вродѣ представленныхъ на рис. 57,

стр. 202 и состоящая изъ двухъ прямыхъ, пересекающихся въ точкѣ соединительнаго отношенія.

Слѣдуетъ еще замѣтить, что въ нѣкоторыхъ случаяхъ мы не встрѣчаемъ этихъ простыхъ отношеній; особенно, когда вмѣсто опредѣленнаго угла въ точкѣ пересѣченія двухъ линий оказываются округленныя формы. Въ такихъ случаяхъ, именно такъ, какъ это было возможно для газовъ, слѣдуетъ представлять наблюдаемые факты, допустивши нѣкоторое химическое равновѣсiе, измѣняющееся отъ температуры и концентраціи.

Изложенныя сейчасъ общія отношенія въ очень распространенной формѣ служатъ для констатированія присутствія веществъ въ ихъ растворахъ, и поэтому они составляютъ основаніе для *аналитической химіи*. То обстоятельство, что растворамъ отдаютъ предпочтеніе передъ чистыми веществами, зависитъ отъ того, что у первыхъ, по крайней мѣрѣ, въ одномъ, практически очень важномъ, случаѣ, оказываются болѣе простые и болѣе общія отношенія, чѣмъ у соответствующаго чистаго вещества. Это касается класса *солей*, опредѣленіе и характеристика которыхъ въ ихъ важнѣйшихъ свойствахъ дается въ одной изъ послѣдующихъ главъ. Для веществъ, не принадлежащихъ къ типу солей, особенно для углеродистыхъ соединений, это предпочтеніе растворовъ не имѣетъ мѣста, и потому для ихъ опредѣленія пользуются объектами въ возможно чистомъ, т. е. нерастворенномъ, состояніи.

## СЕДЬМАЯ ГЛАВА.

### Законъ соединительныхъ вѣсовъ.

**Законъ постоянныхъ отношеній.** На основаніи изложеннаго въ предыдущей главѣ изъ данныхъ веществъ новыя получаются двумя путями. Или такимъ образомъ, что *нѣсколько* веществъ приходятъ въ соприкосновеніе между собой, или такимъ образомъ, что *отдѣльныя* вещества помѣщаются въ условія, которыя лежатъ за предѣлами ихъ устойчивой области. Въ обоихъ случаяхъ часто получаютъ чистыя вещества не какъ таковыя, но въ видѣ растворовъ. Впрочемъ, уже раньше было указано, что изъ растворовъ можно выдѣлить ихъ составныя части въ чистомъ видѣ, а также указано, какъ это производится. Слѣдовательно, для послѣдующихъ разсужденій мы можемъ предположить, что новыя вещества, полученные при только что названныхъ условіяхъ, въ

дальнѣйшемъ, путемъ соответствующихъ операцій, выдѣляются въ чистомъ состояніи.

Что касается вѣсовыхъ количествъ, въ которыхъ изъ данныхъ веществъ образуются новыя вещества, то здѣсь соблюдается *законъ постоянныхъ отношеній* (ст. 203). Этотъ законъ говоритъ, что между вѣсами исходныхъ веществъ и вѣсами образовавшихся, или продуктовъ, существуетъ всегда опредѣленное отношеніе. Оно зависитъ отъ природы участвующихъ веществъ, но не зависитъ отъ давленія, температуры или какихъ либо другихъ условій, при которыхъ происходили превращенія. „Природа“ участвующихъ веществъ, съ своей стороны, опредѣляется ихъ свойствами, такъ что вещества съ одинаковыми свойствами считаются одинаковыми по природѣ. Иными словами, и вѣсовое отношеніе при химическихъ превращеніяхъ принадлежитъ къ числу опредѣленныхъ и специфическихъ свойствъ, по которымъ вещества въ химіи признаются одинаковыми или различными.

Разсмотримъ два вещества  $A$  и  $B$ , которые могутъ соединяться, давая соединеніе  $AB$ , причемъ сами они исчезаютъ и даютъ начало новому  $AB$ ; тогда первымъ дѣломъ обнаруживается законъ, по которому при взаимодействіи этихъ двухъ веществъ получается въ опредѣленномъ отношеніи новое *чистое* вещество, т. е. не смѣсь и не растворъ. Но это отношеніе оказывается опять неизмѣннымъ, если чистое вещество со свойствами вещества  $AB$  можно тѣмъ или инымъ путемъ превратить или разложить на два другія  $A$  и  $B$ . Это второе положеніе можетъ быть выведено, какъ слѣдствіе перваго, если воспользоваться закономъ сохраненія элементовъ. Дѣло въ томъ, что если бы при разложеніи  $AB$  получились элементы  $A$  и  $B$  въ иномъ отношеніи, нежели они израсходованы для соединенія, то вслѣдствіе того, что сперва  $A$  и  $B$  соединяются, а затѣмъ разлагаютъ соединеніе, получилось бы  $A$  или  $B$  въ большемъ количествѣ, нежели это было первоначально. Но это было бы равносильно нарушенію закона сохраненія.

Это доказательство велось въ предположеніи, что  $A$  и  $B$  являются элементами. Но можно распространить его также на тотъ случай, когда  $A$  и  $B$ —соединенія. Потому что, если бы законъ не былъ приложенъ для нихъ, получился бы нѣкоторый избытокъ соединенія  $A$  или  $B$ , и, разложивши этотъ избытокъ на его элементы, получили бы и для нихъ нѣкоторый избытокъ. Такимъ образомъ, можно вообще сказать, что каждое сложное вещество при синтезированіи его изъ элементовъ или изъ соответствующихъ сложныхъ веществъ даетъ то же самое вѣсовое отношеніе между ними, какъ и при обратномъ разложеніи. Слѣдовательно, для каждаго



сложнаго вещества существовать въплоть опредѣленное отношеніе его элементовъ, которое сохраняетъ свое значеніе, какъ при анализѣ, такъ и при синтезѣ.

Законъ постоянныхъ отношеній при синтезѣ имѣетъ свое значеніе исключительно для *чистыхъ веществъ*, но для нихъ, следовательно, лишь въ предѣлахъ устойчивой области, такъ какъ внѣ ея чистыя вещества уже не существуютъ больше, какъ таковыя. Въдѣ доказательство того, что отношеніе не зависитъ въ особенности отъ различій давленія и температуры, основано (стр. 204) на предположеніи, что въ предѣлахъ наблюдаемыхъ измѣненій не выходятъ изъ области устойчивости.

Однако нужно особенно подчеркнуть, потому что это обстоятельство позднѣе окажется существеннымъ, что, съ другой стороны, законъ постоянныхъ соединительныхъ вѣсовъ приложимъ для *всѣхъ чистыхъ веществъ*, будутъ ли то элементы или нѣтъ. Значитъ, когда вообще два вещества въ силу химическаго взаимодѣйствія даютъ новое вещество, то всегда также существуетъ нѣкоторое количественное отношеніе этихъ двухъ веществъ, при которомъ получается исключительно новое вещество, а не какой нибудь растворъ. Другими словами, сложные вещества вступаютъ въ дальнѣйшее соединеніе, какъ цѣлое, подобно тому, какъ это бываетъ у элементовъ. Такъ какъ (стр. 154) опредѣленіе того, представляетъ ли собой данное вещество элементъ, т. е. во всей доступной области давленій, температуръ и т. д. никогда не переходитъ въ растворъ, связанъ съ развитіемъ техники, благодаря которой, обусловливается, на примѣръ, крайняя температура, дѣйствию которой можно подвергать вещество, то нѣтъ никакого абсолютнаго различія между простыми и сложными веществами. Следовательно, и относительно способности соединяться съ другими веществами въ болѣе сложные, всѣ чистыя вещества ведутъ себя согласно, все равно, были ли они признаны сложными или же должны считаться пока элементами.

Мы называемъ только что выраженный естественный законъ, основанный на необозримомъ количествѣ наблюденій, *закономъ интегральныхъ реакцій*.

**Соединительные вѣса.** Пусть  $A, B, C, D$  и т. д. представляютъ рядъ элементовъ, которые могутъ образовывать соединенія другъ съ другомъ. Затѣмъ, пусть опредѣлены отношенія, въ которыхъ одинъ, разъ навсегда выбранный, элементъ, безразлично какой, на примѣръ  $A$ , соединяется съ другими. Иными словами, можно установить соединительныя отношенія веществъ  $AB, AC, AD$  и т. д. Если принять за единицу количество  $A$ , которое

требуется для каждаго изъ этихъ синтезовъ, то назовемъ количества  $B, C, D$ , которыя могутъ соединяться съ единицей  $A$ , ихъ *соединительными вѣсами* по отношенію къ  $A$  и обозначимъ ихъ черезъ  $(B)_A, (C)_A, (D)_A$  и т. д.

Точно такъ же, какъ для  $A$ , можно установить соединительные вѣса по отношенію къ  $B$ , т. е. вѣсовыя количества, которыя соединяются съ вѣсовой единицей  $B$ , въ соединеніяхъ  $BA, BC, BD$  и т. д. Такимъ образомъ, получаютъ соединительные вѣса относительно  $B$ , которые опять такъ можно обозначить черезъ  $(A)_B, (C)_B, (D)_B$  и т. д.

Прежде всего оказывается, что  $(B)_A \times (A)_B = 1$ . Это значитъ: соединительный вѣсъ одного элемента по отношенію къ другому имѣеть обратную величину соединительнаго вѣса другого элемента по отношенію къ первому.

Доказательство основывается на томъ, что въ обоихъ случаяхъ дѣло идетъ объ одномъ и томъ же сложномъ веществѣ  $AB$ , для котораго отношенія вѣсовыхъ количествъ  $A$  и  $B$ , изъ которыхъ можно приготовить его или на которыхъ можно разложить его, оказывается постояннымъ. Если  $a$  есть вѣсовое количество  $A$ , найденное при известномъ опытѣ, и  $b$ —вѣсовое количество  $B$ , то по опредѣленію  $(A)_B = a/b$  и  $(B)_A = b/a$ ; откуда прямо слѣдуетъ  $(A)_B \times (B)_A = 1$ .

Но это соотношеніе, во-первыхъ, единственное, существующее между обоими рядами, такъ какъ въ остальномъ они не заключаютъ совсѣмъ никакой общей связи. Слѣдовательно, если дано  $n$  элементовъ, то каждый изъ нихъ имѣеть  $n-1$  соединительныхъ вѣсовъ, именно, по одному относительно каждаго изъ остальныхъ элементовъ. Затѣмъ, число соединительныхъ вѣсовъ еще увеличивается до безконечности, если принять во вниманіе соединенія изъ трехъ и болѣе элементовъ; наконецъ, соединительныя вѣса присущи не только элементамъ, но и сложнымъ веществамъ, такъ какъ они могутъ соединяться съ другими веществами, давая еще болѣе сложные, и при этомъ подчиняются закону интегральной реакціи.

Но это разнообразіе чрезвычайно упрощается благодаря общему закону, который является слѣдствіемъ закона сохранения элементовъ и закона интегральной реакціи.

**Тройныя и болѣе сложные соединенія.** Законъ постоянныхъ соединительныхъ отношеній непосредственно можно распространить на тотъ случай когда сложное вещество состоитъ изъ трехъ, четырехъ или какого угодно числа элементовъ. Потому что для его приложимости было сдѣлано одно только допущеніе, что дѣло

идеть о чистыхъ веществахъ, а не то, что объ элементахъ. Поэтому, если сложное вещество  $AB$  способно образовать съ  $C$  соединеніе  $ABC$ , то опять таки между вѣсовымъ количествомъ  $AB$  и вѣсовымъ количествомъ  $C$ , которыя образуютъ другъ съ другомъ чистое вещество  $ABC$ , должно существовать постоянное отношеніе.

Но кромѣ того можно также получить тройное соединеніе  $ABC$ , заставляя дѣйствовать другъ на друга три элемента одновременно и опредѣляя отношенія, въ которыхъ получается чистое вещество, а не растворъ. При этомъ также могутъ быть опредѣлены соединительныя отношенія, которыя въ этомъ случаѣ приложимы къ тремъ элементамъ  $A$ ,  $B$  и  $C$ .

Составъ  $ABC$  не зависитъ отъ того пути, которымъ приготовлено соединеніе; поэтому обязательно должны получиться одни и тѣ же соединительныя отношенія (въ конкретномъ значеніи) при образованіи  $ABC$  изъ  $AB$  и  $C$  или изъ  $A$ ,  $B$  и  $C$ . Отсюда слѣдуетъ, что количество  $AB$ , требуемое  $C$  для соединенія  $ABC$ , равно суммѣ вѣсовыхъ количествъ  $A$  и  $B$ , которыя нужно взять на тоже количество  $C$ . Другими словами, соединительный вѣсъ  $AB$  по отношенію къ  $C$ , равный суммѣ соединительныхъ вѣсовъ  $A$  и  $B$  относительно  $C$ , оба вычисляются для одного и того же соединенія  $ABC$ .

Совершенно тѣ же самыя разсужденія приложимы и для того случая, когда сперва готовятъ соединеніе  $AC$  и превращаютъ его въ  $ACB$ , соединяя съ  $B$ .

Наконецъ, можно приготовить сначала  $BC$ , и соединить его съ  $A$ .

Такъ какъ свойства какого нибудь вещества не зависятъ отъ способа его приготовленія, то должно признать тождественными между собой соединенія  $ABC$ ,  $ACB$  и  $BCA$ . Поэтому во вѣсхъ ихъ и между вѣсами  $A$ ,  $B$  и  $C$ , которые получаютъ изъ нихъ, или изъ которыхъ можно ихъ приготовить, существуетъ въ точности одно и то же отношеніе.

Отсюда для вещества  $BC$  можно вывести слѣдующее важное заключеніе. Если опредѣлить соединительное отношеніе  $B$  къ  $A$ , а равно  $C$  къ  $A$ , то получаютъ количества, соединяющіяся съ единицей  $A$ , и количественное отношеніе, въ которомъ соединяются между собой  $B$  и  $C$ , совсѣмъ не принимая при этомъ въ расчетъ  $A$ . Дѣло въ томъ, что въ соединеніи  $ABC$ ,  $A$  и  $B$  и  $C$  связаны въ такомъ отношеніи, въ какомъ они порознь соединяются съ единицей  $A$ , такъ какъ  $ABC$  можно приготовить какъ изъ  $AB$  съ  $C$ , такъ и изъ  $AC$  съ  $B$ . Такъ какъ, съ другой сто-

рой,  $ABC$  можно приготовить изъ  $BC$  съ  $A$ , то въ  $ABC$   $B$  и  $C$  находятся въ томъ отношеніи, въ какомъ они могутъ соединиться въ  $BC$ , и это отношеніе является въ то же самое время отношеніемъ ихъ соединительныхъ вѣсовъ относительно  $A$ .

Общее положеніе, къ которому мы приходимъ путемъ изложенныхъ разсужденій, говорить: *если опредѣлить соединительныя отношенія элементовъ  $B$ ,  $C$ ,  $D$  и т. д. относительно произвольно выбраннаго элемента  $A$ , то полученныя такимъ путемъ числа указываютъ также отношенія, въ которыхъ соединяются между собой элементы  $B$ ,  $C$ ,  $D$  и т. д.*

Съ помощью этого положенія, очевидно, возможно опредѣлять составъ тѣхъ соединеній, которыя количественно совсѣмъ не анализированы. Если, напримѣръ, опредѣлены соединительныя отношенія  $A:B$  и  $A:C$ , то эти числа даютъ также соединительное отношеніе  $A:C$ , для этого не нужно было бы анализировать вещество  $BC$ , даже совсѣмъ не нужно готовить его.

Противъ такого вывода сейчасъ же является вопросъ, какъ можно знать что нибудь относительно вещи, которая совсѣмъ еще не существуетъ. Отвѣтъ заключается въ томъ, что здѣсь дѣло идетъ о приложеніи *закона природы*. Но законы природы вообще обладаютъ тѣмъ свойствомъ, что позволяютъ заранѣе предсказывать еще неизвѣстныя отношенія. Если я при какой нибудь операциіи получаю газъ, то о немъ я безъ дальнѣйшихъ разсужденій скажу заранѣе, что его объемъ между  $0^{\circ}$  и  $100^{\circ}$  увеличится на  $0.367$ -ую часть его объема при  $0^{\circ}$ , при томъ условіи, что давленіе сохраняется постояннымъ, или при постоянномъ объемѣ его давленіе увеличится въ томъ же самомъ отношеніи. Дѣло въ томъ, что, такъ какъ всѣ вещества, обнаруживающія *механическія* свойства газа, до сихъ поръ обнаруживали и эти *тепловыя* особенности, — я съ научной несомнѣнностью, т. е. съ очень большой вѣроятностью, долженъ заключить, что вещество, о которомъ я ничего больше не знаю, кромѣ того, что оно ведетъ себя механически какъ газъ, будетъ относиться и къ теплотѣ какъ таковой.

Законы природы, которыми пришлось воспользоваться въ предшествующихъ разсужденіяхъ, въ особенности законъ сохранения элементовъ и законъ интегральной реакціи сложныхъ веществъ, т. е. законъ, по которому такія сложные вещества соединяются съ другими, не выдѣляя при этомъ избытка какого нибудь изъ ихъ элементовъ, — оба эти закона, какъ всѣ законы природы, основаны на опытѣ и могутъ быть ограничены опытомъ и сдѣлаться условными. Но пока еще можно смотрѣть на нихъ

какъ на вполнѣ пригодный базисъ для дальнѣйшихъ выводовъ; вѣдь и основанное на нихъ заключеніе о существованіи соединительныхъ вѣсовъ также въ самой распространенной формѣ было подкрѣждено опытомъ. Каждый разъ, когда обнаруживались химическія отношенія, стоявшія въ противорѣчій съ закономъ соединительныхъ вѣсовъ, тогда являлась необходимость возбудить вопросъ о названныхъ болѣе общихъ законахъ и вновь изслѣдовать ихъ при наличности такихъ новыхъ опытныхъ данныхъ.

До сихъ поръ опытъ оказывался въ полномъ соотвѣтствіи съ закономъ соединительныхъ вѣсовъ. Для всѣхъ веществъ, которые до сихъ поръ признавались за элементы, сейчасъ же и опредѣлялся ихъ соединительный вѣсъ относительно произвольно выбраннаго элемента, а затѣмъ всегда оказывалось, что всѣ соединенія этого элемента съ какими угодно другими элементами можно было выразить при помощи отношеній соотвѣствующихъ соединительныхъ вѣсовъ. Такимъ образомъ, можно кратко формулировать: вещества соединяются только въ отношеніи своихъ соединительныхъ вѣсовъ; послѣдніе являются специфическими свойствами элементовъ, единственными и независимыми отъ особеннаго порядка, въ которомъ элементы соединяются.

Начиная съ этого момента, мы обозначаемъ большими буквами  $A, B, C, \dots$  элементы не только качественно, но и ихъ соединительные вѣса.

**Соединительные вѣса сложныхъ веществъ.** Такъ какъ чистыя вещества, независимо отъ того, представляютъ ли они собой элементы или соединенія, какъ цѣлое, вступаютъ въ химическія соединенія и выделяются изъ таковыхъ, то имъ принадлежатъ свой собственный соединительный вѣсъ, и потому нужно рѣшить вопросъ о величинѣ его.

*Соединительные вѣса сложныхъ веществъ равняются суммѣ соединительныхъ вѣсовъ ихъ составныхъ частей.* Доказательство этого положенія заключается уже въ соображеніяхъ, представленныхъ на стр. 225. Дѣло въ томъ, что соединеніе  $ABC$  можетъ быть получено какъ изъ  $A, B$  и  $C$ , такъ и изъ  $AB$  и  $C$ . На основаніи закона сохранения элементовъ можно по неоднократно примѣнявшемуся способу заключенія показать, что вѣсовое количество  $AB$ , соединяющееся съ опредѣленнымъ количествомъ  $C$ , должно равняться суммѣ вѣсовъ  $A$  и  $B$ , которые соединяются съ одинаковымъ количествомъ  $C$ . Отсюда непосредственно слѣдуетъ вышеуказанное положеніе, такъ какъ тотъ же самый способъ заключенія можно примѣнить къ какимъ угодно сложнымъ веществамъ.

**Законъ рациональныхъ кратныхъ.** Предшествующія разсужденія велись въ предположеніи, что элементы соединяются другъ съ другомъ только въ одномъ отношеніи для каждаго изъ нихъ. Поэтому выведенныя до сихъ поръ слѣдствія оправдываются лишь для соединений, отвѣчающихъ этому допущенію. Но есть очень много случаевъ, когда два элемента соединяются болѣе, чѣмъ въ одномъ отношеніи, и возникаетъ вопросъ о тѣхъ законахъ, которымъ подчинены эти отношенія.

Разсмотримъ опять какое нибудь тройное соединеніе, только пусть оно получилось такимъ образомъ, что вещество  $AB$  соединяется съ веществомъ  $AC$ . Это не можетъ дать опять ранѣе разсмотрѣнное вещество  $ABC$ , потому что послѣднее получалось изъ  $AB$  и  $C$ . Слѣдовательно, новое вещество должно содержать относительно больше  $A$ , чѣмъ прежнее.

Если примѣнить къ этому случаю законъ соединительныхъ вѣсовъ, то соединительный вѣсъ  $AB$  равняется суммѣ соединительныхъ вѣсовъ  $A$  и  $B$ , и соответственно то же самое касается соединительнаго вѣса  $AC$ . Слѣдовательно, въ новомъ соединеніи, которое мы назовемъ согласно его происхожденію  $ABAC$ , элементъ  $A$  входитъ дважды съ его соединительнымъ вѣсомъ. Значитъ, на то же самое количество  $B$  или  $C$  приходится *вдвое* большее количество  $A$ , нежели въ  $ABC$ .

Если соединеніе  $ABAC$  разлагается такимъ образомъ, что  $C$  сполна отщепляется, то остается вещество  $ABA$ , которое содержитъ также удвоенный соединительный вѣсъ  $A$  на одинъ соединительный вѣсъ  $B$ . Такимъ образомъ, если, наоборотъ, существуетъ вещество, которое дастъ съ  $C$  новое соединеніе  $ABAC$ , то это вещество должно содержать два соединительныхъ вѣса  $A$  на одинъ  $B$ .

Такое умозаключеніе можетъ продолжаться сколько угодно. Оно не зависитъ отъ особенной природы разсматриваемыхъ элементовъ и соединеній, и предполагаетъ только соблюденіе двухъ общихъ законовъ: сохраненія элементовъ и интегральной реакціи сложныхъ веществъ. Въ самой общей формѣ результатъ выражается слѣдующимъ положеніемъ.

*Если элементы соединяются въ нѣсколькихъ отношеніяхъ, то они соединяются въ соответствующихъ кратныхъ изъ соединительныхъ вѣсовъ.*

Дѣло въ томъ, что съ только что названнымъ соединеніемъ  $ABAC$  мы можемъ производить подобныя операціи соединенія и разложенія, какъ и съ  $AB$ , и такимъ путемъ мы постепенно приходимъ къ соединеніямъ съ 3, 4, 5 и т. д. соединительными вѣсами  $A$ . Въмѣсто элемента  $A$ , можно взять всякій какой угодно

другой, такъ что вышеприведенное обобщеніе оказывается вѣрнымъ и въ этомъ случаѣ.

Изъ этого разсужденія вытекаетъ далѣе, что законъ приложимъ какъ къ двойнымъ, такъ и къ тройнымъ и высшимъ соединеніямъ; потому что вмѣсто элементовъ  $A, B, C$  мы можемъ подставить одинаковымъ образомъ какія угодно сложные вещества, если только они отвѣчаютъ условіямъ, опредѣляющимъ чистыя вещества, и поэтому мы можемъ распространить доказательство на какіе угодно сложные соединенія.

Отсюда слѣдуетъ, что составъ всѣхъ чистыхъ веществъ можетъ быть выраженъ формулами вида:  $mA, nB, pC, qD \dots$ , гдѣ  $m, n, p, q \dots$ —цѣлыя числа. Опытъ далѣе показалъ, что  $m, n$  и т. д. представляютъ собой большей частью небольшія цѣлыя числа; впрочемъ, наблюдаются величины до 100 и выше. Правда, обнаружить законность тѣмъ труднѣе, чѣмъ больше эти числа, такъ какъ одновременно тѣмъ меньше становятся отличія въ количественномъ составѣ, которыя отвѣчаютъ разности на одну единицу соединительнаго вѣса. Напримѣръ, если  $m$  равно 100, то вещество аналогичнаго состава съ  $m = 101$  дало бы при анализѣ разницу только въ одинъ процентъ содержанія элемента  $A$ .

**Химическія формулы.** Только что изложенный законъ соединительныхъ вѣсовъ, по которому всѣ вещества вступаютъ въ химическое взаимодействіе въ опредѣленныхъ вѣсовыхъ отношеніяхъ, которыя зависятъ исключительно отъ природы участвующихъ элементовъ, позволяетъ выражать просто и наглядно соотношеніе между элементами и ихъ соединеніями; и такимъ выраженіемъ мы уже иногда пользовались. Научная задача заключается здѣсь въ томъ, чтобы представить имѣющуюся опредѣленную связь между элементами и ихъ соединеніями при помощи опредѣленнаго языка знаковъ, и эта задача разрѣшается такимъ образомъ, что каждое соединеніе обозначается комбинаціей символовъ тѣхъ элементовъ, изъ которыхъ оно можетъ получаться. Значитъ, если  $A, B, C \dots$  представляютъ собой символы для элементовъ, то  $AB$  есть символъ соединенія, которое можетъ быть приготовлено изъ элементовъ  $A$  и  $B$ , а  $ABC$ —символъ соединенія, изъ котораго возможно получить элементы  $A, B$  и  $C$ .

Такой способъ обозначенія прежде всего имѣетъ качественный характеръ; онъ указываетъ только родъ элементовъ которые находятся въ известномъ опредѣленномъ синтетическомъ соотношеніи съ какимъ нибудь даннымъ соединеніемъ. На почвѣ закона соединительныхъ вѣсовъ этимъ символамъ можно придать и количественный смыслъ. Для этого нужно только придать зна-

камь элементовъ болѣе широкое значеніе, именно, чтобы они выражали соединительный вѣсь даннаго элемента (стр. 225). Такъ какъ элементы соединяются только соответственно ихъ соединительнымъ вѣсамъ, то въ этомъ дополненіи значенія символовъ не заключается никакого стѣсненія, потому что, кромѣ опредѣляемыхъ тѣмъ самымъ случаевъ, не бываетъ соединеній, но только растворы. *Этимъ дается дальнѣйшій признакъ для отличія чистыхъ веществъ отъ растворовъ.*

Далѣе нужно принять во вниманіе, что элементы соединяются не только единичными соединительными вѣсами, но и то, что очень часто въ этомъ участвуютъ нѣсколько соединительныхъ вѣсовъ. Поэтому къ каждому символу элемента приставляютъ еще цифру, указывающую число соединительныхъ вѣсовъ, которое потребовалось для образованія даннаго соединенія или которое можетъ быть изъ него получено. Формула  $A_m B_n C_p$  означаетъ вещество, состоящее изъ  $m$  соединительныхъ вѣсовъ  $A$ , изъ  $n$  соединительныхъ вѣсовъ  $B$  и  $p$  соединительныхъ вѣсовъ  $C$ .

Эти формулы, какъ сразу видно, выражаютъ также тотъ фактъ, что соединительные вѣса сложныхъ веществъ равняются суммѣ соединительныхъ вѣсовъ ихъ составныхъ частей.

Далѣе, эти формулы выдвигаютъ одно представленіе, которое необходимо выяснитъ, такъ какъ оно очень часто ошибочно истолковывалось. Если символы элементовъ составляютъ символы соединеній, то это непроизвольно вызываетъ мысль, что какъ будто элементы въ соединеніяхъ физически еще присутствуютъ, какъ ихъ символы въ символахъ соединенія. Съ другой стороны, вѣдь, признакомъ химическихъ процессовъ является то, что при нихъ вещества исчезаютъ и на ихъ мѣсто появляются другія съ *иными* свойствами. Значитъ, элементы съ ихъ свойствами исчезли, когда возникло соединеніе, и постольку нельзя увѣренно говорить о томъ, что элементы продолжаютъ существовать въ соединеніяхъ. Выраженіе, что, хотя свойства исчезли, но элементы тѣмъ не менѣе по своему „существованію“ еще присутствуютъ, является слѣшкомъ неопредѣленнымъ, чтобы его можно было бы считать научнымъ.

Фактически имѣется только возможность изъ соединеній въ любое время получить соответствующіе элементы и при томъ только именно эти элементы. Слѣдовательно, мы имѣемъ такое положеніе, какъ если кто-нибудь помѣщаетъ въ банкъ опредѣленныя суммы денегъ, допустимъ, въ разной валютѣ. Во всякое время можно получить изъ банка одинаковую сумму въ видѣ монетныхъ знаковъ разнаго рода, но отсюда совсѣмъ не слѣдуетъ, что банкъ держитъ



въ теченіе всего времени внесенные вклады безъ измѣненія, но только то, что онъ во всякое время располагаетъ достаточными наличными средствами, чтобы производить возвратъ денегъ. Что между тѣмъ происходитъ съ деньгами, это остается совершенно неопредѣленнымъ и совершенно не принимается во вниманіе. Точно также и изъ того факта, что соединеніе во всякое время можно снова превратить въ элементы, нужно только заключить, что во всякое время имѣются налицо всѣ условія для образованія элементовъ, но не то, что элементы въ соединеніи продолжаютъ свое индивидуальное существованіе. Нѣкоторыя свойства элементовъ, напримѣръ, ихъ вѣсъ, разумѣется, сохраняются и въ соединеніи; но такъ какъ данный вѣсъ вообще не можетъ быть измѣненъ какимъ бы то ни было процессомъ, то это нисколько не доказываетъ продолжающагося существованія элементовъ въ соединеніи.

Значить, вопросъ не въ томъ, остаются ли элементы „какъ таковыя“ въ соединеніяхъ. Отвѣтъ на это можетъ быть только отрицательный, потому что свойства элементовъ не оказываются неизмѣненными въ соединеніяхъ, какъ, скажемъ, свойства отдѣльныхъ газовъ въ какомъ нибудь газообразномъ растворѣ. Но, конечно, можно задать вопросъ: есть ли, кромѣ вѣса (и пропорціональной ему массы), еще другія свойства элементовъ, которыя повторяются въ соединеніяхъ, или же можно обнаружить другія законномѣрныя соотношенія между свойствами элементовъ и ихъ соединеній? Отвѣтъ на этотъ вопросъ является довольно сложнымъ и составляетъ содержаніе одного обширнаго отдѣла науки химіи. Здѣсь на первыхъ порахъ можно удовольствоваться указаніемъ, что кромѣ массы и вѣса *никакія* свойства элементовъ не повторяются въ неизмѣненномъ видѣ въ соединеніяхъ, но что перѣдко бываютъ *приблизительныя* соответствія такого рода, что свойства соединеній могутъ быть представлены какъ суммы величинъ свойствъ, присущихъ ихъ элементамъ. Впрочемъ, всѣ эти соотношенія не вполнѣ точны, и—какова степень приближенія, это зависитъ отъ вида разсматриваемаго свойства. Нѣкоторыя свойства совсѣмъ не обнаруживаютъ никакихъ замѣтныхъ соотношеній со свойствами, принадлежащими элементамъ.

**Химическія уравненія.** Химическія формулы служатъ не только для выраженія состава соединеній изъ ихъ элементовъ, но и, сверхъ того, для описанія химическихъ процессовъ.

Въ основѣ этого примѣненія лежатъ законъ сохраненія элементовъ. Онъ говоритъ, что изъ данныхъ веществъ, содержащихъ опредѣленные элементы, могутъ возникать только такія вещества,

въ которыхъ опять таки содержатся эти элементы, и при томъ только въ такомъ отношеніи, что весь вѣсъ каждаго наличнаго элемента послѣ превращенія остается безъ измѣненія. При этомъ, какъ принято выражаться, рѣчь можетъ быть о присутствіи и содержаніи элементовъ только въ такомъ смыслѣ, что элементы, о которыхъ говорится, могутъ быть *получены* во всякое время изъ наличныхъ сложныхъ веществъ въ соответствующихъ количествахъ (стр. 231).

Такъ какъ въ химическихъ формулахъ сложныхъ веществъ ихъ элементы обозначаются въ такомъ смыслѣ, то для изображенія всѣхъ химическихъ процессовъ съ помощью формулъ вытекаетъ требованіе, чтобы до и послѣ реакціи они оказывались въ одинаковомъ количествѣ, т. е. въ одинаковомъ числѣ соединительныхъ вѣсовъ.

Поэтому обыкновенно пишутъ такіа химическія реакціи въ видѣ *уравненія*, при чемъ слѣва ставятъ исходныя вещества, справа—образовавшіяся вещества, а тѣмъ и другія соединяютъ знакомъ равенства =. Чтобы узнать, правильно ли такое уравненіе, считаютъ соединительные вѣса элементовъ съ обѣихъ сторонъ и въ обѣихъ частяхъ должно оказаться одинаковое число одинаковыхъ элементовъ. Въ противномъ случаѣ былъ бы нарушенъ законъ сохраненія элементовъ.

Разумѣется, это—только необходимое, но недостаточное условіе для возможности химическаго процесса. Очевидно, данный рядъ элементовъ въ конечномъ числѣ ихъ соединительныхъ вѣсовъ можно распределить въ группы очень многими различными способами и между каждыми двумя такими группами возможно составить уравненіе, которое съ точки зрѣнія закона сохраненія является неопровержимымъ. Но оно ни въ коемъ случаѣ не выражаетъ всегда фактически осуществимый процессъ, потому что не всякая произвольно взятая группировка элементовъ известна какъ сложное вещество, и даже не всякое превращеніе известныхъ веществъ, отвѣчающее закону сохраненія, можетъ быть экспериментально выполнено. Значить, законъ сохраненія, какъ и всѣ другіе законы природы, хотя и даетъ рамки, въ которыхъ происходятъ всѣ дѣйствительныя событія, однако, далеко не всѣ случаи, которые еще лежатъ въ рамкахъ, и дѣйствительно выполнены, а только сравнительно небольшое число ихъ. Каковы эти случаи и чѣмъ отличаются дѣйствительные случаи отъ просто формально возможныхъ, это опредѣляется другими, болѣе специальными законами, которые здѣсь пока не могутъ быть изложены.

Химическіе процессы, изображаемые съ помощью такого рода уравненій, различаются еще въ двухъ направленіяхъ. Очень часто химическіе процессы протекаютъ только въ одномъ опредѣленномъ смыслѣ, но не въ обратномъ. Если, напримѣръ, смѣшать двѣ взаимно растворимыя жидкости, то онѣ образуютъ растворъ; но этотъ растворъ никогда не раздѣлится самопроизвольно обратно на свои составныя части. Если, съ другой стороны, мы имѣемъ смѣсь льда и воды, то, *доставляя теплоту*, можно увеличить количество воды за счетъ льда и, отнимая теплоту, произвести обратный процессъ. Одинаково относятся и химическіе процессы въ болѣе узкомъ смыслѣ. Многие изъ нихъ протекаютъ въ одномъ опредѣленномъ направленіи, и слабыя измѣненія вѣншихъ условій замѣтно ничего не измѣняютъ въ нихъ. На ряду съ этимъ существуютъ другіе процессы, которые отъ такихъ измѣненій могутъ направляться въ обратномъ смыслѣ. Въ первомъ случаѣ говорятъ объ *односторонней* или *полной* реакціи (реакція и идетъ до конца), во второмъ о химическомъ *равновѣсіи*, и иногда желательно въ химическомъ уравненіи сейчасъ же показать, какого рода будетъ описываемый процессъ.

Для этой цѣли знакъ равенства замѣняется знакомъ, выражающимъ направленіе процесса, напримѣръ, стрѣлкой или какимъ нибудь сходнымъ значкомъ. Знакомъ  $\rightarrow$  мы будемъ представлять односторонній или полный процессъ, при чемъ острія указываютъ направленіе, въ которомъ самопроизвольно происходитъ процессъ. Напротивъ того, если дѣло идетъ объ описаніи химическаго равновѣсія, то пользуются знакомъ  $\rightleftharpoons$ , который выражаетъ возможность противоположныхъ процессовъ. Если не важно обозначать, какой изъ двухъ случаевъ мы имѣемъ, то употребляется обыкновенный знакъ равенства.

**Методы опредѣленія соединительныхъ вѣсовъ.** Прямой способъ опредѣлять соединительный вѣсъ элемента состоитъ въ томъ, что его соединяютъ съ элементомъ, по отношенію къ которому опредѣляютъ соединительный вѣсъ, и отношеніе при соединеніи устанавливають аналитически или синтетически. Поэтому и въ качествѣ элемента-единицы слѣдуетъ выбирать такой, который образуетъ соединенія съ возможно большимъ числомъ другихъ элементовъ. Но во многихъ случаяхъ такой пріемъ оказывается неудобнообразнымъ, такъ какъ анализъ такихъ соединеній представляетъ особенныя затрудненія и поэтому выходитъ менѣе точнымъ, нежели анализъ другихъ соединеній того же самаго элемента. Въ этомъ случаѣ соблюдается общее правило: *если опредѣлить отношеніе, въ которомъ соединяется изслѣдуемый эле-*

ментъ  $X$  съ однимъ соединительнымъ вѣсомъ какого нибудь другого элемента  $B$ , то это количество является также соединительнымъ вѣсомъ этого элемента, т. е. количествомъ, которое соединяется съ единицей элемента  $A$ , по отношенію къ которому ведется опредѣленіе.

Это правило является прямымъ слѣдствіемъ общаго закона, по которому элементы могутъ соединяться только въ отношеніи ихъ соединительныхъ вѣсовъ. Количества  $X$  и  $B$ , соединяющіяся съ единицей элемента  $A$ , даютъ, такимъ образомъ, и отношеніе, въ которомъ они соединяются другъ съ другомъ, и вмѣстѣ съ тѣмъ обосновывается способъ, о которомъ идетъ рѣчь.

Бываютъ случаи, въ которыхъ сейчасъ описанный способъ оказывается нецѣлесообразнымъ по техническимъ соображеніямъ. Тогда, смотря по обстоятельствамъ, выбираютъ, вмѣсто соединенія  $X$  съ однимъ какимъ нибудь элементомъ, соединеніе  $X$  съ нѣсколькими другими элементами. Наконецъ, самая общая форма, въ которой можно разрѣшить задачу, состоитъ въ томъ, что до самаго элемента  $X$  совѣтъ не доходить, но пользуются только соединеніями этого элемента, при чемъ превращаютъ, на примѣръ, вещество  $XBC$  въ вещество  $XDEF$ .

Во всѣхъ этихъ случаяхъ должны быть извѣстны соединительные вѣса всѣхъ участвующихъ элементовъ, кромѣ  $X$ . Затѣмъ получаютъ уравненіе относительно всѣхъ вѣсовъ при соответствующемъ химическомъ превращеніи; въ немъ извѣстны всѣ величины кромѣ  $X$ , поэтому оно можетъ быть рѣшено относительно  $X$ .

Однако, здѣсь слѣдуетъ принять во вниманіе, что всѣ соединительные вѣса, предполагаемые какъ извѣстные, въ свою очередь, сперва должны быть опредѣлены экспериментально и поэтому подвержены нѣкоторой погрѣшности, которая зависитъ отъ природы отдѣльныхъ элементовъ. Рѣшеніе численнаго уравненія, въ которое входятъ эти числа, такимъ образомъ, включаетъ въ себѣ всѣ эти погрѣшности, которыя всѣ вмѣстѣ увеличиваютъ вѣроятную ошибку некакаго соединительнаго вѣса. Значитъ, въ интересахъ точности, важно имѣть въ уравненіи возможно меньше постороннихъ соединительныхъ вѣсовъ, и съ этой точки зрѣнія простѣйшіе методы опредѣленія соединительнаго вѣса являются самыми лучшими.

Соединительные вѣса являются подлинными единицами химической ариметики; съ даннымъ количествомъ элемента  $A$  соединяется большое количество  $B$ , если его соединительный вѣсъ великъ, и малое количество  $C$  въ случаѣ, если  $C$  имѣетъ малый соединительный вѣсъ. Въ интересахъ такихъ вычисленій, слѣдо-

вательно, различные соединительные вѣса должны были бы быть извѣстны съ одинаковой относительной точностью.

Наконецъ, точность до сихъ поръ извѣстныхъ соединительныхъ вѣсовъ въ высокой степени зависитъ отъ того, насколько данный элементъ имѣетъ первостепенное значеніе благодаря частотѣ своего нахождения или своего примѣненія. Соединительные вѣса такихъ болѣе важныхъ элементовъ изслѣдовались гораздо чаще и благодаря этому извѣстны значительно болѣе точно, нежели соединительные вѣса болѣе рѣдкихъ элементовъ.

Такъ какъ благодаря прогрессу науки точность нашего знанія соединительныхъ вѣсовъ постоянно возрастаетъ, то ихъ численные величины подвержены медленному измѣненію соответственно этому прогрессу. Подобно тому какъ для единицъ длины и вѣса, такъ и при употребленіи соединительныхъ вѣсовъ элементовъ существуетъ международное соглашеніе. Каждый годъ выпускается таблица наиболѣе вѣроятныхъ для данного момента величинъ, которыми остальные химики пользуются при вычисленіи въ своихъ работахъ. Благодаря этому, въ будущемъ легко при каждой работѣ установить, какими соединительными вѣсами въ ней пользовались, хотя бы авторъ не дѣлалъ никакихъ указаній на этотъ счетъ. Но это положеніе существуетъ лишь съ 1902 года; для всѣхъ болѣе раннихъ работъ въ этомъ отношеніи оказывается большая ненадежность, такъ какъ прямо не указаны соединительные вѣса, которыми пользовались въ той или другой статьѣ.

**Неопредѣленность соединительныхъ вѣсовъ.** Относительно выбора соединительныхъ вѣсовъ существуетъ съ двухъ сторонъ нѣкоторый произволь, даже если имѣть никакого сомнѣнія относительно вѣсовыхъ отношеній въ сложныхъ комбинаціяхъ, требуемыхъ для вычисления. Во-первыхъ, произвольнымъ является выборъ элемента-масштаба, и во-вторыхъ, въ случаѣ нѣсколькихъ соединеній между однимъ и тѣми же элементами, — выборъ того, въ которомъ принимаютъ *одинаковые соединительные вѣса* соответствующихъ элементовъ.

Что касается перваго вопроса, то объ этомъ кое-что уже было сказано. Таблицы соединительныхъ вѣсовъ, отнесенныя къ различнымъ элементамъ пропорціональны другъ другу, такъ какъ изъ каждой такой таблицы должны вычисляться одинаковыя вѣсовые отношенія для всѣхъ элементовъ. Слѣдовательно, отъ второстепенныхъ соображеній зависитъ, какой элементъ слѣдуетъ выбрать въ качествѣ элемента-масштаба. Въ настоящее время согласилась принять кислородъ; этотъ элементъ оказывается въ самомъ обильномъ количествѣ на земной поверхности, такъ какъ по вѣсу онъ

составляет половину вѣсомыхъ веществъ, изъ которыхъ состоитъ земная кора.

Второй вопросъ вытекаетъ изъ закона рациональныхъ кратныхъ у тѣхъ соединеній, въ построеніи которыхъ данные элементы участвуютъ въ нѣсколькихъ отношеніяхъ. Если мы имѣемъ, напримѣръ, два соединенія элементовъ  $A$  и  $B$ , изъ которыхъ второе содержитъ вдвое больше  $B$ , нежели первое, то можно представить эти соединенія или черезъ  $AB$  и  $AB_2$ , или черезъ  $A_2B$  и  $AB$ . Значитъ, въ первомъ случаѣ допускается, что первое соединеніе состоитъ изъ одинаковаго числа соединительныхъ вѣсовъ элементовъ, и поэтому во второмъ нужно допустить два соединительныхъ вѣса  $B$ . Или же считаютъ второе соединеніе за нормальное и изображаютъ его  $AB$ , тогда въ первомъ нужно принять два соединительныхъ вѣса  $A$ , потому что оно содержитъ тоже самое количество  $B$  на вдвое большее количество  $A$ , сравнительно со вторымъ. Понятно, тогда и во второмъ случаѣ нужно принять соединительный вѣсъ  $A$  вдвое больше или  $B$  вдвое меньше, чѣмъ въ первомъ случаѣ.

Законъ соединительныхъ вѣсовъ, однако, не даетъ рѣшенія для этого выбора; точно также и законъ рациональныхъ отношеній. Оба закона остаются выполненными, какія бы изъ возможныхъ допущеній ни были сдѣланы. Слѣдовательно, здѣсь остается нѣкоторый свободный выборъ, который можетъ быть использованъ для выраженія иного соотношенія. Въ самомъ дѣлѣ, первоначально таковыми были объемныя отношенія газовъ, которые дали основаніе для опредѣленнаго выбора между различными возможностями; затѣмъ, позже оказалось также, что благодаря этому опредѣленію достигнуты еще, кромѣ того, закономерности для простого и цѣлесообразнаго представленія. Въ этомъ мѣстѣ нѣтъ возможности излагать принципы конечнаго выбора, и достаточно указать, что имѣющимся свободнымъ выборомъ распорядились для другихъ цѣлей такъ, что и въ этомъ отношеніи сейчасъ имѣется одно опредѣленное и принятое всѣмъ ученымъ міромъ рѣшеніе.

**Общее значеніе соединительныхъ вѣсовъ.** Соединительные вѣса не только управляютъ въ самомъ общемъ видѣ вѣсовыми отношеніями между сложными веществами и ихъ элементами, но, кромѣ того, оказалось, что и другія свойства веществъ, если только можно представить ихъ какъ функціи количествъ вещества, обнаруживаютъ простыя соотношенія при перечисленіи ихъ на соединительные вѣса. Самый понятный способъ выраженія такихъ свойствъ заключается въ томъ, что ихъ относятъ къ вѣсовой единицѣ. Въ самомъ дѣлѣ, этотъ способъ выраженія является

общеупотребительнымъ въ физикѣ, и опредѣленіе удѣльнаго объема или емкости, данное на стр. 15, представляетъ одинъ изъ многихъ примѣровъ. Для теоретическихъ положеній химіи оказалось гораздо болѣе полезнымъ, относить протяженность, занимаемую даннымъ веществомъ не къ одному грамму, а къ граммъ-соединительному вѣсу<sup>1)</sup>. Главнымъ образомъ для газовъ оказалось, что эти протяженности или равны между собой или находятся въ рациональныхъ отношеніяхъ. У жидкостей и твердыхъ тѣлъ, во всякомъ случаѣ, нѣтъ простыхъ отношеній; однако, во многихъ случаяхъ эти протяженности могутъ быть представлены какъ суммы, а ихъ слугаемыя составляютъ объемы, которые можно приписать соединительнымъ вѣсамъ элементовъ. Подобныя упрощенія обнаружались для очень многихъ другихъ свойствъ, такъ что въ настоящее время въ химіи является самымъ общеупотребительнымъ находить отнесенную къ соединительному вѣсу величину для всѣхъ свойствъ, которыя для этой цѣли годятся.

Что касается общаго характера соединительныхъ вѣсовъ, какъ величинъ, то здѣсь вопросъ сводится къ единицамъ для *величины емкости химической энергии*. Самы величины емкости выражаются числомъ такихъ единицъ въ данной системѣ. Значитъ, другими словами, налицыя вѣсовыя количества неизвѣстныхъ веществъ нужно раздѣлить на ихъ соединительныя вѣса, чтобы получить число такихъ единицъ. Тогда сразу видно, что при такомъ вычисленіи тѣ самыя количества различныхъ веществъ, которыя могутъ соединяться другъ съ другомъ или какъ нибудь иначе дѣйствовать химически, выражаются тѣми же самыми числами, или же, въ случаѣ кратныхъ отношеній, числами, которыя находятся въ простыхъ рациональныхъ отношеніяхъ другъ къ другу.

Такой системой пользуются, напримѣръ, въ аналитической химіи, гдѣ готовятъ растворы различныхъ веществъ такимъ образомъ, что въ литрѣ содержится граммъ-соединительный вѣсъ или же какая нибудь простая дробь отъ него. Такіе растворы реагируютъ другъ съ другомъ въ простыхъ объемныхъ отношеніяхъ, и если измѣрить объемъ какого нибудь изъ такихъ растворовъ, требующійся для производства опредѣленной реакціи въ данномъ тѣлѣ, то отсюда можно вычислять количество соответствующаго вещества въ этомъ тѣлѣ. Поэтому, такой способъ количественнаго опредѣленія называется *объемнымъ анализомъ*.

---

<sup>1)</sup> Выраженіе граммъ-соединительный вѣсъ удобно въ такой же мѣрѣ, какъ и граммъ-молекула.

## ВОСЬМАЯ ГЛАВА.

### Коллигативныя свойства.

**Газовый законъ объемовъ.** Устанавливая общій законъ постоянныхъ соединительныхъ отношеній мы уже указали на то, что для газовъ отсюда вытекаетъ еще законъ постоянныхъ *объемныхъ* отношеній. Дело въ томъ, что всѣ газы одинаковымъ образомъ измѣняютъ свой объемъ вслѣдствіе измѣненіе давленія и температуры; поэтому отношеніе двухъ какихъ нибудь объемовъ газовъ, выведенное при опредѣленныхъ условіяхъ (температура и давленіе) остается тѣмъ же самымъ, какъ бы мы ни измѣняли въ дальнѣйшемъ давленіе и температуру.

Но если сравнивать числовыя величины объемовъ, въ которыхъ газы реагируютъ другъ съ другомъ, то дальше обнаруживается эмпирическій законъ, по которому *эти объемы газовъ или равны или же находятся въ простыхъ рациональныхъ отношеніяхъ другъ къ другу.*

Этотъ законъ охватываетъ не только тотъ случай, когда два газа соединяются между собой; но и всѣ тѣ случаи, въ которыхъ газы образуются или исчезаютъ. Если въ какомъ нибудь уравненіи реакціи газообразныя вещества входятъ какъ два или болѣе членовъ, то соответствующія количества газовъ находятся всегда въ простыхъ объемныхъ отношеніяхъ, разв только величины давленія и температуры одинаковы.

Въ самомъ общемъ видѣ, независимо отъ давленія и температуры, масса газа выражается величиной  $\gamma$  газового уравненія  $PV = \gamma T$ , которое даетъ  $\gamma = PV/T$ . Въ этой формѣ законъ говоритъ: *если два или нѣсколько газовъ появятся въ какой нибудь химической реакціи, то соответствующія величины  $\gamma$  бываютъ или равны или находятся въ простыхъ рациональныхъ отношеніяхъ.*

**Отношеніе къ соединительнымъ вѣсамъ.** При сравненіи только что выраженаго закона съ закономъ соединительныхъ вѣсовъ вытекаетъ весьма замѣчательное заключеніе. Имѣнно, такія массы различныхъ газовъ, которымъ принадлежатъ одинаковыя величины  $\gamma$ ; относятся другъ къ другу или такъ, какъ соединительныя вѣса, или же, какъ простые рациональныя кратныя этихъ соединительныхъ вѣсовъ.

Это ясно изъ сопоставленія слѣдующихъ двухъ законовъ:

Всѣ газы соединяются въ отношеніи ихъ соединительныхъ вѣсовъ.



Все газы соединяются или въ отношеніи равныхъ объемовъ или въ такихъ объемахъ, которые находятся между собой въ рациональныхъ отношеніяхъ.

Слѣдовательно, равные объемы газовъ или же такіе объемы газовъ, которые находятся между собой въ рациональномъ отношеніи, заключаютъ такія вѣсовыя количества, которыя пропорціональны соединительнымъ вѣсамъ.

Такъ какъ сверхъ того вѣса равныхъ объемовъ газовъ равны плотностямъ этихъ газовъ, если сравнивать объемную единицу газовъ, то дальше слѣдуетъ:

*Плотности различныхъ газовъ относятся другъ къ другу, какъ соединительные вѣсы или какъ рациональныя кратныя ихъ.*

Благодаря столь близкой связи двухъ величинъ законъ соединительныхъ вѣсовъ можно вывести изъ закона рациональныхъ отношеній объемовъ. Представимъ, что у насъ отмѣрены равные объемы, напримѣръ, по одному литру какихъ угодно газовъ (или вообще такія количества газовъ, которыя имѣютъ равныя величины  $v$ ); тогда согласно указанному закону все соединенія, разложенія и прочіе химическіе процессы, въ которыхъ участвуютъ взятые газы, можно произвести такимъ образомъ, чтобы потреблились только такіе цѣлые объемы. Все химическіе процессы могутъ совершаться въ цѣлыхъ литрахъ, при чемъ, смотря по обстоятельствамъ, хотя потребляется или получается два, три или иное число цѣлыхъ литровъ, но никогда не можетъ быть рѣчи о какой нибудь дробной части одного литра. Если назвать вѣса одного литра каждаго изъ этихъ газовъ ихъ соединительными вѣсами, то является законъ, по которому газы реагируютъ между собой только въ соединительныхъ вѣсахъ или въ цѣлыхъ кратныхъ соединительныхъ вѣсахъ.

Конечно, этотъ выводъ касается сначала только газовъ. Но такъ какъ отъ достаточнаго повышенія температуры и пониженія давленія, принципиально говоря, все вещества должны были бы переходить въ газы, то вообще не существуетъ границы для приложенія закона, и потому возможно съ научной вѣроятностью распространить его на все вещества. Хотя невозможно экспериментально провѣрить этотъ газовый законъ на всехъ веществахъ, такъ какъ во многихъ случаяхъ не хватаетъ нашихъ средствъ для того, что привести вещества въ газовое состояніе и изслѣдовать ихъ въ этомъ состояніи. Но, конечно, возможно изслѣдовать выводимый отсюда законъ соединительныхъ вѣсовъ по отношенію ко всемъ веществамъ, и въ предыдущей главѣ было указано, что онъ вообще выполняется.

Не можетъ быть сдѣланъ обратный выводъ закона объемовъ газовъ изъ закона соединительныхъ вѣсовъ. Отсюда выходитъ, что послѣдній законъ является болѣе общимъ, т. е., законъ газовыхъ объемовъ заключаетъ въ себѣ законъ соединительныхъ вѣсовъ и кромѣ того еще другой законъ, касающійся газоваго состоянія.

**Соединительный и молекулярный вѣсъ.** Непосредственная связь между соединительнымъ вѣсомъ и плотностью газовъ дѣлаетъ понятной мысль воспользоваться свободнымъ выборомъ рациональнаго фактора соединительныхъ вѣсовъ (стр. 236) для того, чтобы принять ихъ пропорциональными другъ другу или при соотвѣствующемъ выборѣ единицъ сдѣлать ихъ равными другъ другу. Такая попытка и была сдѣлана вскорѣ послѣ открытiя названнаго закона, между тѣмъ она привела къ нѣкоторому слѣдствiю, которое заставило отказаться отъ него. Дѣло въ томъ, что невозможно одновременно приравнять соединительный вѣсъ плотности газа и провести положенiе, по которому соединительный вѣсъ сложныхъ веществъ долженъ быть равенъ суммѣ соединительныхъ вѣсовъ входящихъ элементовъ.

Именно, для того, чтобы совмѣстить оба положенiя, у всѣхъ соединений объемъ сложнаго вещества въ газообразномъ видѣ долженъ былъ бы быть не больше, чѣмъ наименьшiй объемъ входящихъ газообразныхъ элементовъ. Другими словами, если мы имѣемъ какую нибудь химическую реакцiю между газами, которая выражается уравненiемъ



причемъ  $m$ ,  $n$ ,  $p \dots$  и  $r$ ,  $s \dots$ , представляютъ число участвующихъ объемовъ газовъ, расположенныхъ по величинѣ ( $m > n > p$  и т. д.), слѣдовательно, являются цѣлыми числами, то  $r$  никогда не должно быть больше  $m$ , но должно быть  $r = m$  или  $r$  равно рациональной дроби. Опытъ же доказываетъ, что есть очень много случаевъ, въ которыхъ  $r$  больше  $m$ . Но если это такъ, то въ единицѣ объема  $D$  находится дробная часть соединительнаго вѣса  $A$  и составъ  $D$  не можетъ быть представленъ въ видѣ круглой суммы соединительныхъ вѣсовъ элементовъ.

Такимъ образомъ дѣло идетъ объ отношенiи между разсматриваемыми объемами; это отношенiе, устанавливаемое чисто экспериментальнымъ путемъ, не даетъ возможности принять плотности газовъ пропорциональными соединительнымъ вѣсамъ и въ то же самое время сохранить положенiе, на основанiи котораго соединительные вѣса соединений представляютъ собой суммы соедини-

тельныхъ вѣсовъ ихъ элементовъ. Значить, приходится отказаться отъ одного изъ двухъ положеній. На первый взглядъ безразлично, какое изъ двухъ ихъ оставить. Но позднѣе были обнаружены случаи, когда для элемента плотность въ газообразномъ состояніи (вычисленная при нормальныхъ условіяхъ), т. е. „константа“  $\rho$ , оказалась переменною въ зависимости отъ температуры и давленія; поэтому подтвердилось цѣлесообразность еще ранѣе сдѣланнаго выбора, когда отказались признать пропорціональность между плотностью въ газообразной формѣ и соединительнымъ вѣсомъ. Такимъ образомъ, удержался принципъ, по которому представляютъ всѣ соединительные вѣса сложныхъ веществъ, какъ суммы соединительныхъ вѣсовъ элементовъ, и въ формулахъ не допускаютъ дробныхъ частей отъ соединительныхъ вѣсовъ.

Съ другой стороны, для того, чтобы имѣть простое выраженіе для закона газовыхъ объемовъ, было выработано особое понятіе для *вѣса равныхъ объемовъ газовъ*, который тѣсно связанъ съ соединительными вѣсами; эти величины называютъ *вѣсомъ молей*.

Вѣса молей были выбраны такимъ образомъ, чтобы они возможно ближе подходили къ соединительнымъ вѣсамъ. Въ соответствии съ только что изложенными отношеніями вѣсамъ молей для такихъ элементовъ, которые даютъ газообразныя соединенія съ большимъ объемомъ, нужно придать большія значенія, чѣмъ соединительнымъ вѣсамъ, и притомъ больше въ такомъ отношеніи, въ какомъ объемъ соединенія больше объема элемента. Для многихъ элементовъ оказалось, что это отношеніе равняется *двумъ*. Эти элементы никогда не образуютъ газообразныхъ соединеній, объемъ которыхъ превышалъ бы удвоенный ихъ собственный объемъ. Слѣдовательно, для того, чтобы избѣжать дробныхъ частей соединительнаго вѣса, достаточно приравнять вѣсъ моля такихъ элементовъ *удвоенному соединительному вѣсу*.

Въ такомъ видѣ вообще была использована предоставлявшаяся еще свобода въ выборѣ рациональнаго фактора для соединительныхъ вѣсовъ. Такъ какъ вѣсъ моля согласно опредѣленію пропорціоналенъ плотности газа, отнесенной къ нормальнымъ условіямъ, то факторъ пропорціональности выбрали такъ, что вѣсъ моля *соединеній* становился равнымъ ихъ соединительному вѣсу, причемъ для вышеуказанныхъ *элементовъ* вѣсъ моля сдѣлался равнымъ удвоенному соединительному вѣсу.

Существуютъ отдѣльные элементы, у которыхъ оказываются иные отношенія. Некоторые образуютъ газообразныя соединенія, объемъ которыхъ самое большее равняется ихъ собственному или некоторой рациональной дроби его; для такихъ элементовъ вѣсъ

моля принять равнымъ соединительному вѣсу; затѣмъ, есть элементы, у которыхъ объемъ при переходѣ ихъ въ соединенія увеличивается въ четыре раза; поэтому вѣсъ ихъ моля равенъ учетверенному соединительному.

Но во всѣхъ этихъ случаяхъ соблюдается законъ, въ силу котораго указанныя отношенія вѣсны вообще для всѣхъ газообразныхъ соединеній того же самаго элемента. Элементъ, у котораго объемъ учетверяется, на примѣръ, никогда не даетъ соединеній, для которыхъ наблюдается утроенный или упятеренный объемъ. Наблюдаемыя отклоненія представляютъ собой случаи, въ которыхъ мы видимъ рациональную *дробь* такого увеличеннаго объема. Такъ, только что названныя элементы даютъ соединенія, у которыхъ объемъ въ газообразной формѣ равняется не учетверенному, но удвоенному объему элемента. Въ этомъ случаѣ принимаютъ два соединительныхъ вѣса элемента въ формулѣ соединенія, выраженной молями. Если вообще  $m$  представляетъ собой наибольшее увеличеніе объема, которое наступаетъ при переходѣ элемента въ соединеніе, то всѣ другія встрѣчающіяся объемныя отношенія могутъ быть представлены дробью  $m/n$ , гдѣ  $n$  цѣлое число, выражающее число соединительныхъ вѣсовъ элемента въ искомомъ соединеніи.

Приведенными разсужденіями выборъ соединительныхъ вѣсовъ опредѣленъ постольку, поскольку найдено наибольшее значеніе, которое нужно принять, не впадая въ противорѣчіе съ принципомъ цѣлыхъ чиселъ для коэффициентовъ. Но, очевидно, этотъ принципъ могъ бы быть выполненъ, если принять какую нибудь рациональную дробь этой наибольшей величины соединительнаго вѣса, потому что тогда коэффициенты возрасли бы въ соответственной пропорціи и вмѣстѣ съ тѣмъ остались бы цѣлыми числами. Поэтому, ради единства внесено дальнѣйшее опредѣленіе, согласно которому *это наибольшее значеніе само по себѣ можетъ служить соединительнымъ вѣсомъ*. Другими словами, соединительный вѣсъ выбирается такъ, что коэффициенты, съ которыми элементъ является въ формулахъ молей своихъ соединеній, не имѣютъ общаго дѣлителя. Такія опредѣленія, конечно, могли быть произведены не для всѣхъ элементовъ, такъ какъ есть много элементовъ, для которыхъ неизвѣстно газообразныхъ соединеній.

Но такъ какъ благодаря понятію о моляхъ подъ кѣкоторую простую закономерность подводятся не только объемы въ газообразной формѣ, но и еще нѣсколько другихъ свойствъ веществъ, то на основѣ этихъ закономерностей получилось кромѣ того другое

средство для однообразнаго выбора соединительныхъ вѣсовъ. При этомъ обнаружилось, что указанные различные принципы приводятъ къ одинаковому численному результату, касающемуся однообразнаго выбора соединительныхъ вѣсовъ, такъ что въ настоящее время существуетъ общепринятая система такихъ константъ, и постоянно раньше трактовавшіеся вкривъ и вкось вопросы о наилучшемъ выборѣ совершенно сошли со сцены.

Поэтому въ настоящее время большинство химическихъ формулъ пишется такъ, что окъ въ одно и тоже время представляютъ не только соединительный вѣсъ, но и вѣсъ моли обозначаемаго вещества. Для этой цѣли указанные на стр. 241 элементы, у которыхъ газообразныя соединенія имѣютъ удвоенный объемъ, пишутъ съ двумя соединительными вѣсами, а ихъ химическіе символы получаютъ видъ  $A_2$ . Элементы, соединенія которыхъ даютъ учетверенный объемъ, пишутся въ видѣ  $B_4$  и т. д. Химическія уравненія, выраженные въ формулахъ молей, согласно ихъ опредѣленію, позволяютъ узнать, въ какихъ объемныхъ отношеніяхъ участвующія вещества въ газообразномъ состояніи соединяются или получаются одни изъ другихъ. Наконецъ, оказалось, что благодаря примененію формулъ молей общія химическія отношенія могутъ быть представлены самымъ понятнымъ и послѣдовательнымъ образомъ, такъ что смыслъ этого начертанія простирается гораздо дальше выраженія объемныхъ отношеній.

**Числовыя значенія.** Вѣса молей представляютъ собой такія количества различныхъ газовъ, которыя въ газовой формѣ при одинаковыхъ условіяхъ давленія и температуры занимаютъ равные объемы. Въ строгой системѣ абсолютныхъ мѣръ слѣдовало бы признать за единицу мольнаго количества такія количества газовъ, которыя при температурѣ единица и давленіи единица занимаютъ единицу объема. Единица температуры есть  $1^\circ$  абсолютной шкалы, т. е.  $-272^\circ\text{C}$  или, что равносмыслно по смыслу газовыхъ законовъ,  $\frac{1}{273}$  часть объема при  $0^\circ\text{C}$  или при температурѣ таянія льда. Единица объема есть 1 куб. сант., единица давленія въ абсолютной системѣ мѣръ (1 эргъ/1 куб. сант.) составляетъ около одной милліонной атмосферы. При подстановкѣ этихъ величинъ въ газовое уравненіе  $r = PV/T$  для опредѣляемыхъ такимъ образомъ количествъ различныхъ газовъ каждый разъ выходило бы  $r = 1$ .

Въ силу историческаго развитія, въ которомъ соображенія, касающіяся абсолютныхъ единицъ, сыграли лишь ничтожную и залоздавшую роль, вышло то, что вмѣсто этой единицы мольныхъ количествъ въ практикѣ вошла и въ настоящее время является

общепринятой другая, гораздо болѣе крупная единица. Благодаря этому, естественно, мольныя количества пропорціонально были увеличены въ определенномъ отношеніи. При этомъ, конечно, и константа  $\gamma$  газоваго уравненія получила иную величину; та ея особенность, что для мольныхъ количествъ различныхъ газовъ она имѣеть одинаковую величину, понятнo, сохраняется неприкосновенной.

Какъ извѣстно, выборъ мольныхъ количествъ былъ сдѣланъ такъ, что ихъ вѣсъ въ граммахъ равенъ численной величинѣ вѣса моля, т. е. равенъ суммѣ соединительныхъ вѣсовъ въ формулѣ молей. Чтобы достигнуть этого, нужно принять константу  $R$  равной 82,1, если объемъ измѣряется въ куб. сант. и давленіе въ атмосферахъ <sup>1)</sup>).

1) Въ силу особеннаго историческаго развитія, положенія относительно единицъ соединительнаго и мольнаго вѣса нѣсколько запутаны. Сформулировавши на основаніи созданной гипотезы строенія веществъ изъ атомовъ законы соединительныхъ вѣсовъ, Д а л ь т о н ъ первоначально въ качествѣ единицы принялъ водородъ, потому что онъ имѣеть самый меньшій „атомный вѣсъ“, т. е. соединительный вѣсъ. Но такъ какъ именно соединенія водорода, въ виду малой величины его соединительнаго вѣса, анализируются очень не точно (Д а л ь т о н ъ при своихъ опредѣленіяхъ сдѣлалъ ошибку почти въ 20%), то Б е р д е л і у с ъ, которому мы обязаны первыми точными опредѣленіями соединительныхъ вѣсовъ, взялъ въ качествѣ нормальнаго вещества кислородъ, но для того, чтобы пѣбжать слишкомъ малыхъ чиселъ, принялъ его равнымъ во единицѣ, а ста. По случаю преобразованія раціональныхъ факторовъ у соединительныхъ вѣсовъ (стр. 241), которое имѣло мѣсто въ связи съ развитіемъ органической химіи, оказалось желательнымъ насколько возможно ясно отличить новую систему отъ старой. Для этой цѣли была снова введена водородная единица Д а л ь т о н а, тѣмъ болѣе, что въ то время отношеніе между соединительными вѣсами кислорода и водорода оказалось извѣстнымъ очень точно. Между тѣмъ позднѣйшія работы обнаружили, что это отношеніе все таки опредѣлено гораздо менѣе точно, чѣмъ отношенія другихъ соединительныхъ вѣсовъ, и, такимъ образомъ, по тѣмъ же самымъ причинамъ, по которымъ Б е р д е л і у с ъ, вернулся къ кислороду, какъ основному элементу для вычислений. Но при этомъ онъ принялъ равнымъ 16, а не 100, какъ это было у Б е р д е л і у с а. Первое число является соединительнымъ вѣсомъ кислорода, отнесеннымъ къ соединительному вѣсу водорода, въ качествѣ единицѣ, какъ это принимали во второй половинѣ прошлаго столѣтія; на самомъ же дѣлѣ это отношеніе не 1 : 16, а точнѣе оказывается 1 : 15,87 или 1,008 : 16. Поэтому въ настоящее время соединительный вѣсъ водорода считается равнымъ 1,008, и, если бы потребовалось сдѣлать какія нибудь поправки въ этомъ числѣ, то онѣ касаются только этого числа, но не другихъ соединительныхъ вѣсовъ. Если же такое измѣненіе вносить у кислорода, то пришлось бы пропорціонально перечислять все остальные соединительные вѣса, которые прямо или косвенно основаны на анализѣ кислородныхъ соединеній.

Указанные сейчасъ принципы для вычисленія соединительныхъ вѣсовъ основаны на международномъ соглашеніи, благодаря чему для нихъ гарантировано наибольшее постоянство.

Если измѣрить давленіе въ абсолютныхъ единицахъ, которыя круглымъ числомъ въ миллионъ разъ меньше, то константа равняется  $83,2 \times 10^6$ .

Такъ какъ по самому опредѣленію константа имѣеть одинаковую величину для мольныхъ количествъ всѣхъ газовъ и паровъ, то она очень часто встрѣчается при химическихъ вычисленияхъ. Она обозначается вообще буквой  $R$ , и тогда газовое уравненіе принимаетъ видъ  $PV = RT$ . Съ помощью этого уравненія можно производить всѣ вычисления, касающіяся давленія, объема, плотности и удѣльнаго объема какого нибудь газа, если только данъ вѣсъ моля этого газа. Если этотъ вѣсъ моля  $M$ , то, напримѣръ,  $M/V = MP/RT$  равняется вѣсу одного куб. сант., т. е. равняется плотности этого газа при данныхъ величинахъ давленія и температуры. Если положить  $T = 273$  и  $P = 1$  атмосферѣ, то получается плотность, отнесенная къ нормальному состоянію.

Черезъ такую же подстановку нормальныхъ значеній для давленія и температуры въ газовомъ уравненіи  $PV = RT$  или  $V = RT/P$  получаютъ объемъ моля всѣхъ газовъ, т. е. объемъ, который занимаетъ мольный вѣсъ какого либо газа (выраженный въ граммахъ), если давленіе и температура имѣють нормальныя значенія. Онъ равняется 22412 к. с. Удѣльный объемъ газа при такихъ условіяхъ получится, если этотъ объемъ раздѣлить на мольный вѣсъ.

Такъ какъ указанное сейчасъ число, мольный вѣсъ въ граммахъ, очень часто находятъ примѣненіе при химическихъ вычисленияхъ, то, принято называть его краткимъ терминомъ *моль*. Растворъ одного моля въ литрѣ обозначаетъ, слѣдовательно, растворъ, содержаніе котораго на одинъ литръ равняется столькоимъ граммамъ, сколько единицъ имѣеть мольный вѣсъ даннаго вещества. Такой растворъ просто называютъ также *мольными растворомъ*, или *нормальнымъ*, а растворъ, содержащій, напримѣръ, десятую часть моля въ литрѣ, децинормальнымъ.

Для меньшихъ количествъ и болѣе разведенныхъ растворовъ пользуются также еще терминомъ *миллимоль*, который обозначаетъ тысячную часть моля или мольный вѣсъ въ миллиграммахъ.

**Свойства разведенныхъ растворовъ.** Въ разныхъ мѣстахъ предыдущаго изложенія уже отмѣчалось, что равновѣсіе между жидкостью и ея паромъ или ея твердой фазой измѣняется, разъ только въ жидкости растворено какое либо другое вещество. Вліяніе раствореннаго вещества, при небольшихъ количествахъ, возрастаетъ отъ нуля, когда нѣтъ раствореннаго вещества, про-

порціонально содержанию вещества. Такъ какъ особенно всѣ свойства растворовъ являются функциями его состава, то указанныя вліянія имѣютъ одинаковую величину для растворовъ одинаковаго состава.

Эти вліянія всегда выражаются въ одномъ опредѣленномъ смыслѣ. Съ одной стороны, *упругость пара* растворителя становится *меньше* отъ растворенія въ немъ какого нибудь другого вещества. Съ другой стороны, *точка замерзанія* растворителя становится *ниже* отъ растворенія другого вещества.

Первое положеніе относится только къ упругости пара одного вещества, которое находится въ избыткѣ, и которое мы называемъ поэтому растворителемъ, и не касается, какъ можно было бы думать, общей упругости пара раствора. Другими словами, уменьшается лишь *парціальное давленіе* растворителя. Поэтому, высказать безъ дальнѣйшихъ разсужденій соответствующее положеніе относительно точки кипѣнія нельзя. Точка кипѣнія раствора лежитъ выше точки кипѣнія растворителя только въ томъ случаѣ, если растворенное вещество совершенно не летуче. Но если даже оно входитъ въ составъ пара, то отъ состава этого пара зависитъ, въ какомъ направленіи перемѣщается точка кипѣнія. Если раствореннаго вещества въ парѣ находится относительно меньше, чѣмъ жидкости, то точка кипѣнія будетъ повышаться, но не настолько, какъ въ томъ случаѣ, если бы растворенное вещество совсѣмъ не испарялось. Если, наоборотъ, раствореннаго вещества относительно больше въ парѣ, чѣмъ въ жидкости, то точка кипѣнія будетъ ниже, чѣмъ точка кипѣнія растворителя. Если, наконецъ, отношеніе съ той и другой стороны одинаково, то не происходитъ никакого измѣненія точки кипѣнія. Доказательство приведенныхъ положеній вытекаетъ изъ разсмотрѣнія линий кипѣнія растворовъ, особенно при maximum'ѣ или minimum'ѣ точки кипѣнія (стр. 122 и 125).

Для температуръ замерзанія также приложимы подобныя разсужденія. Вышесказанное положеніе, что растворы выдѣляютъ ледъ <sup>1)</sup> при болѣе низкой температурѣ, нежели чистый растворитель, соблюдается только при (большей частью выполняющемся) предположеніи, что ледъ состоитъ изъ чистаго вещества. Если же образуется твердый растворъ, то приложимы совершенно тѣ же самые законы, какъ и въ случаѣ кипѣнія: точка замерзанія падаетъ, если въ твердомъ растворѣ оказывается раствореннаго вещества относительно меньше, чѣмъ въ жидкомъ; въ обрат-

<sup>1)</sup> Подъ именемъ „ледъ“ я подразумѣваю здѣсь вообще соответствующую какой нибудь жидкости гилотропную твердую фазу.



номъ случаѣ она повышается и остается неизмѣнной, если составъ въ ту и другую сторону одинаковъ. Въ виду того, что твердые растворы встрѣчаются рѣдко, въ дальнѣйшемъ мы не будемъ считаться съ этой возможностью, если только на это не указывается спеціально.

**Молекулярное пониженіе упругости пара.** Такъ какъ всѣ растворенныя вещества уменьшаютъ упругость пара, — и при томъ не слишкомъ въ узкихъ предѣлахъ, — пропорціонально содержанию въ растворѣ, то является вопросъ, отъ какихъ свойствъ зависитъ степень этого пониженія для даннаго содержанія. Или можно поставить также вопросъ въ обратной формѣ: какія количества производятъ одинаковыя пониженія.

Отвѣтъ, который дается опытомъ, заключается въ слѣдующемъ: *эквивалентные растворы производятъ одинаковыя пониженія.*

Подъ эквивалентными растворами мы подразумѣваемъ, согласно изложенному въ предыдущемъ параграфѣ, такіе растворы, которые содержатъ въ данномъ количествѣ растворителя равное число молей различныхъ веществъ, — или, что сводится къ одному и тому же, такіе растворы, которые на одну моль различныхъ веществъ содержатъ равныя количества растворителя.

Отсюда выходитъ: *между газовымъ состояніемъ и состояніемъ разведеннаго раствора существуетъ определенное сходство по отношенію къ растворенному веществу.* Равные объемы различныхъ газовъ опредѣляютъ количества, стоящія въ простыхъ соотношеніяхъ къ соединительнымъ вѣсамъ; точно также равныя пониженія упругости пара опредѣляютъ такія количества различныхъ веществъ, которые находятся въ тѣхъ же самыхъ простыхъ соотношеніяхъ къ соединительнымъ вѣсамъ. Эти количества, опредѣляемыя съ двухъ сторонъ, въ большинствѣ случаевъ оказываются пропорціональными другъ другу (или при соответствующемъ выборѣ единицъ *равными*); поэтому опредѣленіе мольнаго вѣса, которое до сихъ поръ связывалось съ газовымъ состояніемъ, можетъ быть распространено на всѣ вещества, которые можно растворить въ какомъ нибудь летучемъ растворителѣ.

Такія свойства, которые оказываются одинаковыми для эквивалентныхъ количествъ, носятъ названіе *коллигативныхъ свойствъ*. Помимо объема въ газовомъ состояніи и пониженіи упругости пара, существуетъ еще нѣсколько коллигативныхъ свойствъ.

**Осмотическое давленіе.** Описанное соотношеніе между упругостью пара растворовъ и чистаго растворителя точно такъ же, какъ и другія коллигативныя свойства, наблюдаемыя въ раство-

рахъ, зависятъ отъ измѣненій энергій, происходящихъ при образованіи растворовъ. Мы уже отмѣтили, что разъ образовавшійся растворъ никогда не раздѣляется обратно на свои составныя части самопроизвольно, т. е. безъ затраты внѣшней работы. Отсюда, наоборотъ, слѣдуетъ, что нѣкоторыя количества работы выдѣляются и при соответствующей постановкѣ могутъ быть использованы въ то время, когда растворы образуются изъ своихъ составныхъ частей. Совершенно то же самое происходитъ, когда при какомъ нибудь процессѣ образуется газъ. Пусть  $P$  будетъ давленіе, подъ которымъ газъ выдѣляется, и  $V$  объемъ, который занимаетъ разсматриваемое количество газа; значитъ, приходится преодолевать давленіе  $P$  надъ объемомъ  $V$  для того, чтобы газъ могъ образоваться, и такъ какъ работа равняется произведенію давленія на объемъ, то она будетъ равна  $PV$ . Если сравнить моли различныхъ газовъ, то величина этой работы  $PV$  одинакова для всѣхъ, а именно  $PV=RT$ . Эта работа не зависитъ отъ давленія  $P$ , и такъ какъ объемъ обратно пропорціоналенъ давленію, то произведеніе  $PV$  всегда имѣетъ одну и ту же величину, каково бы ни было давленіе. Впрочемъ, эта работа пропорціональна абсолютной температурѣ, какъ это непосредственно видно изъ формулы  $PV=RT$ . Обратно, эта работа  $PV$  должна быть затрачена для того, чтобы заставить газъ исчезнуть, т. е. превратить его въ твердое вещество или въ жидкость. Другими словами, отношеніе, выражаемое понятіемъ о моль, говоритъ, слѣдовательно, что мольныя количества различныхъ газовъ представляютъ собой такія количества, при возникновеніи которыхъ выдѣляется одинаковый запасъ внѣшней работы или объемной энергій (предполагая одинаковую температуру), и что, съ другой стороны, такія количества различныхъ газовъ обнаруживаютъ простыя отношенія ихъ соединительныхъ вѣсовъ.

Весьма сходныя отношенія существуютъ у растворовъ. Если поверхъ какого нибудь раствора помѣститъ слой чистаго растворителя, то сейчасъ же наступаетъ процессъ *диффузіи*, благодаря которому растворенное вещество само собою распространяется въ растворитель; этотъ процессъ длится до тѣхъ поръ, пока во всѣхъ частяхъ раствора не станетъ одинаковая концентрація. Совершенно также газъ, соприкасающійся съ какимъ нибудь пустымъ пространствомъ, сейчасъ же распространяется въ него, и состояніе покоя наступаетъ только тогда, когда концентрація газа будетъ одна и та же повсюду во всемъ пространствѣ. Въ обоихъ случаяхъ подъ концентраціей понимаютъ одно и то же, а именно, количество даннаго вещества (растворенное вещество или газъ)

из единицы объема. Здѣсь можно отличать вѣсовую концентрацію и концентрацію, выраженную въ моляхъ. Первая измѣряется вѣсомъ въ граммахъ, который содержится въ одномъ куб. сан. пространства, послѣдняя — числомъ молей въ томъ же самомъ пространствѣ. У газовъ опредѣленіе вѣсовой концентраціи тождественно съ *плотностью*, у растворовъ вѣсовая концентрація выражаетъ *парціальную плотность* раствореннаго вещества въ пространствѣ, занятомъ растворомъ.

Значитъ, у растворовъ чистый растворитель играетъ ту же самую роль, что и пустое пространство у газовъ.

Если газъ граничитъ съ пустымъ пространствомъ, то можно воспрепятствовать его распространенію въ немъ, поставивши неподвижную перегородку. Эта перегородка испытываетъ нѣкоторое давленіе, которое зависитъ отъ объема и температуры газа; при равныхъ величинахъ объема и температуры молярныя количества различныхъ газовъ производятъ одинаковыя давленія, величина которыхъ опредѣляется выраженіемъ  $P = RT/V$ .

Если какой нибудь растворъ граничитъ съ чистымъ растворителемъ, то также можно воспрепятствовать распространенію раствореннаго вещества въ растворителѣ, если поставить перегородку. Для того, чтобы эта перегородка испытывала и воспринимала измѣряемое давленіе, она должна имѣть возможность передвигаться, позволяя растворенному веществу занимать больший объемъ. Но для этого требуется, чтобы растворенное вещество распространялось въ большемъ объемѣ растворителя. Слѣдовательно, перегородка должна обладать способностью безпрепятственно двигаться въ предѣлахъ растворителя, т. е. пропускать его, не позволяя однако проходить растворенному веществу. Что такія перегородки бываютъ въ этомъ можно убѣдиться на растительныхъ клеткахъ, которыя въ живомъ состояніи содержатъ въ клеточномъ соку нѣкоторыя растворенныя вещества и не выделяютъ ихъ, несмотря на соприкосновеніе съ чистой водой, тогда какъ, съ другой стороны, онѣ не мѣшаютъ прохожденію воды черезъ клеточную стѣнку. Оказалось также возможнымъ приготовить искусственно такія стѣнки, которыя, по крайней мѣрѣ, для нѣкоторыхъ веществъ являются непроницаемыми. Такія стѣнки называются *полупроницаемыми* (перепонки). Слѣдовательно, полупроницаемыя перепонки по отношенію къ раствореннымъ веществамъ играютъ ту же самую роль, какъ и неподвижныя стѣнки относительно газовъ, и всѣ операціи, которыя производились съ ними при газахъ, можно соотвѣтственно повторить при растворахъ.

Опытъ показалъ, что давленія, испытываемыя такими полупроницаемыми перепонками между растворами неодинаковой концентрации, подчиняются совершенно тѣмъ же законамъ, какъ и упругости газовъ. Эти давленія растворовъ на полупроницаемыя перепонки называются осмотическими давленіями. I. X. Вантъ-Гофъ обнаружилъ, что эти осмотическія давленія выражаются газовымъ закономъ  $PV = RT$ . Осмотическое давленіе, во-первыхъ, обратно пропорціонально объему или, что то же самое, прямо пропорціонально концентраціи или парціальной плотности; затѣмъ, осмотическое давленіе пропорціонально абсолютной температурѣ и, наконецъ, при данныхъ величинахъ объема и температуры, оно какъ разъ равняется газовому давленію того же самаго вещества, если бы это вещество при той же температурѣ заключалось въ данномъ объемѣ. Отсюда вытекаетъ, что константа  $R$  и для эквимольныхъ количествъ растворенныхъ веществъ имѣетъ одинаковую величину, и что эту величину можно признать равною таковой же у газовъ. Слѣдовательно, если измѣрить давленіе въ атмосферахъ, то для осмотического давленія растворимыхъ веществъ опять-таки имѣетъ значеніе уравненіе  $PV = 82.1T$ .

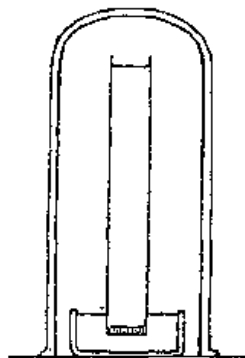
Такимъ образомъ, растворенное вещество при измѣненіяхъ его концентрацій будетъ производить или поглощать работу такъ же, какъ и какойнибудь газъ при измѣненіяхъ его плотности. Но если измѣненія плотности у газовъ (исключая вліяніе температуры) вообще могутъ производиться только такими механическими средствами, какъ цилиндръ съ поршнемъ и т. п., измѣненія концентрацій могутъ осуществляться всѣми средствами, съ помощью которыхъ растворитель прибавляется или отнимается изъ раствора. Полупроницаемая перепонка является только однимъ изъ такихъ средствъ; другое состоитъ въ томъ, что можно испарять растворитель, третье—въ томъ, что изолируютъ его въ формѣ твердой фазы, т. е. путемъ частичнаго замораживанія: Съ этой точки зрѣнія сейчасъ же можно уяснить себѣ необходимость вышеприведенныхъ отношеній (стр. 246): повышение точки кипѣнія, соответственно затрачиваемой работѣ раздѣленія раствора; обнаруживается только тогда, когда отдѣляемая часть, паръ, заключаетъ въ себѣ меньше раствореннаго вещества, нежели главный растворъ. Если же паръ содержитъ его ровно столько же, то на него нѣтъ работы раздѣленія, а потому и не происходитъ измѣненія точки кипѣнія; если же паръ содержитъ раствореннаго вещества больше, то въ результатъ оказывается противоположный эффектъ, именно, разжиганіе и, значитъ, пониженіе точки кипѣнія.

Соотвѣтствующія измѣненія точки замерзанія стоятъ въ прямой связи съ только что указанными измѣненіями точки кипѣнія подѣ вліаніемъ упругости пара раствора и льда, такъ что онѣ могутъ быть выведены изъ первыхъ, какъ это сейчасъ будетъ показано.

**Количественныя отношенія.** Приведенныя сейчасъ соображенія можно перевести на языкъ формулъ, примѣняя неоднократно высказывавшійся принципъ: то, что находится въ равновѣсїи, въ одномъ положенїи, оказывается въ равновѣсїи и во всѣхъ другихъ положенїяхъ. Представимъ себѣ, что растворъ черезъ посредство полупроницаемой перепонки приведенъ въ равновѣсїе съ чистымъ растворителемъ, и что равенство осмотического давленія достигнуто съ помощью гидростатическаго давленія вертикальнаго столба жидкости. Если мы приготовили и фиксировали такую, находящуюся въ равновѣсїи, систему, то мы можемъ утверждать, что она находится въ равновѣсїи и по отношенію къ какому угодно процессу, если только онъ можетъ обуславливать предложенное состояніе, т. е. сохраненіе опредѣленной концентраціи въ растворѣ.

Пусть (черт. 64) намъ данъ сосудъ съ чистымъ растворителемъ, и въ немъ находится цилиндръ, съ опредѣленнымъ растворомъ, закрытый снизу полупроницаемой перепонкой. Высота столба жидкости пусть будетъ такова, что гидростатическое давленіе раствора какъ разъ достаточно для поддержанія въ равновѣсїи осмотическаго давленія, имѣющагося на полупроницаемой перепонкѣ. При такихъ условїяхъ система оказывается въ равновѣсїи относительно осмотическаго давленія, т. е. ни растворъ въ цилиндрѣ не можетъ проталкивать растворитель черезъ полупроницаемую перепонку (отчего растворъ сталъ бы концентрироваться), ни растворитель въ томъ же самомъ мѣстѣ не можетъ проникнуть внутрь, поднимая столбъ жидкости (отчего растворъ разжижался бы).

Однако возможность для разжиженія или концентрированія раствора существуетъ, и заключается въ томъ, что *паръ* растворителя можетъ производить нѣкоторый транспортъ. Если бы на открытой поверхности раствора въ цилиндрѣ сталъ испаряться растворитель и конденсироваться внизу, то отъ этого растворъ становился бы болѣе концентрированнымъ, и наоборотъ. Такимъ образомъ, на основанїи вышеуказаннаго принципа мы должны требовать исключенія обѣихъ возможностей.



Черт. 64.

На первый взгляд отсюда как будто можно заключить, что упругость пара раствора должна быть равна упругости пара растворителя, и что поэтому упругость пара какого-нибудь вещества вообще не должна зависеть от растворения его в летучей жидкости. Это заключение находится в противоречии с опытом; больше ста летъ тому назадъ известно, что, напримеръ, точка кипѣнія воды повышается отъ растворенія солей. Въ самомъ дѣлѣ, при томъ заключеніи, какое выше указано, можно было бы понять, что два сосуда съ одной и той же жидкостью, стоящіе на *различной высотѣ*, ни въ какомъ случаѣ не находятся въ равновѣсіи.

Если соединить оба сосуда посредствомъ трубки, то благодаря силѣ тяжести верхняя жидкость течетъ въ нижній сосудъ, и если они сообщаются только посредствомъ общей атмосферы, наполненной паромъ, то по той же причинѣ верхняя жидкость дистиллируется въ нижнюю; вѣдь то, что не находится въ равновѣсіи, въ какомъ-нибудь одномъ положеніи, не бываетъ въ равновѣсіи, ни въ какомъ другомъ положеніи.

Фактически между верхней и нижней свободной поверхностью жидкости существуетъ нѣкоторое различіе давленія, которое равно гидростатическому давленію пара, наполняющаго пространство. Значитъ, для того, чтобы въ нашемъ аппаратѣ съ полупроницаемой перегородкой и столбомъ раствора существовало равновѣсіе, упругость пара раствора должна быть меньше сравнительно съ чистымъ растворителемъ, на величину, равную гидростатическому давленію пара, который имѣетъ такую же высоту, какъ и осмотически поднятый столбъ жидкости. Слѣдовательно, уменьшеніе упругости пара относится къ осмотическому давленію такъ же, какъ плотность пара къ жидкости.

Чтобы превратить эти разсужденія въ формулы, назовемъ  $h$  высоту столба жидкости и пара и  $D$ —плотность жидкости. Тогда гидростатическое давленіе жидкости, которое равно осмотическому давленію  $P_0$ , имѣетъ величину  $P_0 = hD$ . Съ другой стороны, осмотическое давленіе равняется газовому давленію, которое производилось бы раствореннымъ веществомъ въ объемѣ раствора, если бы оно находилось тамъ при равномъ вѣсѣ моля въ формѣ газа. Отсюда это давленіе опредѣляется газовымъ уравненіемъ  $PV = RT$ ; слѣдовательно,  $P = RT/V$ . Въ немъ остается еще выразить объемъ  $V$  по даннымъ раствора. Положимъ, растворъ заключаетъ  $N$  молей растворителя на одинъ моль раствореннаго вещества. Если  $M$ —вѣсъ моля растворителя, то вѣсъ его, приходящійся на одинъ моль раствореннаго вещества равенъ  $NM$  и объемъ равняется  $NM/D$ . Приэтомъ мы допускаемъ, что растворъ настолько

разведенъ, что плотность и объемъ раствора можно принять равными соответственно плотности и объему чистаго растворителя.

Такимъ образомъ, мы получаемъ для осмотическаго давленія величину  $P_0 = RTD/NM$ , а такъ какъ, съ другой стороны,  $P_0 = hD$ ; то высота столба жидкости, оказывается, равна  $h = RT/NM$ .

Этой величиной мы можемъ пользоваться для вычисленія гидростатическаго давленія столба пара. Оно равняется  $hd$ , гдѣ  $d$ —плотность пара, и представляетъ собой уменьшеніе упругости пара, которое растворитель испытываетъ благодаря растворенію посторонняго вещества. Мы обозначаемъ это уменьшеніе черезъ  $\Delta$ , и потому принимаемъ, что  $\Delta = hd$ . Для опредѣленія неизвѣстнаго здѣсь  $d$ , мы опять пользуемся газовымъ уравненіемъ, которое применяемъ къ наличному пару. Въ выраженіи  $pv = RT$  черезъ  $p$  обозначается упругость пара чистаго растворителя, а черезъ  $v$  объемъ одного моля его подъ давленіемъ  $p$ . Поэтому плотность  $d$  равняется вѣсу одного моля или мольному вѣсу  $M$  растворителя, дѣленному на объемъ, а такъ какъ  $v = RT/p$ , то оказывается  $d = Mp/RT$ . Если это значеніе помножить на величину для  $h$ , именно,  $h = RT/NM$ , то отсюда слѣдуетъ, что  $\Delta = hd = p/N$  или  $p/\Delta = N$ .

Такимъ образомъ, благодаря исключенію  $R$ ,  $T$  и  $M$ , окончательная формула чрезвычайно упрощается. Число молей растворителя на одинъ моль раствореннаго вещества равняется отношенію упругости пара растворителя къ уменьшенію упругости пара въ растворѣ. Если обратную величину  $1/N$  назовемъ *концентраціей въ моляхъ*, а отношеніе  $\Delta/p$  — *относительнымъ пониженіемъ упругости пара*, то относительное пониженіе упругости пара равняется концентраціи въ моляхъ.

**Разъясненіе.** Только что высказанный выводъ замѣчателенъ по своей простотѣ. Онъ не заключаетъ въ себѣ ни отношенія къ температурѣ, ни къ природѣ участвующихъ веществъ, но соответствующая зависимость упругости пара опредѣляется исключительно численнымъ отношеніемъ молей раствореннаго вещества къ молямъ растворителя.

Прежде всего не трудно понять, что вліяніе температуры исчезаетъ. Дѣло въ томъ, что отъ повышенія температуры осмотическое давленіе правда *повышается*, такъ какъ оно возрастаетъ пропорціонально абсолютной температурѣ, между тѣмъ какъ объемъ раствора при очень незначительномъ расширеніи жидкостей отъ теплоты можно считать постояннымъ. Напротивъ того, плотность пара *убывала бы* пропорціонально абсолютной температурѣ, если бы давленіе оставалось безъ измѣненія. Слѣдовательно столбъ

пара, представляющій уменьшеніе упругости пара, разумѣется, при болѣе высокой температурѣ, становился бы выше, но одинаково пропорціонально становился бы тоньше, такъ что гидростатическое давленіе оставалось бы одинаковымъ, а вліяніе температуры исключалось бы. Но упругость пара не остается тою же самой, а возрастаетъ по законамъ, которые зависятъ отъ природы жидкости. Въ томъ же самомъ отношеніи, въ какомъ возрастаетъ соответствующая плотность пара, увеличивается также гидростатическое давленіе столба пара, такъ что она всегда составляетъ одинаковую долю упругости пара. Отсюда слѣдуетъ, какъ показала и формула, что независимымъ отъ температуры является не абсолютное, а относительное пониженіе упругости пара. Вмѣстѣ съ этимъ видно, что простота вывода зависитъ отъ того, что газовое уравненіе находитъ приложеніе къ обѣимъ частямъ разобраннаго соотношенія, къ осмотическому давленію и къ состоянію пара въ сосудѣ, въ силу чего и устраняются обусловливаемыя имъ зависимости.

По той же самой причинѣ лишь отношеніе молей опредѣляетъ относительное пониженіе упругости пара. Высота осмотического поднятія  $h = RT/NM$  зависитъ отъ мольнаго вѣса  $M$  и отъ температуры прямо въ противоположномъ смыслѣ сравнительно съ плотностью пара  $d = Mp/RT$ , такъ что въ результатѣ того и другого, эти вліянія уничтожаются, и остается только связь между мольнымъ отношеніемъ, упругостью пара и пониженіемъ, что и оказалось въ вышеприведенной формулѣ.

Вообще, можно еще замѣтить, что на основаніи *всегда* положительной величины осмотического давленія, т. е. вслѣдствіе того, что въ нашемъ аппаратѣ столбъ жидкости благодаря этому во всякомъ случаѣ можетъ только повышаться, но никогда не понижается, — слѣдуетъ, что растворенныя вещества, которые производятъ осмотическое давленіе, могутъ, разумѣется, лишь *понижать* упругость пара своего растворителя, но никогда не повышать. Бываютъ нѣкоторые растворы, которые механически и оптически нельзя съ увѣренностью отличить отъ обыкновенныхъ растворовъ, но зато они не производятъ сколько нибудь измѣримаго осмотического давленія. Такіе растворы, называемые *коллоидальными*, не обнаруживаютъ также никакого измѣримаго вліянія на растворителя, поскольку это касается его упругости пара.

**Вліяніе на точку замерзанія.** Къ законамъ пониженія точки замерзанія приходятъ путемъ непосредственнаго наблюденія упругости пара раствора и льда. Согласно тому же самому принципу, который давалъ раньше возможность перейти отъ осмотическихъ

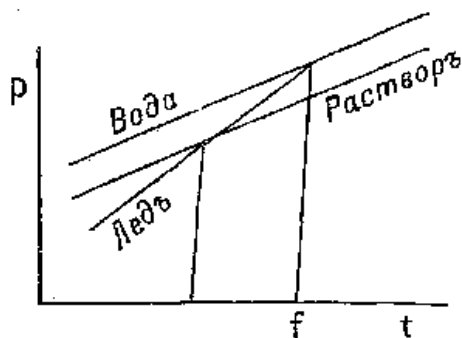


законовъ къ законамъ пониженія упругости пара, мы можемъ сказать, что ледъ и растворъ могутъ быть въ равновѣсїи только при такой температурѣ, при которой упругость пара того и другого одинаковы. Потому что, если бы объ упругости пара были различны, то или растворитель станетъ перегоняться въ ледъ и концентрація будетъ увеличиваться, или, наоборотъ, ледъ перегонялся бы въ растворъ и концентрація стала бы уменьшаться.

Прежде всего, растворъ не можетъ быть въ равновѣсїи со льдомъ при точкѣ плавленія чистаго растворителя, потому что тамъ твердая фаза имѣетъ ту же самую упругость пара, что и жидкая, тогда какъ растворъ во всякомъ случаѣ имѣетъ меньшую упругость пара. Разница между упругостями пара твердой и жидкой фазы устанавливается такъ, что первая—выше точки плавленія больше, а ниже ея—меньше, чѣмъ вторая. Значитъ равенство упругостей пара льда и раствора возможно лишь *ниже точки плавленія чистаго растворителя*.

Если на черт. 65 линія упругости пара чистаго растворителя обозначена „вода“, то линія упругости пара гилотропной твердой фазы располагается по отношенію къ первой въ видѣ линїи, обозначенной „ледъ“. При температурѣ плавленія  $f$  объ упругости одинаковы, а ниже ея линія льда лежитъ подъ линїей воды. Линія упругости пара для раствора при небольшихъ температурныхъ различїяхъ, которыя одни только и интересны, проходитъ приблизительно параллельно съ линїей растворителя, соответственно законамъ, изложеннымъ въ предыдущихъ параграфахъ, и притомъ расстояние между обими пропорціонально концентраціи раствора въ моляхъ.

Точка замерзанія раствора опредѣляется точкой пересѣченія обѣихъ линій упругости пара для раствора и для льда, на основанїи сейчасъ изложеннаго условія для равновѣсія. Какъ видно, эта точка лежитъ при болѣе низкихъ температурахъ ниже, чѣмъ точка замерзанія чистаго растворителя. Если линїи упругостей пара на рассматриваемыхъ разстоянїяхъ, считать прямыми, а линїи для воды и для раствора — параллельными, то прямо видно, что пониженіе точки замерзанія пропорціонально пониженію упругости пара. Въ остальномъ отношеніе обѣихъ величинъ зависятъ отъ угла между линїями для льда и воды.



Черт. 65.

Отсюда вытекает, во-первыхъ, что эквимолекулярные растворы различныхъ веществъ въ одномъ и томъ же растворителѣ должны вызывать одинаковыя пониженія точки замерзанія. Опытъ доказалъ это положеніе гораздо раньше, чѣмъ узнали его связь съ законами осмотического давленія. Во-вторыхъ, пониженіе должно быть пропорціонально концентраціи въ моляхъ. Такъ какъ послѣдняя, съ своей стороны, пропорціональна *въсовой* концентраціи, то такимъ же должно быть и пониженіе. Это положеніе стало извѣстно экспериментально болѣе, чѣмъ сто лѣтъ тому назадъ. Наконецъ, въ случаѣ различныхъ растворителей величина пониженія должна зависеть отъ тѣхъ же самыхъ причинъ, которыя опредѣляютъ уголъ между двумя линиями упругости пара для воды и для льда.

Такъ какъ въ этой книгѣ не изложена теорія этого соотношенія, то здѣсь нельзя касаться и ея приложенія. Достаточно указать, что этотъ уголъ (или его тангенсъ) возрастаетъ пропорціонально *теплотѣ плавленія* твердой фазы. Отсюда слѣдуетъ, что пониженіе точки замерзанія будетъ относиться обратно теплотѣ плавленія, потому что пересѣченіе отодвигается тѣмъ дальше, чѣмъ меньше уголъ; это также подтверждено опытомъ.

Въ заключеніе можно еще спросить, почему соотношенія точекъ замерзанія не обнаруживаютъ той же самой простоты, какъ и пониженія упругости пара. Причина лежитъ въ томъ, что у послѣднихъ сравниваются состоянія *одинаковой температуры*, у первыхъ состоянія различной температуры. Въмѣсто пониженія упругости пара можно говорить о соответствующемъ *повышеніи точки кипѣнія* благодаря растворимымъ веществамъ, вслѣдствіе чего и здѣсь вводятся температурныя различія. Въ результатъ соответствующаго вычисленія является нѣкоторая формула, совершенно подобная формулѣ пониженія точки замерзанія.

**Значеніе законовъ растворовъ.** Такъ какъ законы растворенія опредѣляютъ величины энергіи или работы, которыя играютъ роль не только при возникновеніи растворовъ, но и при всякомъ измѣненіи концентраціи, то они даютъ намъ средство установить условія равновѣсія для всѣхъ процессовъ, при которыхъ имѣютъ мѣсто измѣненія концентраціи. Благодаря этому они составляютъ основаніе для ученія о химическомъ равновѣсіи въ растворахъ, для теоріи электродвижущихъ силъ въ гальваническихъ цѣпяхъ и т. д. Впрочемъ мы не станемъ касаться въ настоящее время этихъ приложеній законовъ. Что касается одной ранѣе указанной проблемы, то законы растворовъ дадутъ ея принципиально окончательное разрѣшеніе. Было указано (стр. 242), что выборъ

соединительныхъ вѣсовъ изъ возможныхъ кратныхъ величинъ на основаніи молярныхъ вѣсовъ и правило, по которому въ молярныхъ вѣсахъ не должно быть дробей соединительнаго вѣса, — испытываютъ довольно значительное ограниченіе благодаря тому, что для многихъ элементовъ неизвѣстно газообразныхъ или паробразныхъ соединеній, или же таковыя не бывають при тѣхъ условіяхъ, при которыхъ можно производить измѣреніе. Здѣсь на помощь являютя законы растворовъ, которые позволяютъ опредѣлять вѣса молей у всѣхъ растворимыхъ веществъ. Едва ли есть такое вещество, для котораго нельзя было бы подыскать подходящій растворитель, а этимъ вообще дается возможность опредѣлять молярные вѣса всѣхъ соединеній элементовъ.

Вслѣдствіе этого, естественно, крайне мала вѣроятность, чтобы, помимо уже изслѣдованныхъ веществъ, могли существовать еще и другія, молярный вѣсъ которыхъ содержалъ бы дробную часть уже принятаго соединительнаго вѣса какого нибудь изъ его элементовъ, такъ что соединительные вѣса, выработанные на основаніи такого расширеннаго понятія о молярномъ вѣсѣ, во всякомъ случаѣ слѣдуетъ признавать достаточно твердо установленными.

Для того, чтобы съ полнымъ научнымъ спокойствіемъ пользоваться этимъ выводомъ, слѣдуетъ, конечно, отвѣтить еще на одинъ вопросъ, — въ какомъ отношеніи стоитъ молярный вѣсъ, вычисленный на основаніи свойствъ растворовъ, къ молярному вѣсу, вычисленному изъ свойствъ газовъ. По этому вопросу можно сослаться на разсужденія на стр. 252. Изъ нихъ, во-первыхъ, оказалось, что приложимость закона пониженія упругости пара (а онъ впервые былъ установленъ опытнымъ путемъ) заранее предполагаетъ соответствующую форму закона для газоваго давленія, съ одной стороны, и для осмотическаго давленія, съ другой стороны, — значить, обратно доказываетъ ее на основаніи указанныхъ экспериментальныхъ данныхъ. Что касается вопроса о томъ, выходятъ ли величины молей одинаковыми въ зависимости отъ того, какъ онѣ опредѣляются, по упругости ли газа, или по осмотическому давленію, то, вообще говоря, опытъ даетъ также утвердительное рѣшеніе. Отдѣльные случаи, въ которыхъ для молярнаго вѣса по растворамъ были найдены большія величины, чѣмъ тѣ, которыя давали тѣ же самыя вещества въ паробразномъ состояніи, несомнѣнно, могутъ быть объяснены тѣмъ, что въ такихъ растворахъ существуютъ кратныя нѣкотораго другаго молярнаго вѣса. Оказалось, что это зависитъ отъ природы растворителя: одно и то же вещество, растворенное въ различныхъ растворителяхъ,

можно сравнивать съ какимъ нибудь веществомъ при различныхъ температурахъ, и даже для элементовъ извѣстны отдѣльные случаи, гдѣ, смотря по температурѣ, мольный вѣсъ въ газообразномъ видѣ бываетъ неодинаковымъ.

Другой случай, когда мольный вѣсъ въ растворѣ оказывается слишкомъ *малымъ*, будетъ детальнѣе рассмотрѣнъ въ главѣ о іонахъ.

**Коллигативныя свойства.** Свойства, которыя привели къ понятію о моль, называются *коллигативными* свойствами; эти свойства имѣютъ одинаковыя величины для эквимольныхъ количествъ веществъ, независимо отъ ихъ остальной природы и состоянія. Сюда относится, во-первыхъ, объемъ газовъ или, говоря общѣе, величина  $R$  въ уравненіи для состоянія газовъ и, во-вторыхъ, соотвѣтственная величина въ уравненіи для состоянія растворовъ. Далѣе, сюда же принадлежатъ всѣ производныя свойства, пониженіе точки замерзанія, пониженіе упругости пара или повышеніе точки кипѣнія, которыя были опредѣлены на основаніи уравненія состоянія растворовъ.

Является вопросъ, много ли существуетъ еще такихъ свойствъ, и въ какомъ отношеніи они стоятъ къ названнымъ.

Здѣсь прежде всего слѣдуетъ сослаться на разсужденія стр. 236, на основаніи которыхъ многія свойства получаютъ значенія или одинаковыя, или находящіяся въ простыхъ кратныхъ отношеніяхъ, разъ только они отнесены къ *соединительнымъ вѣсамъ* соотвѣтствующихъ веществъ. Коллигативныя свойства въ только что формулированномъ смыслѣ могли бы, разумѣется, существовать лишь въ томъ случаѣ, если бы раціональные множители, отъ которыхъ величины, отнесенныя къ соединительнымъ вѣсамъ, становятся *равными*, были одинаковыми для всѣхъ свойствъ, какъ это оказывается у газовъ и растворовъ. Вообще же говоря, это не вѣрно. Одинаковыя количества электричества оказываются при электролизѣ связанными не съ эквимольными количествами различныхъ веществъ, но встрѣчающіеся здѣсь раціональные факторы являются совершенно другими. Поэтому они и привели къ другому понятію, въ понятію объ *эквивалентахъ*. Точно также одинаковая теплоемкость оказывается у такихъ количествъ элементовъ, которыя относятся между собой, какъ соединительные вѣса; у соединенийъ они пропорціональны числу соединительныхъ вѣсовъ элементовъ, входящихъ въ соединеніе.

Между прочимъ, весьма близкимъ къ коллигативному оказалось еще одно особенное свойство, которое называютъ *молекулярной поверхностной энергіей*. Она принадлежитъ чистымъ жид-

костямъ и, такимъ образомъ, приводитъ къ опредѣленію молей у таковыхъ, если допустить, что дѣло идетъ о нѣкоторомъ коллигативномъ свойствѣ. Въ пользу такого допущенія говоритъ весьма значительное совпаденіе мольныхъ вѣсовъ, опредѣляемыхъ по двумъ методамъ; даже тѣ специфическія особенности, которыя приводятъ къ различію мольнаго вѣса въ растворѣ въ зависимости отъ растворителя, находятъ соответствующее выраженіе въ молекулярной поверхностной энергіи.

По отношенію къ твердому состоянію понятіе о молѣ въ употребляемомъ здѣсь смыслѣ пока не имѣетъ никакого значенія, такъ какъ еще не выработано безупречнаго метода для измѣренія работъ, проявляющихся при образованіи или измѣненіи твердыхъ растворовъ. Между тѣмъ, какого нибудь принципиальнаго основанія противъ возможности создать такой методъ не имѣется, а тѣмъ самымъ понятіе о молѣ могло бы найти приложеніе и къ твердымъ растворамъ.

Къ чистымъ твердымъ веществамъ въ свою очередь можно было бы примѣнить понятіе о молѣ, если бы для нихъ можно было опредѣлять коллигативныя свойства. До сихъ поръ еще не удалось распространить законъ равенства молекулярной поверхностной энергіи (при сравнимыхъ температурахъ) на твердые вещества, потому что измѣреніе поверхностнаго напряженія у твердыхъ тѣлъ еще встрѣчаетъ весьма значительныя затрудненія. Важны также и тѣ трудности, которыя зависятъ отъ кристаллической формы<sup>1)</sup>.

## ДЕВЯТАЯ ГЛАВА.

### Скорость реакціи и равновѣсіе.

**Скорость реакціи.** Всякое химическое явленіе совершается во времени. Поэтому, если въ прежнихъ изслѣдованіяхъ было сдѣ-

<sup>1)</sup> Отъ такихъ разсужденій слѣдуетъ строго отличать умозрительныя изслѣдованія о такъ наз. молекулярной величинѣ газообразныхъ, жидкихъ и твердыхъ веществъ. Подъ этимъ разумѣютъ величину гипотетическихъ молекулъ, которыя опредѣляютъ, какъ наименьшія количества, которыя могутъ существовать независимо или свободно. На основаніи разнаго рода возрѣвній, которыя всѣ заключаютъ въ себѣ болѣе или менѣе произвольныя допущенія или другія необоснованныя положенія, дѣлалась попытка вычислить эти величины, при чемъ пришли къ предположенію, что вѣса молекулъ будто бы должны быть пропорціональны вѣсамъ молей, вычисленнымъ на основаніи законовъ газовъ и растворовъ.

лано допущеніе, по которому время не имѣетъ никакого вліянія на разсмотрѣнныя состоянія, то въ этомъ заключается другое предположеніе, что обусловливаемыя временемъ стадіи явленія уже миновали и привели къ нѣкоторому состоянію, которое больше неизмѣняется во времени. Къ такому состоянію стремятся всѣ извѣстныя намъ системы. Дѣло въ томъ, что всякая невыравненная разность въ энергіи является причиной того, что вообще что нибудь *совершается*, т. е. существующая разность выравнивается, а это необходимымъ образомъ связано съ измѣненіями состоянія энергіи въ разсматриваемой системѣ. Измѣненія же наличныхъ энергій въ формѣ уменьшенія ихъ разностей и составляютъ то, къ чему въ конечномъ счетѣ сводится все совершающееся, или иначе то, что связано со всякимъ явленіемъ настолько неразрывно, что должно быть разсматриваемо, какъ сущность происходящаго. Но такъ какъ существующія разности энергіи благодаря такому явленію *нивелируются*, т. е. становятся меньше и приближаются къ нулю, то происходящее, по самой своей природѣ, ослабляетъ причины, благодаря которымъ вообще что либо происходитъ и, слѣдовательно, само себя ограничиваетъ; но разъ только наличная разность энергіи выравнилась, то сама собой исчезаетъ и причина для какихъ бы то ни было дальнѣйшихъ процессовъ.

Изъ этого вытекаетъ, что каждое явленіе къ концу должно все болѣе и болѣе замедляться, такъ что въ случаѣ *непрерывныхъ* явленій конецъ могъ бы наступить лишь по истеченіи безконечно долгаго времени. Такъ, реакціи, совершающіяся въ предѣлахъ одной фазы или гомогенныя химическія реакціи представляютъ собой такой случай, такъ какъ у нихъ никогда еще не наблюдалось съ достовѣрностью нарушеній непрерывности. Но такъ какъ, съ другой стороны, наши средства качественного и количественнаго опредѣленія веществъ отличаются всегда ограниченной точностью, то для каждой такой реакціи существуетъ предѣльное время, по истеченіи котораго нельзя уже замѣтить никакого измѣненія въ системѣ. Это время, понятно, удлиняется съ усовершенствованіемъ чувствительности нашихъ средствъ, но тѣмъ не менѣе всегда остается конечнымъ.

Такимъ образомъ, сдѣланное выше предположеніе, что разсматриваемыя системы находятся въ равновѣсіи, т. е. свободны отъ измѣненія во времени, можно считать принципиально выполнимымъ, а при подходящихъ условіяхъ выполненнымъ. То, что лежитъ по ту сторону нашихъ методовъ измѣренія и наблюденія, прежде всего не является предметомъ нашего опытнаго изслѣдованія, и наука не только не обязана говорить что-либо по этому

поводу, но и не имѣетъ на это никакого права. Въ особенности, мы ничего не знаемъ о томъ, остаются ли по предположенію непрерывные процессы всегда непрерывными также и въ той области, которая для насъ пока недоступна. Если этого нѣтъ, то отпадаетъ предположеніе относительно безграничнаго теченія интересующихъ насъ процессовъ.

Процессы, совершающіеся во времени, характеризуются своей *скоростью*. Поэтому существуетъ столько же видовъ скорости, сколько и видовъ процессовъ, которые могутъ совершаться во времени. Для химическихъ процессовъ намъ предстоитъ опредѣлить *химическую скорость*. Такъ какъ химическіе процессы связаны съ возникновеніемъ и исчезновеніемъ веществъ во времени, то измѣненіе количества участвующихъ веществъ во времени выражаетъ собой скорость, а мѣрой скорости является отношеніе измѣненія такихъ количествъ къ протекающему между тѣмъ времени. Единицей времени въ наукѣ служитъ вообще *секунда*; такихъ секундъ приходится на средніе солнечные сутки  $24 \times 60 \times 60 = 86,400$ . Относительно химической единицы слѣдуетъ замѣтить слѣдующее.

Такъ какъ вездѣ для насъ важны только относительныя количества вещества, а не абсолютныя, то и химическія скорости или *скорости реакцій* мы будемъ относить къ измѣненіямъ относительныхъ количествъ участвующихъ веществъ. Затѣмъ, мы будемъ измѣрять различныя вещества не вѣсовыми количествами, но химически сравнимыми. Наиболее раціональной единицей при этомъ оказался *моль моля* (не соединительный вѣсъ), и въ дальнѣйшемъ предполагается, что употребляемыя химическія формулы являются выраженіемъ молей. Значитъ, если у насъ имѣется какой нибудь химическій процессъ, обозначенный общимъ уравненіемъ  $m_1 A_1 + m_2 A_2 + m_3 A_3 + \dots = n_1 B_1 + n_2 B_2 + n_3 B_3 + \dots$ , то скорость этого процесса будетъ выражаться измѣненіями относительныхъ количествъ  $A_1, A_2, A_3 \dots$  или  $B_1, B_2, B_3 \dots$ .

Изъ числа различныхъ возможныхъ приемовъ, которые здѣсь представляются, наиболее употребительнымъ оказывается опредѣленіе химической скорости посредствомъ измѣненія *концентраціи* участвующихъ веществъ *въ моляхъ*. Подъ концентраціей *въ моляхъ* (или мольной) мы представляемъ себѣ въ сущности обратную величину объема, въ которомъ содержится одинъ моль даннаго вещества, а эту величину мы находимъ, если раздѣлимъ число молей вещества въ данной системѣ на ея общій объемъ. Разумѣется, этотъ способъ вычисленія приводитъ къ простымъ отношеніямъ только въ томъ случаѣ, когда объемъ системы остается

*постоянными* во время реакціи; но такъ какъ это предположеніе выполнялось (по крайней мѣрѣ съ большимъ приближеніемъ) въ большинствѣ измѣрительныхъ опытовъ, которые до сихъ поръ были произведены въ этой области, то такого метода вычисленія можно придерживаться. Онъ имѣетъ то преимущество, что благодаря одному простому закону, который связываетъ скорость реакціи съ концентраціей, соответствующія теоретическія возрѣнія получаютъ особенно простую и наглядную форму.

Слѣдуетъ еще замѣтить, что, смотря по веществу, на которое ведется расчетъ, скорость реакціи для одного и того же процесса будетъ принимать различныя значенія, если только всѣ коэффициенты молей въ вышеприведенномъ общемъ уравненіи  $m_1, m_2, m_3 \dots n_1, n_2, n_3 \dots$  случайно не равны единицѣ. Но въ силу этого уравненія величины, отнесенныя къ различнымъ веществамъ, необходимымъ образомъ находятся въ простыхъ рациональных отношеніяхъ, которыя опредѣляются обратными величинами для коэффициентовъ молей.

Скорости реакцій, при которыхъ вещества *возникаютъ*, принято считать *положительными*; а тѣ, при которыхъ вещества *исчезаютъ*, — отрицательными. Поэтому всѣ скорости, относящіяся къ веществамъ, стоящимъ на одной и той же сторонѣ химическаго уравненія, имѣютъ при себѣ одинаковый знакъ.

**Переменная скорость.** Послѣ того какъ предварительно дано достаточное опредѣленіе двухъ величинъ, которыми выражается скорость реакціи, именно концентраціи и времени, мы можемъ въ какомъ нибудь конкретномъ случаѣ опредѣлить скорость реакціи, какъ измѣненіе концентраціи въ моляхъ, которое произошло въ теченіе одной секунды. Но такое опредѣленіе еще не является однозначнымъ, потому что скорость химическихъ реакцій вообще является переменной. Смотря потому, въ какой стадіи изслѣдуется реакція, находятъ существенно различныя величины для опредѣляемой такимъ путемъ скорости, а сама она является кромѣ того функцией времени или другихъ переменныхъ, измѣняющихся во времени величинъ, именно, концентрацій.

Кромѣ того, уже въ началѣ и въ концѣ секунды, въ теченіе которой приходится измѣрять превращеніе, скорость оказывается неодинаковой, и для скорости въ опредѣленное время получаютъ неодинаковыя величины, смотря по продолжительности наблюденія. Въ такихъ случаяхъ скорость приходится вычислять не для конечнаго промежутка времени, но для бесконечно малаго времени. Если назвать  $dt$  такое бесконечно малое время и  $dc$  — наступившее въ это время измѣненіе концентраціи (которое соот-



вѣтственно будетъ такъ же бесконечно малымъ), то опредѣленіе переменной скорости дается выраженіемъ  $dc/dt$ . Такъ какъ такіа бесконечно малыя величины не подлежатъ измѣренію, то приходится устанавливать ихъ значеніе косвеннымъ путемъ. Это дѣлается или путемъ вычисленія, въ случаѣ, если знаютъ скорость, какъ функцію концентрацій, или же путемъ опыта. Дѣло въ томъ, что если въ выраженіи  $dc/dt$  вмѣсто бесконечно малыхъ принять конечныя, которыя можно наблюдать и измѣрять, и которыя мы обозначаемъ  $\Delta c$  и  $\Delta t$ , то выраженіе  $\Delta c/\Delta t$  тѣмъ больше приближается къ величинѣ  $dc/dt$ , чѣмъ меньше взяты  $\Delta c$  и  $\Delta t$ . Поэтому опредѣляютъ  $\Delta c/\Delta t$  для конечныхъ, удобно измѣряемыхъ значеній и одновременно для величинъ, вдвое меньшихъ. Если между обими отношеніями оказывается значительное различіе, то слѣдуетъ взять еще меньшіе интервалы, въ противномъ случаѣ, получается для скорости приблизительная величина, которую можно сдѣлать еще болѣе точной, пользуясь различными приемами, описаніе которыхъ здѣсь приходится опустить.

**Законъ скорости реакцій.** Цѣлесообразность приема относить скорость реакціи къ *концентраціямъ* участвующихъ веществъ сказывается первымъ дѣломъ въ томъ, что на этомъ основаніи можно выразить одинъ простой законъ для скоростей реакцій. Онъ заключается въ томъ, что при прочихъ равныхъ условіяхъ *скорость пропорціональна концентраціи* участвующихъ веществъ. Если мы имѣемъ дѣло съ однимъ только веществомъ, концентрація котораго претерпѣваетъ измѣненіе, то этимъ выражена вся закономерность. Если дѣло идетъ о нѣсколькихъ веществахъ, участвующихъ въ реакціи, то скорость пропорціональна концентраціямъ всѣхъ участвующихъ веществъ, т. е. ихъ *произведенію*. Смотря по условіямъ, эти концентраціи могутъ измѣняться во время процесса, или же (если потребляемыя количества доставляются изъ какой нибудь другой фазы) онѣ могутъ оставаться практически постоянными. Такія различія вліяютъ на второстепенныя особенности теченія во времени, но не на общій характеръ явленія.

Исторія открытія этого закона довольно запутанная; ея отдѣльныя главы разбросаны на протяженіи очень долгаго періода. Что при прочихъ равныхъ условіяхъ скорость пропорціональна концентраціи, это было высказано К. Ф. Велцелемъ уже во второй половинѣ 18-го столѣтія, но не подтверждено опытомъ. Потомъ въ среднѣ 19-го столѣтія Вильгельми совершенно вѣрно разработала экспериментально и теоретически одинъ типичный случай химическаго теченія реакціи простѣйшаго вида.

Случаи, въ которыхъ принимаются во вниманіе нѣсколько веществъ, хотя и указаны Вильгельми, но удовлетворительную обработку они получили лишь благодаря Гаркуру и Эссону, а также Гультбергу и Вааге въ шестидесятыхъ годахъ прошлаго столѣтія. Еще раньше Вертло и Пеанъ де Ст. Жильмъ количественно изслѣдовали одинъ болѣе сложный случай, хотя трактовали его не совсѣмъ вѣрно.

Соотвѣтственно общему закону, по которому скорость реакціи пропорціональна произведенію концентрацій всѣхъ участвующихъ веществъ, получается характерное или нормальное теченіе химической реакціи. Благодаря реакціи концентрація исходныхъ веществъ можетъ только уменьшаться, но не увеличиваться; при извѣстныхъ условіяхъ она можетъ оставаться постоянной. Отсюда слѣдуетъ, что въ началѣ всякой реакціи опредѣляющее произведеніе всегда имѣетъ максимальную величину, и что во время реакціи оно уменьшается, въ крайнемъ случаѣ, остается постояннымъ. Поэтому и всякій нормальный химическій процессъ, если онъ протекаетъ при постоянныхъ условіяхъ температуры и давленія, (такъ что только концентрации оказываются переменными) начинается съ наибольшей скоростью, и скорость убываетъ во время процесса асимптотически до нуля. На этомъ основаніи теоретически для окончанія реакціи требуется безконечно долгое время, но практически существуетъ предѣлъ, въ виду ограниченности нашихъ средствъ для констатированія крайне малыхъ измѣненій.

Если не выполнены вышеуказанныя условія, то обнаруживаются отклоненія отъ этого типическаго теченія. Если, напримѣръ, благодаря реакціи выдѣляется теплота, и она задерживается въ системѣ, такъ что температура системы повышается, то черезъ это возрастаетъ и скорость, и процессъ можетъ протекать такъ, что, начавшись медленно, въ дальнѣйшемъ ускоряется. Но въ концѣ концовъ всетаки всегда должно наступить замедленіе вслѣдствіе израсходованія реагирующихъ веществъ, значитъ, асимптотическій исходъ химическихъ процессовъ оказывается совершенно общимъ правиломъ. Подобный же случай бываетъ тогда, когда въ реакціи образуется вещество, ускоряющее процессъ. Здѣсь также за начальнымъ усиленіемъ скорости реакціи слѣдуетъ позмѣе ослабленіе и безконечно медленный конецъ.

**Катализаторы.** Скорость, съ которой протекаютъ различные химическіе процессы, въ различныхъ случаяхъ бываетъ различна, и можетъ колебаться между крайними предѣлами измѣримости. Другими словами, бываютъ химическіе процессы, которые проте-

каютъ настолько скоро, а, съ другой стороны, такіе, которые протекаютъ настолько медленно, что мы совершенно не можемъ установить періодъ ихъ теченія. При этомъ слѣдуетъ отличать двѣ неодинаковыя вещи. Если, приведа, въ соприкосновеніе два различныхъ вещества, напримѣръ, двѣ жидкости, мы воспроизводимъ какой нибудь химическій процессъ между ними, то этотъ процессъ прежде всего можетъ происходить только тамъ, гдѣ два различныхъ вещества приходятъ въ *соприкосновеніе*, именно, на поверхности, по которой вещество *A* граничитъ съ *B*. Благодаря этому сейчасъ-же между обѣими массами образуется слой продукта, который долженъ быть устраненъ или перейденъ прежде, чѣмъ процессъ можетъ продолжаться. Это совершается путемъ *диффузии* или *конвекции*. Первая состоитъ въ томъ, что всѣ вещества одной сплошной фазы имѣютъ стремленіе равномерно распредѣляться въ предѣлахъ этой фазы. Коль скоро оказывается неравномерность, вещества самопроизвольно приходятъ въ движеніе, чтобы возстановить равномерное распредѣленіе. Эти процессы происходятъ быстро лишь на очень короткихъ разстояніяхъ; раздѣло касается даже только нѣсколькихъ миллиметровъ, требуются весьма значительныя промежутки времени. Здѣсь уместна конвекція или механическое перемѣшиваніе. Въслѣдствіе помѣшиванія, встряхиванія, взбалтыванія и подобныхъ движеній поверхности соприкосновенія различныхъ веществъ безпрестанно увеличиваются и распространяются на другіе слои жидкости, до сихъ поръ не участвовавшіе въ реакціи, такъ что для дѣйствія диффузіи остаются еще лишь очень короткіе пути. Такимъ образомъ, въ значительной степени могутъ быть уменьшены *механическія* сопротивленія химическаго процесса.

Хотя эти вещи практически весьма существенны, но онѣ пока не имѣютъ прямого отношенія къ скорости реакціи въ химическомъ смыслѣ; это выражается въ томъ, что во многихъ случаяхъ можно произвести такое механическое выравниваніе различныхъ веществъ раньше, чѣмъ измѣрима или значительная доля этихъ веществъ вступила въ химическое взаимодействіе. Въ полученномся однородномъ растворѣ послѣ этого медленно совершается химическій процессъ, который можно прослѣдить по соответствующему измѣненію свойствъ раствора. Здѣсь мы и имѣемъ такія условія въ которыхъ обнаруживаются скорые и медленные процессы; съ одной стороны, настолько быстрые, что послѣ того, какъ установилось равномерное распредѣленіе, процессъ уже закончился, и можно изслѣдовать лишь свойства полученнаго продукта, а съ другой стороны, бываютъ столь медленные

процессы, что послѣ того, какъ достигнуто равномерное распре-  
дѣленіе съ удобствомъ еще возможно опредѣлить свойства пенз-  
мѣннаго исходнаго раствора раньше, чѣмъ наступающій хими-  
ческій процессъ произведетъ на растворъ свое измѣняющее дѣйствіе.  
Конечно, теоретически нужно будетъ допустить, что и въ по-  
слѣднемъ случаѣ часть веществъ уже претерпѣла измѣненіе.  
А это значить, что эта часть иногда бываетъ неизмѣримо мала.  
Въ этомъ можно убѣдиться, если спустя короткое мгновеніе пов-  
торить измѣненіе и посмотрѣть, получается ли тотъ же самый  
результатъ.

Отъ какихъ факторовъ въ каждомъ данномъ случаѣ зависить  
скорость, это пока въ значительной мѣрѣ остается неизвѣстнымъ.  
Прежде всего температура имѣетъ весьма большое вліяніе на  
скорость реакцій въ такомъ смыслѣ, что скорость, обыкновенно,  
быстро возрастаетъ съ повышеніемъ температуры. Изъ всего того,  
что измѣняется въ зависимости отъ температуры, химическая ско-  
рость реакцій обнаруживаетъ самую большую измѣнчивость, по-  
тому что въ среднемъ ея величина увеличивается въ два раза на  
каждые десять градусовъ <sup>1)</sup>. Одна, изъ наиболѣе значительныхъ  
кромѣ того извѣстныхъ, температурныхъ переменныхъ, внутрен-  
нее треніе жидкостей, въ среднемъ имѣетъ величину 2% на одинъ  
градусъ, слѣдовательно, она удваивается лишь въ предѣлахъ 50°.  
Такъ какъ для скорости реакцій возрастаніе происходитъ по ха-  
рактеру показательной функціи температуры, такъ что 20° обу-  
словливаютъ значеніе въ 4 раза большее, 30°—въ восемь разъ и  
т. д., то, понятно, что умеренное повышеніе температуры на  
100° увеличиваетъ скорость реакціи болѣе, чѣмъ въ тысячу разъ.

Такую же податливость скорость реакціи обнаруживаетъ и къ  
вліяніямъ другихъ факторовъ. Уже измѣненіе растворителя, внутри  
котораго данный вещества реагируютъ при тѣхъ же самыхъ ус-  
ловіяхъ концентраціи и температуры, можетъ измѣнять скорость  
въ самыхъ широкихъ предѣлахъ, такъ что одни и тѣ же веще-  
ства, смотря по растворителю, въ которомъ они находятся, реаги-  
руютъ бурно или являются практически индифферентными, т.-е.  
по истеченіи часовъ и дней не обнаруживаютъ никакого измѣне-  
нія. Здѣсь также лишь мало извѣстно чего-либо опредѣленнаго,  
хотя въ общихъ чертахъ можно указать, что кислородсодержа-  
щіе растворители производятъ болѣе быстрыя реакціи, нежели  
безкислородные.

---

<sup>1)</sup> Стоитъ сравнить измѣненіе упругости пара какойнибудь жидкости въ  
ея зависимости отъ температуры.

Наконецъ, существуетъ много веществъ, прибавленіе которыхъ уже въ очень незначительныхъ количествахъ измѣняетъ скорость данной реакціи. Въ большинствѣ случаевъ эти вещества не участвуютъ въ химическомъ процессѣ постольку, поскольку во время его и по окончаніи его они обнаруживаются практически въ неизмѣнномъ количествѣ. Это, конечно, не исключаетъ того, что они принимаютъ участіе въ реакціи, но требуетъ лишь такого допущенія, что ихъ участіе является *преходящимъ*, т. е. что эти вещества, разъ они прореагировали съ какимъ либо изъ наличныхъ веществъ, снова освобождаются изъ продуктовъ реакціи въ неизмѣненномъ состояніи. Это можетъ происходить, напримеръ, благодаря тому, что они образуютъ составныя части *промежуточныхъ* продуктовъ реакціи, но что эти промежуточные продукты въ дальнѣйшемъ теченіи реакціи вновь разрушаются, при чемъ тѣ вещества опять становятся свободными.

Дѣйствіе такихъ веществъ, называемыхъ катализаторами, обнаруживаетъ тоже самое необычайно большое разнообразіе въ количественномъ отношеніи, которое намъ вообще пришлось наблюдать на скоростяхъ реакцій. Въ этой области иногда самыя ничтожныя количества производятъ еще весьма значительныя дѣйствія, такъ что изъ всѣхъ средствъ опредѣленія очень незначительныхъ количествъ каталитическія превосходятъ все по своей чувствительности. Другими словами, въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ другіе способы открытія опредѣленныхъ веществъ далеко не достигаютъ цѣли, и данный объектъ кажется совершенно свободнымъ отъ нихъ, каталитическое дѣйствіе, исходящее отъ этого объекта, даетъ возможность доказать вещественное присутствіе катализатора. Самое большее разжиженіе, при которомъ такимъ путемъ удавалось еще обнаружить опредѣленный элементъ, составляетъ приблизительно одинъ моль на одинъ миллиардъ литровъ.

Въ громадномъ большинствѣ случаевъ каталитическое дѣйствіе является *ускореніемъ* имѣющагося процесса или *повышеніемъ* скорости реакціи. Существуютъ ли прямо замедляющіе катализаторы, или же фактически наблюдаемыя замедленія реакцій отъ незначительныхъ количествъ присутствующихъ постороннихъ веществъ слѣдуетъ свести къ вторичнымъ дѣйствіямъ (парализованіе присутствующихъ ускоряющихъ катализаторовъ), на это сейчасъ нельзя удовлетворительно отвѣтить. Но во всякомъ случаѣ замедляющіе катализаторы наблюдались сравнительно рѣже, чѣмъ ускоряющіе, число которыхъ оказывается очень большимъ.

Катализаторы являются болѣе или менѣе специфическими, т. е. каждая отдѣльная реакція относится индивидуально къ по-

стороннимъ веществамъ, которые вліяютъ на ея скорость. Конечно, бываютъ нѣкоторые вещества, которые катализируютъ много различныхъ реакцій; ихъ дѣйствіе нельзя, скажемъ, свести къ двумъ факторамъ, изъ которыхъ одинъ зависѣлъ бы только отъ катализатора, другой отъ реакціи, но рѣшающую роль играютъ тѣ вліянія, которые въ разныхъ случаяхъ неодинаковы, и возможныя связи которыхъ съ другими свойствами или отношеніями пока еще неизвѣстны.

Преобладаніе ускоряющихъ катализаторовъ стоитъ въ связи съ тѣмъ фактомъ, что очень чистыя вещества реагируютъ иногда крайне медленно. Такъ какъ дѣйствующія количества каталитическихъ веществъ, какъ сказано, иногда оказываются гораздо меньше, чѣмъ возможно обнаружить ихъ другими средствами, то можно было бы утверждать, что чистыя вещества совершенно не реагируютъ другъ на друга съ измѣримою скоростью, и что всѣ фактически совершающіяся реакціи обуславливаются присутствіемъ минимальныхъ количествъ каталитически дѣйствующихъ постороннихъ веществъ; такое утвержденіе вообще нельзя опровергнуть, точно также, разумѣется, по одинаковой причинѣ вообще нельзя и доказать. Но, конечно, вполнѣ можно заключить, что въ такихъ случаяхъ, въ которыхъ при видимо однихъ и тѣхъ же условіяхъ скорость извѣстной реакціи оказывается не одинаковою, дѣйствуетъ какой то еще неизвѣстный катализаторъ, концентрація котораго или иные свойства составляютъ всю разницу условій, которая кажется на первый взглядъ одинаковою.

**Идеальные катализаторы.** Для общей теоріи существованіе катализаторовъ является важнымъ средствомъ для *идеализированнаго упрощенія фактическихъ процессовъ*. Всѣ науки пользуются такого рода идеализаціей. Въ то время какъ въ механикѣ существенно важную роль играютъ абсолютно неупругое твердое тѣло, абсолютно подвижныя жидкости и т. д., въ другихъ отдѣлахъ физики мы пользуемся абсолютно совершенными газами, которые въ точности повинуются газовому уравненію, абсолютно совершенными изоляторами для теплоты или электричества, абсолютно непрозрачными тѣлами, абсолютными зеркалами и т. п. Все это въ дѣйствительности не существуетъ; слѣдовательно, допущеніе такихъ вещей является сознательнымъ отступленіемъ отъ реальныхъ отношеній. Но онѣ по существу представляютъ собой *предѣльные случаи*, въ которыхъ дѣйствительныя вещи могутъ быть болѣе или менѣе приближены, и которые благодаря простотѣ предположеній допускаютъ простую математическую формулировку. Поэтому, само собой разумѣется, результатъ вычисленія никогда

не бывает строго вѣрнымъ; но названные идеальные случаи выбираютъ такъ, что результатъ приближается къ истинному въ такой же мѣрѣ, какъ и реальныя условія приближаются къ сдѣланнымъ предположеніямъ, такъ что является возможность соответствующаго апіорнаго опредѣленія дѣйствительныхъ отношеній. Кроме того имѣется то преимущество, что изучаютъ отдѣльныя стороны дѣйствительнаго явленія, и путемъ соответствующаго измѣненія лучше всего можно приблизиться къ идеальному случаю. Напримеръ, формула для идеальнаго маятника въ то же самое время показываетъ, въ какомъ направленіи нужно изготовлять дѣйствительный маятникъ для того, чтобы возможно ближе осуществить самое важное свойство идеальнаго маятника, т. е. изохронность колебаній.

Въ такомъ же смыслѣ катализаторы даютъ намъ теоретическое средство для того, чтобы возсоздать идеальныя химическія состоянія. Представимъ себѣ, что къ медленно реагирующей системѣ прибавимъ безконечно дѣятельный ускоритель; тогда эта система становится независимой отъ времени, т. е. она можетъ обнаруживать только состоянія равновѣсія. Всѣ предшествующія изслѣдованія можно дополнительно представить себѣ идеализированными такимъ образомъ, какъ будто разсмотрѣнные химическіе процессы всѣ осуществлены подъ вліяніемъ такихъ идеальныхъ катализаторовъ, потому что мы вообще исходили изъ допущенія, что во всѣхъ случаяхъ достигнуто окончательное равновѣсіе. Обратнo, путемъ допущенія идеальныхъ замедлителей (а это равносильно допущенію, что безъ ускорителей никакая реакція не можетъ совершаться, и что ускорители не присутствуютъ) можно представить себѣ каждую систему, испытывающую химическое превращеніе, фиксированной въ своемъ состояніи, и находящіяся въ ней вещества признать несоказывающими другъ на друга дальнѣйшаго дѣйствія. Съ выше приведенными физическими идеализированными представленіями и данный случай имѣетъ одно общее свойство, что во всей строгости онъ никогда не осуществляется, а также и другое, а именно, онъ позволяетъ весьма значительно упростить общія воззрѣнія, слѣдствія которыхъ въ свою очередь даютъ возможность въ большей или меньшей степени приблизиться къ дѣйствительности.

Какъ и при всѣхъ такихъ идеализаціяхъ здѣсь долженъ быть поставленъ вопросъ, не нарушаются ли сдѣланными допущеніями реальныя закономерности тамъ, гдѣ соответствующіе результаты представляли бы собой не предѣльныя значенія, но фактически ошибочныя величины. Хотя отвѣтъ на этотъ вопросъ исчерпы-

вающимъ образомъ является дѣломъ невыполнимымъ, однако можно установить, имѣется ли противорѣчіе съ самыми общими изъ всѣхъ законовъ, съ законами энергетикки. На это приходится дать отрицательный отвѣтъ. Допущеніе идеальныхъ катализаторовъ предполагаетъ, что скорость химическихъ процессовъ можетъ измѣняться безъ пропорціональной затраты энергіи въ предѣлахъ отъ нуля до безконечности. Физическій фактъ существованія дѣйствительныхъ катализаторовъ, обуславливающихъ такое измѣненіе хотя и не въ безконечныхъ предѣлахъ, но все же въ очень широкихъ, самъ по себѣ уже доказываетъ, что весьма большія конечныя измѣненія скорости реакцій могутъ быть достигнуты безъ затраты энергіи, а это во всякомъ случаѣ оправдываетъ переходъ къ идеальнымъ катализаторамъ. Дѣло въ томъ, что энергетическими основаніями опредѣляется только конечное состояніе системы, разъ даны его условія, но не опредѣляется время, въ теченіе котораго должно быть достигнуто это конечное состояніе. Подобно тому, какъ при механическихъ, электрическихъ, тепловыхъ и другихъ системахъ, здѣсь имѣютъ вліяніе еще и другіе разнообразныя факторы, которые не безусловно опредѣляются двумя основными положеніями энергетикки и поэтому обуславливаютъ еще соответствующее число возможностей, касающихся скорости реакцій.

Благодаря этому разнообразію въ скорости реакцій, которая можетъ варіировать отъ нуля до безконечности, для химическихъ системъ также получается н гораздо большее разнообразіе, нежели это позволяли предвидѣть наши прежнія соображенія. Но состоянія, которыя сами по себѣ совсѣмъ не являются состояніями равновѣсія, но измѣняются съ незамѣтно малыми скоростями реакцій, могутъ казаться намъ, по этой причинѣ, состояніями равновѣсія. Это значитъ, что намъ приходится наблюдать и принимать въ соображеніе вещества или растворы, которые остались бы для насъ совершенно неизвѣстными, если бы, допустимъ, по какой нибудь особенной случайности всѣ химическіе процессы на землѣ совершались съ безконечно большой скоростью (относительно нашихъ человѣческихъ средствъ наблюденія). Новыя проблемы, въ особенности проблемы *изомеріи* и *строенія*, которыя вызываются этимъ обстоятельствомъ, позднѣе придется принципиально выяснять.

**Химическое равновѣсіе.** Если дано уравненіе реакціи вида  $m_1 A_1 + m_2 A_2 + m_3 A_3 + \dots = n_1 B_1 + n_2 B_2 + n_3 B_3 + \dots$ , причемъ вещества, указанныя слѣва, превращаются въ вещества, стояція въ правой части уравненія, то во многихъ случаяхъ могутъ быть найдены условія давленія и температуры, при которыхъ реакція



протекаетъ въ обратномъ направленіи, такъ что справа стоящія вещества исчезаютъ, и образуются вещества, стоящія въ лѣвой части уравненія.

Вѣдь, если принять во вниманіе, что полное раздѣленіе двухъ компонентовъ раствора требуетъ безконечнаго числа операций, то обратно слѣдуетъ заключить, что возникновеніе первыхъ слѣдовъ веществъ въ тѣхъ системахъ, въ которыхъ они еще не оказываются, но могутъ образоваться изъ наличныхъ веществъ, должно происходить съ безконечно большой интенсивностью. Въ самомъ дѣлѣ, въ соответствіи съ экспериментально наблюдаемымъ отношеніемъ является въ самой общей формѣ справедливымъ, если съ самаго начала принять, что всѣ мыслимыя при данныхъ условіяхъ вещества и въ действительности существуютъ, хотя бы иногда въ концентраціяхъ, которыя болѣе или менѣе далеко лежатъ ниже предѣла современнаго качественного анализа.

Основаніемъ для такого допущенія служить то, что съ прогрессомъ нашихъ аналитическихъ методовъ фактически процессы оказываются болѣе или менѣе ограниченными противоположнымъ процессомъ, какъ это выше формулировано было въ общемъ видѣ. Такъ какъ, слѣдовательно, количество процессовъ, относящихся къ этому классу, все увеличивается благодаря такимъ открытіямъ, а съ другой стороны, разъ уже признанные процессы, какъ принадлежащіе къ этому классу, остаются все время въ немъ, то этотъ классъ можетъ только разрастаться, но никакъ не сокращаться. Не было также открыто никакихъ признаковъ, которыми отличались бы процессы, протекающіе въ противоположныхъ направленіяхъ, въ какомъ нибудь иномъ отношеніи отъ процессовъ, которые до сихъ поръ еще приходится разсматривать, какъ односторонніе, потому что для нихъ пока еще не былъ обнаруженъ противоположный процессъ. Поэтому въ духѣ общихъ индуктивныхъ методовъ науки до поры до времени можно принять, что всѣ реакціи относятся къ категоріи противоположныхъ или иначе обратимыхъ, по крайней мѣрѣ, до тѣхъ поръ, пока какимъ нибудь образомъ въ достаточной мѣрѣ не будетъ доказано противное.

Это заключеніе ограничивается сдѣланными предположеніями. Такъ какъ этотъ взглядъ обоснованъ общимъ свойствомъ *растворовъ*, то отсюда слѣдуетъ, что приложеніе его должно ограничиваться растворами. Поэтому, если дѣло идетъ о химическихъ процессахъ у твердыхъ веществъ, которыя взаимно не растворяются въ замѣтной степени, то не будетъ надобности въ химическомъ равновѣсіи, при которомъ всѣ возможныя вещества дѣйствительно представлены. Разумѣется, остается подъ сомнѣніемъ, выполнимо

ли во всей строгости сейчас сдѣланное предположеніе взаимной нерастворимости для твердыхъ веществъ, и не найдутъ ли приложенія только что выставленныя общія воззрѣнія также и здѣсь. Впрочемъ, если растворимость лежитъ за предѣлами доказуемости, то экспериментально она не принимается во вниманіе, и мы можемъ такіе случаи трактовать такъ, какъ бы никакой растворимости не было. Экспериментально доступный результатъ такого взгляда, по существу, не отличается отъ допущенія, что мы имѣемъ растворимость конечную, но неизмѣримо малую.

Если при данныхъ условіяхъ вообще всякая реакція можетъ происходить въ обоихъ направленіяхъ, то конечный результатъ будетъ зависеть отъ того, насколько *скоро* совершается каждая изъ двухъ противоположныхъ реакцій, потому что фактическое превращеніе будетъ равно разности двухъ прямо противоположныхъ превращеній. Пусть, сначала имѣеть перевѣсъ одинъ изъ двухъ процессовъ, который мы назовемъ *прямымъ*. Тогда концентрація веществъ, испытывающихъ это превращеніе, самимъ процессомъ будетъ уменьшаться, тогда какъ концентрація продуктовъ, т.-е. веществъ, производящихъ противоположную реакцію, одновременно возрастаетъ. Обѣ причины дѣйствуютъ въ такомъ смыслѣ, что прямая реакція замедляется и противоположная ускоряется, и такъ продолжается до тѣхъ поръ, пока оба процесса будутъ совершаться съ одинаковой скоростью. Тогда въ каждый моментъ будетъ образовываться столько же продуктовъ прямой реакціи, сколько ихъ потребляется, и состояніе системы больше не измѣняется во времени. Въ этомъ заключается опредѣленіе химическаго равновѣсія, и соотвѣтственно этому такое равновѣсіе нѣсколькихъ веществъ въ однородной фазѣ характеризуется тѣмъ, что всѣ возможные вещества присутствуютъ въ опредѣленной концентраціи, которая зависитъ отъ давленія, температуры и природы веществъ.

Какъ сказано, эти концентраціи могутъ быть такими, что для веществъ на одной сторонѣ уравненія реакціи онѣ оказываются неизмѣримо малыми, такъ что реакція практически оказывается односторонней. Такого рода случаямъ издавна отдавалось предпочтеніе со стороны экспериментальной и технической химіи, такъ какъ онѣ обезпечиваютъ наибольшую легкость полученія чистыхъ веществъ, на которыхъ въ одинаковой степени сходились интересы и науки и практики. Въ виду этого въ прежнее время сложилось представленіе, по которому такіе односторонніе процессы будто бы являются нормальными или типичными, тогда какъ химическія равновѣсія съ конечными концентраціями всѣхъ веществъ

признавались за исключения. Между тѣмъ, чѣмъ обширнѣе и разностороннѣе становилось познаніе химическихъ процессовъ, тѣмъ чаще находили подобныя конечныя равновѣсія, и то теоретическое пониманіе, какое выше указано, въ настоящее время оказывается диаметрально противоположнымъ болѣе старому представленію.

**Нѣсколько фазъ.** Образованіе другихъ фазъ на ряду съ первоначальной оказываетъ очень большее вліяніе на состояніе равновѣсія данной химической системы. Какъ мы вообще видѣли, концентраціи отдѣльныхъ веществъ въ нѣсколькихъ рядомъ существующихъ фазахъ взаимно вліяютъ другъ на друга, такъ какъ получаются состоянія „насыщенія“. Если, на примѣръ, у насъ есть газъ рядомъ съ какой нибудь жидкостью, то концентрація газа въ послѣдней не можетъ превышать той, которая отвѣчаетъ закону Генри (стр. 112). Но если въ жидкой фазѣ образуется названное газообразное вещество, какъ растворъ, въ большемъ количествѣ, нежели это соответствуетъ равновѣсію, то избытокъ долженъ выдѣляться въ видѣ газа. Это обуславливаетъ образованіе новыхъ количествъ вещества и перемѣщеніе равновѣсія въ жидкой фазѣ все болѣе и болѣе въ сторону образованія бѣльшаго количества газа, пока, помимо химическаго равновѣсія въ жидкости, не будетъ достигнуто еще и равновѣсіе насыщенія по отношенію къ газовой фазѣ. Такъ какъ послѣднее благодаря, на примѣръ, малой упругости и незначительной растворимости характеризуется тѣмъ, что въ жидкости можетъ оставаться очень мало раствореннаго газа, то реакція въ предѣлахъ жидкости будетъ совершаться постольку, поскольку такой ничтожной концентраціи уже достаточно для установленія равновѣсія. Это значитъ, что реакція, при которой образуется газъ, будетъ рѣшительно преобладать надъ противоположной, такъ что иногда она кажется практически полной.

Эта особенность при химическомъ равновѣсіи была обнаружена уже болѣе ста лѣтъ тому назадъ К. Л. Бертолле, который въ способности вещества принимать газообразный видъ (онъ называлъ ее „упругостью“) признавалъ обстоятельство, способствующее практически исключительному образованію именно этого вещества при химическихъ реакціяхъ.

Совершенно сходныя воззрѣнія можно представить, если одно изъ участвующихъ веществъ обладаетъ свойствомъ выдѣляться въ твердой фазѣ съ ничтожной растворимостью. Тогда опять наивысшая концентрація, которую можетъ дать это вещество въ жидкости, опредѣляется концентраціей его насыщеннаго раствора, и потому равновѣсіе съ выдѣляемъ твердой фазы будетъ перемѣ-

щаться до тѣхъ поръ, пока въ жидкомъ растворѣ концентрація насыщения не сдѣлается достаточной для того, чтобы и другія вещества своими концентраціями поддерживали равновѣсіе. Слѣдовательно, образованіе такого трудно растворимаго твердаго вещества опять будетъ настолько преобладать, что иногда реакція кажется идущей исключительно въ сторону твердаго вещества.

Бертोलле правильно разсматривалъ и этотъ случай, и называлъ его дѣйствіемъ „сдѣвленія“.

То, что здѣсь было изложено въ качествѣ примѣра для жидкой фазы, которая представляетъ собой растворъ участвующихъ веществъ, относится, понятно, совершенно одинаково и къ случаю газообразной фазы-растворителя. Такъ какъ твердые растворы представляютъ собой рѣдкое явленіе, то соотвѣтствующій третій возможный случай, разумѣется, практически исключенъ.

**Законъ дѣйствующихъ массъ.** Уже на основаніи разсужденій относительно достиженія химическаго равновѣсія въ силу уравнѣнія скоростей противоположныхъ реакцій вытекаетъ математическое выраженіе зависимости химическаго равновѣсія отъ концентрацій участвующихъ веществъ. Для этого требуется только принять равными другъ другу скорости двухъ противоположныхъ реакцій. Если въ уравненіи реакцій  $m_1A_1 + m_2A_2 + m_3A_3 + \dots = n_1B_1 + n_2B_2 + n_3B_3 + \dots$  концентрации участвующихъ веществъ одной части уравненія выразить черезъ  $a_1, a_2, a_3, \dots$ , а концентрации въ другой части уравненія реакцій черезъ  $b_1, b_2, b_3, \dots$ , то скорость первой реакцій опредѣляется выраженіемъ  $c_1 = k_1 a_1^{m_1} a_2^{m_2} a_3^{m_3} \dots$ , а скорость второй выраженіемъ  $c_2 = k_2 b_1^{n_1} b_2^{n_2} b_3^{n_3} \dots$ . Обѣ скорости должны быть одинаковыми, т. е.  $k_1 a_1^{m_1} a_2^{m_2} a_3^{m_3} \dots = k_2 b_1^{n_1} b_2^{n_2} b_3^{n_3} \dots$ , или, если положить, что  $k_2/k_1 = K$ , то  $a_1^{m_1} a_2^{m_2} a_3^{m_3} \dots / b_1^{n_1} b_2^{n_2} b_3^{n_3} \dots = K$ . Это значитъ: равновѣсіе существуетъ въ томъ случаѣ, когда произведеніе возведенныхъ въ степень концентрацій одной части уравненія реакцій, раздѣленное на соотвѣтствующее произведеніе другой части уравненія, равняется постоянной величинѣ. Слѣдуетъ теперь же отмѣтить, что эта постоянная оказывается постоянной только относительно разностей концентраціи. Отъ температуры же она, напротивъ того, все еще зависитъ.

Изъ этой формулы непосредственно вытекаютъ выяснившіеся въ предыдущемъ параграфѣ особые случаи. Для наглядности разсмотримъ простѣйшій случай, въ которомъ въ обѣихъ частяхъ оказывается только по одному веществу, слѣдовательно, реакцію, скажемъ,  $mA = nB$ ; тогда уравненіе равновѣсія говоритъ, что  $a^m/b^n = K$ . Если отъ опредѣленной причины, на примѣръ, отъ образованія газа или труднорастворимаго твердаго вещества кон-

центрація  $b$  становится незначительной, тогда для того, чтобы  $K$  оставалось постояннымъ,  $a$  также должно сдѣлаться соответственно малымъ. Значитъ, прежде, чѣмъ можетъ наступить равновѣсіе, соответственной много  $A$  должно превратиться въ  $B$ , или реакція оказывается приближительно полной въ направленіи, приводящемъ къ образованію  $B$ .

Сходные выводы получаются также и въ томъ случаѣ, если въ одной или въ обѣихъ частяхъ уравненія оказывается нѣсколько веществъ. Дѣло въ томъ, что если одинъ множитель произведенія становится очень малымъ, то такимъ же дѣлается и все произведеніе, такъ какъ вообще невозможно одновременно сдѣлать очень большимъ другой множитель; потому что для концентрацій веществъ поставлены благодаря ихъ конечному удѣльному объему конечные предѣлы, и поэтому, только въ очень узкихъ границахъ, нельзя компенсировать малую величину одного множителя путемъ увеличенія другого.

**Объясненіе отклоненій.** Существуетъ также и другой путь, приводящій науку къ допущенію химическихъ равновѣсій между противоположными реакціями. Это допущеніе помогаетъ особенно объясненію нѣкоторыхъ противорѣчій между общими законами, характеризующими впрочемъ свойства чистыхъ веществъ. Есть, напримѣръ, газы, которые, поскольку ведутъ себя гилотропно въ значительной области давленій и температуръ, постольку, слѣдовательно, оказываются чистыми веществами, но которые, съ другой стороны, совсѣмъ не подчиняются газовымъ законамъ. Они не имѣютъ нормальнаго коэффициента расширенія, не обнаруживаютъ обратной пропорціональности объема и давленія, наконецъ, не слѣдуютъ закону объемовъ Гей-Люссака. Устраненіе такихъ противорѣчій и подведеніе этихъ веществъ подъ общіе законы достигается при помощи того допущенія, что подобные газы представляютъ собой взаимные растворы двухъ или нѣсколькихъ веществъ, которые въ силу какой либо химической реакціи попеременно могутъ превращаться другъ въ друга. Разумѣется, растворы газовъ ведутъ себя, поскольку это касается газоваго уравненія, совершенно такъ же, какъ чистые газы, и поэтому указанное допущеніе не могло бы объяснить отклоненій. Но, если сюда прибавить еще одно допущеніе, по которому отношеніе составныхъ частей раствора измѣняется въ зависимости отъ давленія и температуры, то оказывается все таки возможнымъ объяснить названныя аномаліи, особенно если реакція сопровождается измѣненіемъ объема. Положимъ, напримѣръ, у насъ есть реакція вида  $A_2 = 2A$ , гдѣ  $A$  можетъ быть элементомъ или соединеніемъ,

тогда, если отношение объёмов составных частей изменяется от давления и температуры, то взаимный раствор двух этих веществ  $A$  и  $A_2$  велъ бы себя такъ, какъ это описано. Если, напримеръ, при уменьшеніи давления вещество  $A_2$  переходитъ въ вещество  $A$ , то, — съ одной стороны при очень маломъ давленіи, а съ другой — при очень большомъ давленіи — газъ велъ бы себя нормально, такъ какъ въ первомъ случаѣ онъ состоитъ изъ  $A$ , во второмъ изъ  $A_2$  безъ замѣтной примѣси другого вещества. Значительныя измѣненія температуры должны были бы оказывать точно такое же вліяніе въ томъ случаѣ, если ея дѣйствіе измѣняетъ равновѣсіе. Фактически приходится наблюдать именно эти самыя особенности. Самое же существенное то, что всѣ эти ненормальные газы при высокихъ температурахъ и низкихъ давленіяхъ переходятъ въ нормальное газовое состояніе, когда они одновременно подчиняются объёмному закону Гей-Люссака.

Впрочемъ, значеніе высказаннаго пониманія простирается еще дальше. Если, согласно изложенному на стр. 274, приложить законъ дѣйствующихъ массъ къ допущеннымъ химическимъ равновѣсіямъ въ ихъ зависимости отъ давленія, т. е. отъ концентрации, то возможно количественно выразить не только конечныя состоянія, но и всѣ промежуточныя состоянія этихъ системъ. Мы рассматриваемъ одинъ моль вещества  $A_2$ , допуская, что нѣкоторая доля его  $x$  превратилась въ  $A$ . Тогда состояніе газового раствора опредѣляется тѣмъ, что его величина  $r$  представляетъ собой сумму соответствующихъ парціальныхъ значеній составныхъ частей  $A$  и  $A_2$ . Последняго оказывается  $1-x$  молей, перваго  $2x$  молей. Слѣдовательно, получимъ  $r = (1-x)R + 2xR = (1+x)R$ , и вмѣстѣ съ тѣмъ для раствора получается уравненіе  $pv = (1+x)RT$ . При  $x=0$  оно переходитъ въ  $pv = RT$ , при  $x=1$  будетъ  $pv = 2RT$ , что отвѣчаетъ вышеуказаннымъ предѣльнымъ случаямъ. Измѣривши  $p$ ,  $v$  и  $T$  для нѣкотораго количества газа, отвѣчающаго одному молю  $A_2$ , можно опредѣлить  $x$  для всякаго даннаго состоянія, потому что изъ  $r = (1+x)R$  выходитъ  $x = \frac{r-R}{R}$ ; такъ какъ  $r$  измѣрено, и  $R$  имѣетъ постоянную величину (стр. 244), то тѣмъ самымъ извѣстно и  $x$ .

Если мы примѣнимъ законъ массъ къ этому случаю, то изъ уравненія реакціи  $A_2 = 2A$  слѣдуетъ уравненіе равновѣсія  $a_2/a^2 = K$ . Но концентраціи  $a$  и  $a_2$  пропорціональны соответствующимъ количествамъ  $2x$  и  $1-x$ , такъ какъ оба газа составляютъ одинъ растворъ и поэтому занимаютъ одинаковую протяженностъ. Слѣдовательно,  $(1-x)^2/2x = K$  должно быть равно нѣкоторой постоянной,

или концентрація вещества  $A$  при измѣненіяхъ давленія должна измѣняться въ обратномъ квадратѣ къ концентраціи  $A_2$ , если только законъ дѣйствующихъ массъ справедливъ. Въ дѣйствительности опыты показали такое соотвѣтствіе.

**Измѣреніе состояній равновѣсія.** Является еще общій вопросъ о томъ, какіе факты приводятъ къ допущенію химическихъ состояній равновѣсія въ какой нибудь жидкой фазѣ. Возьмемъ общій случай, когда два или нѣсколько данныхъ веществъ не только образуютъ растворъ другъ съ другомъ, но благодаря химическому взаимодействию даютъ новыя вещества, образующія растворъ другъ съ другомъ и съ непревращеннымъ остаткомъ: какія же явленія дѣлаютъ необходимымъ допущеніе, по которому такое взаимодействие и образованіе новыхъ веществъ имѣло мѣсто? Вѣдь мы вообще убѣдились, что если не выделяется никакой новой фазы, то при жидкостяхъ случай простого растворенія по существу не можетъ быть отличенъ отъ химического процесса. Но если бы мы предприняли раздѣленіе путемъ расчлененія на фазы, напримѣръ, съ помощью дистиляціи, то получился бы слѣдующій результатъ. Наиболѣе летучее вещество стало бы удаляться прежде всего. Но затѣмъ химическое равновѣсіе стало бы перемицаться въ направленіи, приводящемъ къ образованію именно этого вещества; эти новыя количества также точно перегоняются, и въ концѣ концовъ получаютъ его не только въ количествѣ, въ какомъ оно оказывалось первоначально, но столько, сколько вообще его можетъ образоваться изъ наличныхъ веществъ. Въ остаткѣ находятся другія составныя части. Такимъ прежде всего отгоняющимся веществомъ можетъ быть или одно изъ первоначальныхъ или продуктъ взаимодействия; въ первомъ случаѣ пришлось бы заключить, что никакого химического процесса не происходило, во второмъ, что онъ привелъ къ полному превращенію; ни въ томъ, ни въ другомъ случаѣ не было бы основанія для заключенія о равновѣсіи, въ которомъ участвуютъ всѣ возможные вещества.

Дѣйствительно, такъ обстоитъ дѣло во многихъ случаяхъ, когда допущеніе химического равновѣсія при наличности всѣхъ возможныхъ веществъ основывается преимущественно на косвенныхъ умозаключеніяхъ. Такой случай наступаетъ особенно тогда, когда скорость, съ которой вной разъ устанавливается равновѣсіе соотвѣтственно имѣющимся концентраціямъ, оказывается очень большой сравнительно со скоростью, съ которой производятся операціи раздѣленія. Тогда все время въ теченіе этихъ операцій существуетъ химическое равновѣсіе, иначе го-

воря, оно возстанавливается сейчас же по удаленіи той или другой составной части, и одна группа веществъ, находящихся на одной изъ двухъ сторонъ уравненія реакціи, никогда не можетъ быть изолирована.

Противоположный оборотъ принимаетъ дѣло, если отношенія скоростей дѣлаются предѣльными въ обратномъ направленіи. Если раздѣленіе можно производить посредствомъ образованія новыхъ фазъ, прежде чѣмъ установится въ силу измѣнившихся концентрацій новое равновѣсіе, то практически система ведетъ себя такъ, какъ будто взаимное превращеніе веществъ совсѣмъ не происходитъ, и съ помощью обычныхъ приемовъ раздѣленія получаютъ всѣ вещества, участвующія въ равновѣсіи, приблизительно въ тѣхъ же самыхъ отношеніяхъ, въ которыхъ они присутствовали. Слѣдовательно, здѣсь можно убѣдиться въ наличности химическаго процесса, или же въ томъ, что онъ имѣлъ мѣсто, а также можно опредѣлить отношенія, при которыхъ существуетъ равновѣсіе.

Идеальныя условія создаются лишь благодаря допущенію идеальныхъ катализаторовъ (стр. 268). Если мы представимъ себѣ систему сначала съ катализаторомъ, который обусловливаетъ достиженіе равновѣсія въ кратчайшій періодъ, а затѣмъ представимъ, что этотъ катализаторъ удаленъ, или еще лучше замѣненъ абсолютнымъ замедлителемъ, тогда можно производить раздѣленіе, какъ угодно медленно, такъ какъ по предположенію фиксированное состояніе больше не измѣняется.

Приблизительно такое состояніе можетъ быть достигнуто, когда приходится изслѣдовать какую нибудь газовую реакцію при высокихъ температурахъ. При высокихъ температурахъ обыкновенно (стр. 266) состояніе равновѣсія устанавливается очень быстро; если затѣмъ охладить газъ, по возможности мгновенно, пропуская его, напримѣръ, изъ сосуда, въ которомъ производится реакція, черезъ узкую охлажденную трубку, то состояніе фиксируется, потому что скорость реакціи при низкой температурѣ практически равняется нулю, и тогда можно установить природу присутствующихъ газовъ обычными аналитическими методами. Въ случаѣ жидкостей также можно иногда путемъ сильнаго охлажденія фиксировать некоторое состояніе или устранить болѣе сложные случаи.

**Вліяетъ ли катализаторъ на равновѣсіе?** Описанный сейчасъ приемъ вѣренъ при предположеніи, что прибавленіе катализатора не перемѣщаетъ химическаго равновѣсія. При очень большомъ вліяніи, которое катализаторъ имѣетъ на скорость реакціи, и при



томъ фактъ, что равновѣсіе опредѣляется отношеніемъ скоростей противоположныхъ реакцій, можно было бы думать обратное, т. е., что катализаторъ оказываетъ значительное вліяніе и на равновѣсіе. Но на самомъ дѣлѣ сдѣланное предположеніе правильно, а именно, катализаторъ можетъ вліять на скорость, но не на равновѣсіе.

Это выходитъ на основаніи общаго соображенія, по которому перемѣщеніе химическаго равновѣсія не можетъ происходить безъ соответствующей затраты работы, потому что химическое равновѣсіе является такимъ состояніемъ, при которомъ система уже цѣликомъ отдала всю свою работу, которую она способна отдавать во вѣншую среду. Дѣло въ томъ, что, если бы она еще имѣла въ распоряженіи такую работу, то она могла бы самопроизвольно испытывать соответствующее измѣненіе, т. е. она была бы именно не въ равновѣсіи. Обратнo, чтобы выйти изъ такого состоянія, она нуждается въ доставленіи работы извнѣ. Но черезъ прибавленіе катализатора не производится никакой такой работы, потому что, согласно опредѣленію, катализаторъ въ концѣ реакціи оказывается въ такомъ же состояніи, какъ и въ началѣ, слѣдовательно, онъ не можетъ дать никакой работы. Значитъ, перемѣщеніе равновѣсія благодаря катализатору невозможно безъ нарушенія второго закона, чего не происходитъ, какъ показываетъ опытъ.

На основаніи двухъ фактовъ, зависимости скорости реакціи и независимости равновѣсія, выходитъ, что, если катализаторъ вліяетъ на какую нибудь реакцію, то онъ долженъ вліять и на противоположную въ одинаковомъ смыслѣ и въ одинаковой степени. Слѣдовательно, если онъ ускоряетъ прямой процессъ, то онъ долженъ въ одинаковомъ отношеніи ускорять и обратный процессъ. Только тогда, какъ извѣстно, отношеніе двухъ скоростей остается неизмѣннымъ и равновѣсіе не перемѣщается. Во всякомъ другомъ случаѣ подвергалось бы вліянію и равновѣсіе.

Опытъ подтвердилъ это теоретическое заключеніе.

**Индукція и дедукція.** Изложенныя въ послѣднихъ параграфахъ закономѣрности имѣютъ особенный характеръ: сперва онѣ были выведены изъ другихъ законовъ, а затѣмъ провѣрены на опытѣ, тогда какъ сами другіе законы въ большинствѣ были открыты непосредственно, какъ обобщенія соответствующихъ опытныхъ данныхъ. Такой методъ изъ однихъ законовъ выводитъ другіе называется *дедукціей* въ противоположность *индукціи*, которая обозначаетъ непосредственный опытъ. По надежности выводовъ дедуктивные законы ниже индуктивныхъ, такъ какъ кромѣ платкости

законовъ, лежащихъ въ ихъ основѣ, они заключаютъ въ себѣ еще возможность ошибки отъ неправильнаго или несовершеннаго вывода. Поэтому такъ же, какъ и законы, добытые индукціей, т. е. обобщеніемъ на основаніи конечнаго числа наблюдений и измѣреній, они должны быть подтверждены провѣркой на опытахъ раньше, чѣмъ возможно принять ихъ въ научный кодексъ.

Представляетъ законный интересъ отвѣтить на вопросъ, какимъ же образомъ изъ даннаго закона можно вывести какойнибудь другой, отличный отъ перваго. Вѣдь законъ все таки можетъ быть распространень только на тѣ случаи, къ которымъ онъ приложимъ, совершенно независимо отъ вопроса о его вѣрности или точности. Отвѣтъ дается въ томъ смыслѣ, что такого рода выведенные законы представляютъ не что иное, какъ *особенные случаи* тѣхъ законовъ, изъ которыхъ они были выведены. Когда ставится вопросъ, какъ при господствѣ такого общаго закона будутъ относиться опредѣленный случай или группа случаевъ, для которыхъ имѣютъ силу нѣкоторыя иныя предположенія, тогда приходятъ къ опредѣленнымъ выводамъ, иногда имѣющимъ видъ полной новизны содержанія. Это зависитъ, естественно, отъ того, что при установленіи и обсужденіи общаго закона никогда нельзя сразу представить себѣ всѣ отдѣльные случаи, которые укладываются въ рамки закона. По мѣрѣ того, какъ мы научаемся прилагать интересующій насъ общій законъ къ каждому отдѣльному случаю, въ которомъ онъ дѣйствителенъ, мы въ концѣ концовъ настолько полагаемся на его значеніе, что приложение закона и къ новымъ, до того не выясненнымъ, случаямъ происходитъ безъ затрудненія, даже безсознательно. Тогда приложимость закона предполагается до такой степени „сама собой понятной“, что наше вниманіе сосредоточивается только на его *нарушеніи*, но не на его *примѣненіи*.

Напримѣръ, въ настоящее время на такой точкѣ зрѣнія стоитъ большинство естествоиспытателей по отношенію къ механическимъ законамъ, и въ особенности относительно закона сохранения энергіи. Не въ такой степени мы увѣрены въ общемъ относительно разнообразныхъ приложений *второго* закона, какъ это видно изъ того, что въ литературѣ мы находимъ еще и теперь выраженіе такихъ взглядовъ, правильность которыхъ была бы равносильна нарушенію второго закона. Съ другой стороны, разносторонняя работа съ приложеніемъ этого закона въ опредѣленныхъ областяхъ, напримѣръ, въ общей химіи, уже теперь для различныхъ изслѣдователей имѣла слѣдствіемъ настолько укоренившуюся истиннѣйшую привычку, что для нихъ въ каждомъ

определенномъ случаѣ, затрогивался ли онъ уже прежними изслѣдователями или нѣтъ, заключеніе, которое приходится вывести, напрашивается самопроизвольно.

Изъ исторіи возникновенія законовъ, найденныхъ путемъ дедукціи, выходитъ, что они охватываютъ такія области, *въ которыхъ находятъ приложение одновременно два или нѣсколько законовъ*. Такъ, на примѣръ, законъ Бойля, какъ и законъ Гей-Люссака были открыты, независимо другъ отъ друга путемъ индукціи; тогда какъ общій законъ газовъ,  $PV = RT$ , никогда въ этомъ видѣ эмпирически не представлялся, но выработали его путемъ соединенія двухъ названныхъ законовъ, а затѣмъ провѣрили на опытѣ. Въ этомъ случаѣ области, покрываемыя отдѣльными законами, оказываются равновеликими, потому что законъ Бойля приложимъ для всѣхъ температуръ, а законъ Гей-Люссака — для всѣхъ давленій, въ предѣлахъ которыхъ существуетъ приблизительно совершенное газовое состояніе. Поэтому и сфера приложенія объединеннаго закона имѣетъ точно такіе же размѣры. Но въ большинствѣ случаевъ области законовъ, объединяемыхъ въ цѣляхъ дедукціи, покрываютъ другъ друга только отчасти, тогда и сфера приложенія дедуктивнаго закона оказывается соответственно меньше. Такъ, смыслъ закона, по которому катализаторы не переищуютъ равновѣсія, ограничивается тѣмъ случаемъ, когда въ разсматриваемой системѣ возможно химическое равновѣсіе, и для реакціи имѣются катализаторы, между тѣмъ какъ дедукція этого положенія опирается на второй законъ, который съ одной стороны находитъ примѣненіе къ безчисленнымъ областямъ, не имѣющимъ ничего общаго ни съ химическими равновѣсіями, ни съ катализаторами.

Но если даже такіе дедуктивные законы имѣютъ болѣе узкую сферу приложенія, то все же въ каждомъ данномъ случаѣ они выражаютъ *больше*, чѣмъ каждый въ отдѣльности законъ, лежащій въ ихъ основѣ. Въдѣ области явленій, укладывающіяся въ ихъ рамкахъ, могутъ быть *въ тоже самое время* выражены и въ той формѣ, которая возможна на основѣ различныхъ использованныхъ законовъ, и потому соответствующее явленіе описывается или опредѣляется гораздо глубже, чѣмъ каждымъ отдѣльнымъ закономъ, какъ таковымъ. Каждый такой новый выводъ дедуктивнаго закона одновременно означаетъ также возможность провѣрять, применимы ли примѣнявшіеся общіе законы и въ этихъ отдѣльныхъ случаяхъ или нѣтъ.

Понятно, возможно также, что подобные особые законы, вытекающіе изъ факта одновременнаго существованія болѣе общихъ за-

коновъ, могутъ быть открыты не дедуктивно, но непосредственно опытнымъ путемъ. Дѣло въ томъ, что каждое отдѣльное явленіе, которое мы наблюдаемъ и измѣряемъ количественно, подчиняется неизвѣстному какому большому числу различныхъ законовъ, и отъ сопоставленія отдѣльныхъ явленій, для которыхъ мы высказываемъ общія законмѣрности, зависитъ, сколько общихъ закономъ при этомъ включается. Поэтому и граница между общими и частными законами оказывается до нѣкоторой степени неопредѣленной. Легко можетъ случиться, что какъ болѣе общіе законы, такъ и выводимый изъ нихъ болѣе узкій, открыты были экспериментально независимо другъ отъ друга, и что существующая между ними взаимная зависимость совершенно неизвѣстна, потому что никто не комбинировалъ общіе законы сознательно съ цѣлью вывести изъ нихъ соответствующій частный законъ. Но по общимъ причинамъ, съ другой стороны, дѣломъ науки является полное выясненіе всѣхъ такого рода соотношеній, поскольку важно установить, какіе общіе законы необходимы и достаточны для того, чтобы охватить всѣ имѣющіеся частные законы. Такія изслѣдованія предприняты въ наше время для математики и геометріи, причемъ обнаружилась ихъ трудность. Для физики такія работы еще только предстоитъ систематически начать, хотя отдѣльные изслѣдованія съ нѣкотораго времени уже имѣются въ этомъ направленіи. Для химіи настоящая книга представляетъ первый опытъ въ этомъ смыслѣ или, по крайней мѣрѣ, подготовительную работу къ нему.

---

## ДЕСЯТАЯ ГЛАВА.

### Изомерія.

**Связь между составомъ и свойствами.** На болѣе раннихъ стадіяхъ развитія химіи, примѣрно, до конца 18-го столѣтія можно было считать твердо установленнымъ такое положеніе, что тождество и различіе въ свойствахъ и въ составѣ связаны между собой вполне опредѣленнымъ образомъ и взаимно. Иными словами, каждый разъ, когда наблюдали вещества съ различными свойствами, можно было дѣлать заключеніе, что и при элементарномъ анализѣ они обнаружатъ неодинаковый составъ, поскольку это касается природы элементовъ, или же, по крайней мѣрѣ, количественныхъ отношеній.

Точно, также, обратно, можно было утверждать, что различіе состава непременно обуславливает различіе свойств. Свойства были извѣстны, какъ однозначныя функціи состава.

Существовало, правда, исключеніе, но именно по тому, что оно было общеизвѣстно, оно не ощущалось, какъ исключеніе. Это были различія формъ состоянія. Вода, ледъ и парь представляютъ собой несомнѣнно вещества съ различными свойствами, а равно несомнѣнно вещества одинаковаго состава, потому что ихъ можно было превращать другъ въ друга безъ остатка. Путемъ допущенія, что конечныя частички этихъ различныхъ формъ одинаковы между собой, и что онѣ лишь неодинаковымъ образомъ располагаются относительно другъ друга, дѣлались попытки гипотетически обойти это исключеніе. Въ свое время указанное допущеніе получило свое выраженіе въ терминѣ „агрегатное состояніе“ для обозначенія соответствующихъ различій. Такое допущеніе, понятнo, не является объясненіемъ въ научномъ смыслѣ, такъ какъ оно сводитъ объясняемый фактъ къ гипотетической причинѣ, которая въ свою очередь не можетъ быть провѣрена. Если бы было возможно (до сихъ поръ это оказывалось невыполнимымъ) изъ этого же самаго допущенія вывести другія заключенія, которыя въ свою очередь были бы согласны съ опытомъ, то оно, конечно, имѣло бы научную цѣнность, такъ какъ оно имѣло бы точно такое же назначеніе, какъ и всякій законъ природы, именно, систематизировать разнородные факты путемъ общаго способа разсмотрѣнія. Но пока будетъ такъ обстоять дѣло, во всякомъ отношеніи лучше отказаться отъ такого рода гипотезы *ad hoc*.

Если спросить, что является общимъ отличіемъ формъ состоянія „одного и того же“ вещества, то на это можно отвѣтить: различное въ нихъ *содержаніе энергии*, и притомъ, различіе всегда и безъ исключеній складывается въ такомъ смыслѣ, что газы содержатъ наибольшее количество энергіи, твердыя формы — наименьшее; средина занимаютъ жидкія формы. Следовательно, формально можно разрѣшить этотъ случай, рассматривая энергію, какъ нѣкоторый химическій элементъ, отличающійся отъ всѣхъ другихъ элементовъ тѣмъ, что онъ не имѣетъ вѣса. Что касается приложимости стехіометрическихъ законовъ, то можно было бы, если угодно, и здѣсь различать нѣчто въ родѣ растворовъ и чистыхъ веществъ. Съ одной стороны, различные виды энергіи, теплота, объемная энергія и т. д., могутъ соединяться въ какихъ угодно, непрерывно измѣняющихся отношеніяхъ съ даннымъ количествомъ вещества, такъ какъ температуру, дав-

леніе и вообще напряженія различныхъ энергій можно измѣнять у веществъ произвольно и непрерывно. Но, съ другой стороны, существуютъ опредѣленные отношенія, которыя подобны стехиометрическимъ, поскольку это относится къ величинамъ емкости различныхъ энергій (стр. 237).

Что касается энергетическихъ различій между различными формами состоянія, то слѣдуетъ предложить еще вопросъ, нельзя ли посредствомъ перехода за предѣлы равновѣсія получить вещества съ одинаковымъ содержаніемъ энергій и различными свойствами. Напримѣръ, можно было бы представить себѣ воду, настолько переохлажденной, чтобы черезъ потерю теплоты ея содержаніе энергій было доведено до величины, равной соответствующей величинѣ у льда. Однако, оказывается, что это невозможно, по крайней мѣрѣ, въ простѣйшихъ случаяхъ. Не удастся переохладить воду дальше приблизительно  $-25^{\circ}$ ; ниже этой температуры наступаетъ затвердваніе. Съ другой стороны, вода при затвердваніи теряетъ столько теплоты, что она можетъ охлаждаться до  $-80^{\circ}$ . Значитъ, въ доступной области переохлажденія не существуетъ воды, которая заключала бы въ себѣ меньше энергій, чѣмъ ледъ даже при  $0^{\circ}$ , а при этой температурѣ ледъ имѣетъ наибольшее содержаніе энергій. Дѣло становится еще болѣе безнадежнымъ, если сравнить соответственные состоянія при одинаковой температурѣ. На каждый градусъ ниже нуля у воды нужно отнять почти вдвое больше теплоты, чѣмъ у льда; слѣдовательно, чтобы и вода и ледъ при одинаковой температурѣ имѣли одинаковое содержаніе энергій, пришлось бы продолжать охлажденіе (предполагается при этомъ, что величина удѣльныхъ теплотъ не зависятъ отъ температуры) приблизительно до  $-160^{\circ}$ .

У другихъ веществъ различіе удѣльныхъ теплотъ въ твердомъ и жидкомъ состояніи оказывается еще гораздо меньше, такъ что по этой причинѣ вычисленіе приводило бы къ еще гораздо болѣе отдаленнымъ охлажденіямъ. Съ другой стороны, конечно, теплота плавленія иногда бываетъ меньше. Между тѣмъ экспериментально и математически поставленный здѣсь вопросъ еще мало, почти совсѣмъ, не разрабатывался, и поэтому нельзя вообще утверждать, что совершенно невозможно получить два вещества, которыя при одинаковомъ составѣ и одинаковомъ содержаніи общей энергій все такъ имѣютъ различные свойства. Можетъ быть это было бы еще возможно въ такой формѣ, что при равенствѣ общей энергій составлена она изъ различныхъ частей парціальныхъ энергій такъ, что сумма ихъ одна и та же. Но и въ этомъ случаѣ различіе такихъ веществъ сводилось бы къ различіямъ содержанія

энергій, только въ такомъ случаѣ въ расчетъ принимались бы еще качественныя различія энергій, вмѣсто количественныхъ, или на ряду съ ними.

**Полиморфія.** Къ различіямъ формъ состоянія при одинаковомъ составѣ присоединяются различія въ свойствахъ при одинаковой формѣ состоянія. Такія различія впервые открыты у твердыхъ веществъ и получили названіе *полиморфіи*, такъ какъ они наиболѣе ясно выражались въ различіяхъ кристаллической формы. Затѣмъ прибавился еще такой случай, когда и *аморфныя* твердыя вещества обнаруживаютъ этотъ видъ разнообразія. Поэтому подъ полиморфіей въ настоящее время понимаютъ такой фактъ, что твердыя вещества при одинаковомъ составѣ могутъ быть или аморфными, или же могутъ имѣть различную кристаллическую форму. Въ такихъ случаяхъ обычно бываютъ неодинаковы и прочія свойства, какъ плотность, лучепреломленіе, цвѣтъ, упругость и т. д.

Выше охарактеризованное различіе въ *содержаніи энергій* всегда имѣетъ мѣсто и здѣсь. Каждый разъ выделяется или потребляется опредѣленное количество энергій, проявляющейся большей частью въ видѣ тепла, когда заставляютъ вещество переходить изъ одной такой твердой формы въ другую. Здѣсь опять повторяется и та своеобразность формъ состоянія, которая заключается въ томъ, что при данныхъ условіяхъ давленія и температуры вообще устойчивой оказывается только одна, тогда какъ всѣ другія являются неустойчивыми и осуществляются лишь при устраненіи устойчивой фазы черезъ „переходъ за предѣлы устойчивости“, и наконецъ, то обстоятельство, что существуютъ соподчиненные ряды температуры и давленія, при которыхъ могутъ существовать рядомъ другъ съ другомъ двѣ фазы, между тѣмъ какъ возможность системы изъ трехъ фазъ ограничена однимъ единственнымъ значеніемъ температуры и давленія; послѣднее является просто слѣдствіемъ закона фазъ.

Въ силу указаннаго обстоятельства, что различныя твердыя формы ведутъ себя вообще, совсѣмъ какъ формы состоянія, лучше всего прямо причислить ихъ къ формамъ состоянія. Вмѣсто обыкновеннаго представленія, по которому вещество можетъ являться только въ трехъ формахъ состоянія, придется приписать ему неопредѣленное число формъ состоянія, среди которыхъ обычно находится одна газообразная, одна жидкая, но нѣсколько твердыхъ.

Какъ при переходѣ устойчиваго при высокихъ температурахъ газообразнаго вещества въ жидкое состояніе, которое является устойчивымъ при пониженной температурѣ, такъ и при соответственномъ переходѣ жидкаго въ твердое переходъ совершается съ

выдѣленіемъ тепла, точно такъ же складываются отношенія и у различныхъ твердыхъ формъ. Всегда выдѣляется тепло при переходѣ, вызываемомъ паденіемъ температуры, и наоборотъ. Смыслъ этого выдѣленія и поступленія энергій всегда управляется закономъ противодѣйствія (стр. 77), по которому обнаруживается тотъ тепловой эффектъ, который противодѣйствуетъ производимому дѣйствию. Слѣдовательно, и въ случаяхъ полиморфнаго превращенія при повышеніи температуры наступаетъ поглощеніе тепла, а при пониженіи температуры—выдѣленіе тепла.

Такимъ образомъ, возникновеніе при повышеніи температуры формы состоянія съ бѣльшимъ содержаніемъ энергій является лишь особымъ случаемъ общаго закона, но какой либо общій законъ еще не можетъ быть приложенъ къ тому факту, что съ поглощеніемъ энергій при измѣненіи формъ состоянія связана возрастающая неопредѣленность свойствъ (жидкости не имѣютъ своего собственнаго вида, а газы, кромѣ того, — своего собственнаго объема). Поэтому вмѣсто такого общаго закона на нѣкоторое время выступила вышепозванная гипотеза „агрегатнаго состоянія“.

**Опредѣленіе устойчивости полиморфныхъ формъ.** Въ предѣлахъ области твердаго состоянія, на основаніи ранѣе изложеннаго, для каждой величины давленія и температуры существуетъ только одна форма, которая при этихъ условіяхъ является устойчивой. Только, если случайно на соответствующія величины приходится точка превращенія, тогда двѣ такія формы могутъ существовать рядомъ другъ съ другомъ въ какихъ угодно количественныхъ отношеніяхъ. Поэтому, слѣдовало бы ожидать, что въ иныхъ случаяхъ существуетъ только одна изъ возможныхъ полиморфныхъ формъ, наприимѣръ, при обыкновенной температурѣ, только устойчивая при этихъ условіяхъ. Опытъ показываетъ обратное; многія вещества существуютъ при однихъ и тѣхъ же условіяхъ въ различныхъ формахъ, и даже, если привести ихъ въ соприкосновеніе, чтобы разрѣшить во всякомъ случаѣ имѣющееся на лицо неустойчивое состояніе одной изъ нихъ, то онѣ могутъ иногда не оказывать вліянія другъ на друга болѣе или менѣе продолжительное время.

Это зависитъ отъ того, что скорость такихъ реакцій для многихъ твердыхъ веществъ крайне мала, и нерѣдко лежитъ ниже доступной наблюденію. Если даже смѣшать неустойчивую фазу съ устойчивой, то соприкосновеніе у твердыхъ веществъ въ силу ихъ особенности происходитъ лишь въ нѣкоторыхъ немногихъ пунктахъ и далеко не такъ совершенно, какъ соприкасаются жидкія и газообразныя фазы другъ съ другомъ и съ твер-



дыми фазами. Такимъ образомъ, въ этихъ случаяхъ очень затруднительно рѣшать непосредственнымъ наблюдениемъ, какая изъ формъ является устойчивой.

Въ такихъ случаяхъ умѣстно соображеніе, представленное (стр. 81) для ободныхъ переходовъ за предѣлы устойчивости формъ состоянія. Тамъ оказалось, что неустойчивая форма всегда имѣетъ болѣе значительную упругость пара, въ случаѣ если она можетъ быть переведена въ форму газа гилотропно. Правда, въ случаяхъ, которые здѣсь имѣются въ виду, только рѣдко возможно непосредственно измѣрить упругость пара. Но легко понять, что и для *растворимости* долженъ имѣть мѣсто одинаковый законъ, независимо отъ растворителя. Если представить себѣ, что каждая изъ твердыхъ формъ при одной и той же температурѣ помѣщается рядомъ съ одной каплей растворителя, то она будетъ растворять паръ пропорціонально его упругости, пока не наступитъ равновѣсіе. Растворъ рядомъ съ формой съ большей упругостью пара будетъ соответственно ей становиться болѣе концентрированнымъ. Такъ какъ далѣе, согласно положенію—то, что находится въ равновѣсіи въ одномъ какомъ нибудь отношеніи, должно быть въ равновѣсіи въ какомъ угодно отношеніи—растворы насыщенные относительно пара будутъ такими же и относительно твердой фазы, т. е. и при непосредственномъ соприкосновеніи, поэтому сейчасъ высказанное положеніе является необходимымъ слѣдствіемъ. Оно можетъ быть расширено еще въ такомъ смыслѣ, что отношеніе концентрацій обонхъ растворовъ должно быть одинаковымъ и равняться отношенію упругостей пара, по крайней мѣрѣ, въ томъ объемѣ, въ какомъ законъ поглощенія Генри сохраняетъ свое значеніе для рассматриваемыхъ веществъ. Отъ природы растворяющихъ жидкостей оно въ остальномъ совершенно независимо.

Черезъ это приобрѣтенъ весьма общій способъ для опредѣленія относительной устойчивости полиморфныхъ формъ какого нибудь вещества, даже въ тѣхъ случаяхъ, когда попытки превращенія въ силу медленности процесса не приводятъ къ цѣли.

**Изомерія.** Въ большинствѣ случаевъ различія полиморфныхъ формъ даннаго вещества исчезаютъ, разъ только оно переводится въ жидкое состояніе посредствомъ плавленія или растворенія, или въ парообразное—черезъ испареніе. Однако, такое отношеніе не является общимъ, и кромѣ того извѣстны вещества, которые при обыкновенныхъ условіяхъ находятся въ жидкомъ состояніи, и у которыхъ оказываются различія свойствъ, при тождествѣ элементарнаго состава, въ самой широкой степени. Главнымъ

образомъ, благодаря всестороннему изученію углеродистыхъ соединений, начавшемуся въ срединѣ прошлаго столѣтія, стало извѣстно очень большое число такихъ веществъ, и систематизація наблюдаемыхъ здѣсь явленій сыграла весьма важную роль въ исторіи развитія химическихъ теорій.

Вообще такія вещества, которыя при одинаковомъ составѣ имѣютъ различныя свойства и сохраняютъ это различіе и при измѣненіи формы состоянія, называются *изомерными*. Такимъ образомъ, въ то время, какъ полиморфныя вещества бываютъ только въ твердомъ состояніи, а различныя виды полиморфныхъ веществъ при переходѣ въ жидкое и газообразное состояніе образуютъ жидкости и газы съ совершенно тождественными свойствами, различіе изомеровъ остается при всѣхъ такихъ превращеніяхъ.

Сказанное, конечно, выражаетъ два самыхъ крайнихъ случая, которые возможны. Дѣло въ томъ, что есть также цѣлый рядъ изомерныхъ веществъ, которыя, хотя и ведутъ себя такъ, какъ сейчасъ описано, при среднихъ температурахъ и въ теченіе не очень долгаго времени, при болѣе же высокой температурѣ и спустя болѣе продолжительное время, напротивъ того, обнаруживаютъ взаимное превращеніе. Въ жидкомъ и газообразномъ состояніи оно приводитъ всегда къ нѣкоторой жидкости, соответствующей газу, съ опредѣленными свойствами, и тогда получаютъ одно и то же вещество, независимо отъ того, какое изъ изомерныхъ веществъ служило исходнымъ пунктомъ.

Если опять обратно привести это вещество въ его прежнія условія, при которыхъ взаимное превращеніе происходитъ настолько медленно, что практически можетъ считаться не существующимъ, то оно оказывается растворомъ двухъ или нѣсколькихъ различныхъ веществъ другъ въ другѣ, а растворъ можетъ быть раздѣленъ на его составныя части обыкновенными приемами (дистилляція, диффузія, кристаллизація и т. д.).

Не трудно понять, что дѣло идетъ объ одномъ изъ описанныхъ случаевъ (стр. 278) химическаго равновѣсія, въ которомъ можно произвольно перейти въ такія условія, при которыхъ реакція совершается въ конечное время, и оттуда въ такія условія, при которыхъ скорость реакціи становится практически равной нулю. По отношенію къ полиморфіи оказывается существенное отличіе, заключающееся въ томъ, что длительное состояніе при равновѣсіи здѣсь всегда характеризуется тѣмъ, что различныя возможные вещества всѣ находятся въ общихъ растворахъ, тогда какъ у полиморфныхъ формъ въ силу крайне ограниченной рас-

творимости твердыхъ веществъ всегда появляется только одна форма, вытѣсняя другую, за исключеніемъ одного случая въ точкѣ превращенія, гдѣ обѣ формы могутъ существовать на ряду другъ съ другомъ. Но здѣсь имѣется одно существенное отличіе; въ то время, какъ у полиморфныхъ въ точкѣ превращенія обѣ формы могутъ существовать рядомъ въ какомъ угодно отношеніи, равновѣсіе жидкихъ изомеровъ при всѣхъ условіяхъ возможно каждый разъ при одномъ опредѣленномъ отношеніи между концентраціями наличныхъ веществъ, и во всѣхъ случаяхъ, гдѣ этого нѣтъ, превращеніе совершается до тѣхъ поръ, пока не будетъ достигнуто необходимое отношеніе.

Тотъ фактъ, что указанныя изомерныя отношенія преобладающимъ образомъ наблюдаются у соединений углерода, объясняется тѣмъ, что углеродистыя соединенія, съ одной стороны, весьма многочисленны и разнообразны, а съ другой стороны, почти всѣ обладаютъ необыкновенно малыми скоростями реакцій. Благодаря этому мы можемъ наблюдать такія формы, которыя при иныхъ условіяхъ совсѣмъ не могли бы быть признаны за самостоятельныя вещества.

Вслѣдствіе такихъ отношеній изслѣдованіе направлено было на эти разнообразные вещества, легко изолируемыя благодаря незамѣтно малой скорости превращенія, но въ сущности неустойчивыя, какъ на самостоятельныя индивидуумы, а на ихъ взаимное превращеніе обращалось лишь очень немного вниманія. Такимъ образомъ, по общимъ основаніямъ напрашивается такое представленіе, что всѣ эти изомеры способны взаимно превращаться, при чемъ изъ cadaго отдѣльнаго вещества подъ вліяніемъ какого нибудь ускорителя въ концѣ концовъ долженъ былъ бы получаться растворъ всѣхъ возможныхъ изомеровъ; въ то же самое время такой взглядъ нельзя признать, какъ результатъ обширнаго опытнаго матеріала, но какъ дедуктивное заключеніе, которое еще нуждается въ провѣркѣ на опытѣ. Иными словами, имѣются достаточныя научныя основанія допустить, что и эти вещества ведутъ себя согласно общему закону химическаго равновѣсія; но дѣйствительныя состоянія равновѣсія у нихъ до сихъ поръ были изслѣдованы лишь въ крайне незначительной мѣрѣ, поэтому еще не доказано, что здѣсь не проявляются какія либо ныя причины, которыя вліяютъ на ожидаемое приложеніе названнаго закона.

**Метамерія и полимерія.** Два вещества съ одинаковымъ химическимъ составомъ могутъ быть различны еще въ томъ случаѣ, когда вѣсъ ихъ моля неодинаковъ. Благодаря тождеству состава

вѣса молей такихъ веществъ должны находиться въ рациональномъ отношеніи другъ къ другу. Пусть  $A_aB_bC_c\dots$  представляетъ собой простѣйшую химическую формулу, отвѣчающую составу вещества; тогда вѣсъ моля каждаго изомернаго вещества долженъ быть выраженъ какимъ нибудь кратнымъ, слѣдовательно  $m(A_aB_bC_c\dots)$ , гдѣ  $m$ —цѣлое число. Молярные вѣса двухъ такихъ веществъ должны находиться въ отношеніи  $m : m'$  другъ къ другу, т. е. въ нѣкоторомъ рациональномъ отношеніи. Иногда одно изъ этихъ чиселъ бываетъ единица, такъ что молярные вѣса другихъ изомерныхъ веществъ оказываются кратными отъ вѣса моля того простѣйшаго вещества. Благодаря этому отношенію такія вещества называются *полимерными*, и это названіе было распространено также на тѣ изомеры, у которыхъ молярные вѣса вообще неодинаковы, хотя значеніе слова не совсѣмъ подходитъ къ нимъ.

Въ противоположность этому изомеры съ одинаковымъ молярнымъ вѣсомъ называются также *метамерными* веществами. Однако, этотъ терминъ употребляется рѣдко, и обыкновенно примѣняютъ общее названіе изомеріи преимущественно къ случаямъ метамеріи и отъ нихъ отличаютъ полимерію.

Между полимерами существуютъ тѣ же самыя общія отношенія равновѣсія, какъ и между метамерами, такъ что въ этомъ отношеніи нельзя провести никакого различія.

Изомеры раздѣляютъ съ полиморфными твердыми веществами то общее свойство, что они имѣютъ *неодинаковое содержаніе энергии*. Слѣдовательно, при своихъ взаимныхъ превращеніяхъ они обнаруживаютъ тепловой эффектъ; и даже въ очень многихъ случаяхъ, гдѣ это взаимное превращеніе происходитъ настолько медленно, что не удается непосредственно измѣрить соответствующій тепловой эффектъ, существуютъ общіе методы для констатированія превращенія. Эти методы основаны на томъ, что переводятъ изомеры въ какое нибудь конечное состояніе, одинаковое для всѣхъ изомеровъ (напримѣръ, сполна сжигаютъ); разности въ тепловомъ эффектѣ, наблюдаемыя при такомъ переходѣ, равняются различіямъ въ содержаніи энергіи изслѣдуемыхъ изомеровъ. Дѣло въ томъ, что все различіе между даннымъ начальнымъ и конечнымъ состояніемъ каждой системы зависитъ только отъ этихъ состояній, но не отъ пути, которымъ приходятъ отъ одного состоянія къ другому. Это является непосредственнымъ слѣдствіемъ закона сохраненія энергіи, такъ какъ иначе оказалось бы возможнымъ производить или уничтожать какія угодно количества энергіи, если заставить процессъ совершаться какимъ нибудь пу-

темъ въ одномъ направленіи, а другимъ путемъ вернуться обратно. Переходъ изомеровъ въ общее конечное состояніе можно представить себѣ происходящимъ такимъ образомъ, что первое изъ изомерныхъ веществъ переведено прямо въ конечное состояніе, а второе вещество — сначала въ первое, а это затѣмъ въ конечное, и точно также третье и т. д. Тогда тепловые эффекты при переходѣ второго, третьяго изомеровъ въ конечное состояніе составятся изъ теплотъ превращенія этихъ веществъ въ первый изомеръ и изъ одинаковой во всѣхъ случаяхъ величины при переходѣ перваго изомера въ конечное состояніе. Разности этихъ суммъ равняются теплотамъ превращенія остальныхъ изомеровъ въ первый.

Это разсужденіе принимаетъ слѣдующее математическое выраженіе: тепловой эффектъ при переходѣ различныхъ изомеровъ въ конечное состояніе пусть будетъ  $E_1, E_2, E_3 \dots$ , превращеніе второго въ первое пусть даетъ теплоту превращенія  $u_2$ , для третьяго —  $u_3$  и т. д. Тогда  $E_2 = u_2 + E_1$ ;  $E_3 = u_3 + E_1$  и т. д., а  $E_2 - E_1 = u_2$ ;  $E_3 - E_1 = u_3$ , что и требовалось доказать.

Слѣдовательно, и изомерныя вещества, равно какъ и полиморфныя, могутъ быть охарактеризованы, какъ вещества съ одинаковымъ составомъ, но съ различнымъ содержаніемъ энергіи.

**Конституція.** Среди свойствъ, неодинаковыхъ у изомерныхъ веществъ, оказывается дажѣ ихъ способность давать новыя вещества при всевозможныхъ химическихъ воздѣйствіяхъ. Слѣдовательно, если дѣйствовать на изомерныя вещества одинаковыми реагентами при одинаковыхъ условіяхъ, то получаются неодинаковые продукты. Такимъ образомъ, вокругъ каждаго отдѣльнаго вещества какой нибудь изомерной группы (могутъ встрѣчаться и три и большее число различныхъ веществъ одинаковаго состава) располагается особое семейство производныхъ, характерныхъ для каждаго отдѣльнаго вещества.

Эти факты привели къ понятію о *конституціи*. Именно, можно признать, что одна комбинація элементовъ въ согласованномъ видѣ существуетъ въ различныхъ членахъ такихъ семействъ, тогда какъ другіе элементы удаляются благодаря производимымъ химическимъ измѣненіямъ или же замѣщаются другими элементами. Тѣ комбинаціи, которыя остаются постоянными, называютъ также *радикалами*, и стараются выразить совокупность реакцій вещества, допуская, что оно состоитъ или комбинируется изъ соответствующихъ радикаловъ. Если два соединенія составляются изъ двухъ различныхъ радикаловъ такимъ образомъ, что общая сумма соединительныхъ вѣсовъ отдѣльныхъ элементовъ съ той и

съ другой стороны одинакова, то получаются два вещества одинаковаго состава по отношенію къ элементамъ, но различнаго состава по отношенію къ радикаламъ, и въ этомъ заключается „объясненіе“ для факта изомеріи, т. е., того факта, что могутъ быть различныя свойства при одинаковомъ химическомъ составѣ.

Конечно, подобный пріемъ имѣетъ тотъ недостатокъ, что вмѣстѣ съ числомъ изучаемыхъ реакцій имѣющагося вещества, возрастаетъ и разнообразіе радикаловъ, которые приходится допускать въ томъ или другомъ соединеніи. Поэтому всѣ усилія направлены къ тому, чтобы такія формулированныя комбинаціи представить въ возможно общей формѣ, такъ чтобы это совмѣстно было съ поставленной конечной цѣлью. Въ результатѣ явилась такъ называемая *структурная теорія* (теорія строенія): дѣлается существенное различіе между элементами, которые принимаются непосредственно связанными между собой, и элементами, непосредственно несвязанными, т. е., если связь этихъ элементовъ осуществляется черезъ посредство другихъ элементовъ. Всѣ радикалы, которые могутъ быть образованы непосредственно связанными элементами, принимаются, какъ состоящіе въ связи (по крайней мѣрѣ потенциально), такъ что на самомъ дѣлѣ предудствительна очень многосторонняя возможность для вещества вступать въ реакціи. Однако, именно это возрастающее знаніе реакцій оказывается причиною того, что въ концѣ концовъ и это средство въ нѣкоторыхъ случаяхъ оказывается несостоятельнымъ, и потому какъ разъ для нѣкоторыхъ, особенно хорошо изслѣдованныхъ веществъ конституція, которую для нихъ слѣдуетъ принять, съ теченіемъ времени не только не упрочилась, но наоборотъ стала болѣе сомнительной.

Прежнему опредѣленію изомеровъ, какъ веществъ одинаковаго состава и различнаго содержанія энергіи, не противорѣчитъ опредѣленіе ихъ, какъ веществъ одинаковаго состава и различнаго строенія, потому что вполне естественно отнести различія въ содержаніи энергіи на счетъ соответствующихъ различій въ структурѣ. Дальше они расходятся постольку, поскольку энергетическое опредѣленіе является выведеннымъ чисто опытнымъ путемъ и потому не подлежащимъ сомнѣнію, тогда какъ относительно предполагаемыхъ химическихъ реакцій оно ничего не выражаетъ, и потому непримѣнимо для цѣлей болѣе узкой систематики. Это зависитъ отъ того, что энергія въ томъ смыслѣ, какой ей здѣсь придается, выражается простой числовой величиной, безотносительно къ дальнѣйшему разнообразію, а потому оно не годится для выраженія качественныхъ различій химическихъ реак-

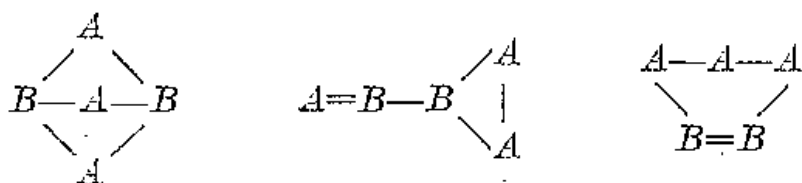
цій. Для послѣдней цѣли было создано понятіе о конституціи, и задачей науки будетъ дать ему болѣе ярко и болѣе точно опредѣляемое содержаніе безъ ущерба его многосторонности; что касается послѣдней, то по существу дѣла ее придется скорѣе того еще болѣе расширить.

**Валентность.** Понятіе о структурѣ получаетъ болѣе широкое содержаніе благодаря тому, что элементы могутъ соединяться между собой не только однимъ соединительнымъ вѣсомъ, но и въ очень разнообразныхъ отношеніяхъ, закономерное пониманіе которыхъ пока еще не вполне достигнуто, не смотря на то, что химическое изслѣдованіе болѣе чѣмъ полустолѣтіе было посвящено главнымъ образомъ этой задачѣ. Фактическій матеріалъ по этому вопросу можно систематизировать слѣдующимъ образомъ.

Если въ какомъ нибудь опредѣленномъ химическомъ соединеніи производятся такія превращенія, что одинъ элементъ замѣщается другимъ, тогда какъ въ остальномъ составѣ соединенія остается неизмѣннымъ, то такое замѣщеніе можетъ происходить различнымъ образомъ. Или элементы замѣщаются однимъ соединительнымъ вѣсомъ за одинъ соединительный вѣсъ, такъ, что число этихъ послѣднихъ остается неизмѣненнымъ, или же замѣщеніе происходитъ не въ отношеніи 1:1, а въ другихъ отношеніяхъ; скажемъ 1:2, 1:3, 2:3 и т. д. Во-первыхъ, выделяютъ группу элементовъ, *одинъ* соединительный вѣсъ которыхъ никогда не замѣщаетъ нѣсколько соединительныхъ вѣсовъ какого нибудь другого элемента, и называютъ ихъ *однозначными*. Наоборотъ, они имѣютъ такое свойство, что нѣсколько соединительныхъ вѣсовъ ихъ могутъ замѣщать одинъ соединительный вѣсъ нѣкоторыхъ другихъ элементовъ. По этому послѣднему числу опредѣляютъ остальные элементы, какъ многозначные, и при томъ величина значности опредѣляется числомъ соединительныхъ вѣсовъ однозначнаго элемента, которое потребно для замѣщенія одного ихъ соединительнаго вѣса. Поэтому бываютъ двух-, трех-, четырехзначные элементы и т. д. Высшая значность, которая до сихъ поръ принималась, есть восемь, однако пока что нѣтъ рѣшительно никакого основанія, въ случаѣ надобности идти еще дальше.

Химическія соединенія нормально составлены такъ, что значности содержащихся въ нихъ элементовъ могутъ быть соподчинены другъ другу такимъ образомъ, чтобы при этомъ оказывалась у дѣла каждая значность или валентность. Въ случаѣ двухъ однозначныхъ элементовъ это, понятно, можетъ достигаться только однимъ путемъ, а именно, одна единица значности или валентность одного приводится въ связь съ одной значностью другого или взаимно

„насыщается“. Равнымъ образомъ соединительный вѣсь одного двух- или многозначнаго элемента можетъ быть соединенъ однимъ лишь способомъ съ соответствующимъ числомъ соединительныхъ вѣсовъ какого нибудь однозначнаго элемента. Но въ случаѣ, если два соединительныхъ вѣса трехзначнаго элемента соединяются съ тремя соединительными вѣсами какого нибудь двухзначнаго элемента, при чемъ съ той и другой стороны требуется одинаковое число значностей, именно, шесть, можно найти уже три различныхъ комбинаціи, въ которыхъ элементы тремя различными способами связаны другъ съ другомъ. Чтобы представить это наглядно, мы воспользуемся общепотребительнымъ въ химіи приѣмомъ обозначать число валентностей соответствующимъ числомъ черточекъ, которые отходятъ отъ символа элемента. Пусть  $A$ —двухзначный элементъ, а  $B$ —трехзначный, тогда мы получаемъ слѣдующія схемы:



Что валентности использованы или насыщены, это вытекаетъ изъ того, что каждое  $A$  несетъ при себѣ двѣ черты, и каждое  $B$ —три черты, и ни одна черта не оканчивается свободно.

Сейчасъ же понятно, что въ такомъ схематическомъ представленіи содержится также теорія изомеріи, которая въ существенныхъ чертахъ согласуется съ вышеуказанной болѣе общей теоріей, такъ какъ и здѣсь дѣло сводится къ тому, какіе элементы стоятъ въ непосредственной связи и какіе въ посредствующей. На этихъ трехъ схемахъ указанныя связи каждый разъ различаются въ опредѣленномъ смыслѣ, и возникаетъ вопросъ, находятъ ли подходящее выраженіе въ такихъ различіяхъ схемъ валентности и структурныя различія химическихъ соединеній, какъ онѣ обнаруживаются въ различіи ихъ химическихъ реакцій.

Можно сказать, что, хотя такое представленіе въ общемъ и цѣломъ возможно, но что вмѣстѣ съ тѣмъ въ немъ является довольно много непрочнога и несовершеннаго. Поэтому при такихъ отношеніяхъ дѣло идетъ скорѣе о правилахъ, ограниченныхъ нерѣдкими исключеніями, чѣмъ о законахъ природы, которые по своей природѣ не допускаютъ исключеній.

Во-первыхъ, приходится отвѣтить на вопросъ, можетъ ли быть проведено понятіе о валентности настолько строго, чтобы каждому элементу можно было придать нѣкоторую постоянную ва-



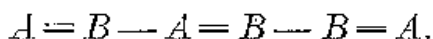
валентность, посредством которой могли бы быть выражены все встречающиеся соединения. Хотя для каждого элемента существует некоторое преобладающее или основное число значности, соответствующее которой составлено большинство его соединений, по почти все элементы способны также образовывать соединения с однозначными элементами в различных отношениях, что обнаруживает проявление различных чисел валентности. Для того, чтобы знать, с какой валентностью можно построить данное соединение, требуются дальнейшие данные. Эти данные вытекают во многих случаях из того факта, что свойства соединений зависят от проявления валентности, так что, измеряя эти свойства, можно определять класс валентности, к которому относится соединение. Различные свойства показывают в этом отношении большей частью одинаковую принадлежность, однако не исключаются и видимые противоречия. Эти противоречия можно считать признаком того, что научная или естественно-закономерная формулировка существующего фактического многообразия еще недостаточно выражается многообразием применяемой схемы (здесь схема валентности).

Затем, следует спросить, совпадают ли найденные экспериментально случаи изомерии по числу и конституции с теми, которые определяются указанными схемами. Заранее можно ожидать, что вообще число экспериментально установленных случаев изомерии меньше, чем число схематически возможных, так как нельзя допустить, что в настоящее время уже исчерпаны все экспериментально возможные случаи. Наоборот, время от времени открывались случаи, в которых экспериментальная изомерия оказывалась более многочисленной, нежели теоретически возможная. Тогда являлась необходимость включать в схему новое многообразие (как, например, различие пространственного расположения). В настоящее время, по видимому, и этот прием уже оказывается в отдельных случаях недостаточным.

Все поставленные вопросы играют свою главную роль при углеродистых соединениях, потому что у них число и разнообразие изомеров является несравненно самым большим. Для этой весьма обширной группы соединений, действительно, очень плодотворным средством оказалась так называемая *структурная теория*, т. е. систематика и теория изомеров, создавшаяся на основе понятия о валентности. При этом углероду вообще можно приписать постоянное число значности, — *четыре*. Больше пока не требовалось, напротив того, известны случаи, в

которыхъ числа два и три допускають болѣе удобное представленіе фактическихъ отношеній.

Особеннаго вниманія заслуживаетъ еще отношеніе между ученіемъ о валентности и понятіемъ о моляхъ. Не трудно понять, и это наглядно представлено въ нижеслѣдующихъ схематическихъ картинкахъ, что хотя валентности *одного* двухзначнаго элемента не насыщаются валентностями одного трехзначнаго элемента, но такая комбинація возможна въ случаѣ полимеровъ, какъ это представлено сейчасъ для удвоенной величины мольнаго вѣса:



Поэтому въ дальнѣйшемъ къ структурнымъ формуламъ было предъявлено опредѣленное требованіе въ такомъ именно смыслѣ, и согласились въ основу каждой структурной схемы класть формулу *моля*, и принимать, иначе говоря, требовать, чтобы соответствующее число соединительныхъ вѣсовъ элементовъ взаимно насыщалось своими значностями. Отсюда опредѣленіе вѣса моля приобрѣло рѣшающее значеніе для всѣхъ возрѣній, касающихся вопросовъ структурной химіи, т. е. изомеріи и конститудіи.

---

## ОДИНАДЦАТАЯ ГЛАВА.

### Іоны.

**Растворы солей и іоны.** Въ то время, какъ большинство веществъ, извѣстныхъ въ химіи, подчиняется вышесказанному закону, и такимъ образомъ для своего научнаго изложенія не требуетъ принципиально новыхъ допущеній, существуетъ одна большая и важная группа веществъ, у которыхъ обнаруживаются регулярныя противорѣчія, и притомъ здѣсь вопросъ касается не чистыхъ веществъ, но нѣкоторыхъ растворовъ. Это главнымъ образомъ водные растворы *солей*, которые дѣлають необходимымъ расширеніе общихъ понятій, такъ какъ у нихъ названныя противорѣчія выражены особенно рельефно и въ то же время могутъ быть разрѣшены самымъ удовлетворительнымъ образомъ.

Сначала обратимся къ опредѣленію понятія „соль“, какое дается экспериментально. Соль есть вещество, растворъ котораго относится къ электрическому току, какъ проводникъ второго класса. Это опредѣленіе не оставляетъ желать лучшаго въ смыслѣ простоты и опредѣленности, но зато страдаетъ однимъ недостаткомъ, поскольку оно основано на приложеніи одного вида

энергіи, электрической, которая, хотя имѣетъ разностороннюю связь съ химической, но несомнѣнно неодинакова съ ней. Химическое опредѣленіе таково: соль есть вещество, которое въ нерастворенномъ состояніи обладаетъ свойствомъ чистаго вещества, тогда какъ въ растворенномъ состояніи ведетъ себя такъ, какъ будто бы оно состояло изъ двухъ различныхъ веществъ. Сейчас предстоитъ подробно разобрать оба опредѣленія.

Для этого слѣдуетъ напомнить, что въ физикѣ подъ именемъ проводника второго класса понимаютъ такой, который въ мѣстахъ вхожденія и выходенія тока вызываетъ химическія реакціи, въ количественномъ отношеніи пропорціональнымъ проходящему электричеству. Другими словами, нельзя проводить электричскій токъ по такимъ проводникамъ безъ того, чтобы они при этомъ не разлагались; получается по существу удобное описаніе фактовъ, если принять, что электричскій токъ можетъ двигаться только одновременно съ нѣкоторыми составными частями раствора, съ такъ наз. *ионами*, при чемъ отрицательное электричество перемѣщается съ одной частью соли, положительное — съ другой. Первую называютъ *аниономъ* соли, вторую *катиономъ*; въ мѣстахъ выходенія и вхожденія тока или на электродахъ токъ оставляетъ проводникъ или *электролитъ*, и въ тоже самое время выделяются указанныя составныя части. Въ простѣйшемъ случаѣ, когда соль состоитъ изъ двухъ элементовъ, которые въ свободномъ состояніи не реагируютъ съ растворителемъ, т. е. не могутъ измѣняться подъ вліяніемъ его, оказывается, что эти элементы появляются на электродахъ, причемъ соответствующія количества электричества идутъ дальнѣе въ круговоротъ тока. Внутри электролита элементы еще были связаны или заряжены этими количествами электричества; въ этомъ состояніи они обладаютъ совершенно другими свойствами, нежели въ обыкновенномъ состояніи, т. е. послѣ удаленія количества электричества. Различіе обнаруживается, когда эти элементы отдають свои электрическіе заряды на электродахъ, гдѣ они затѣмъ появляются въ извѣстной обыкновенной формѣ; слѣдовательно, можно сдѣлать заключеніе, что они имѣютъ иное состояніе до тѣхъ поръ, пока (и именно поэтому) они еще обладаютъ электрическими зарядами. Въ то же самое время на электродахъ имѣютъ мѣсто тепловыя дѣйствія, и развиваются электродвижущія противодѣйствія, на преодоленіе которыхъ токомъ требуется энергія. Значитъ, съ переходомъ ионовъ соли въ обыкновенное состояніе связаны измѣненія энергіи. А мы называли *изомерными* такія вещества, которыя при одинаковомъ составѣ имѣютъ различныя свойства и различное со-

держаніе энергій; слѣдовательно, можно разсматривать, какъ изомерныя, также іоны и имѣющіе однаковый съ ними составъ элементы. Къ этому присоединяются электрическія разниція между іонами и обыкновенными или нейтральными веществами; такимъ образомъ, дѣло идетъ о нѣкоторой еще болѣе сложной формѣ изомеріи, нежели ранѣе разсмотрѣнная; эта форма изомеріи можетъ быть названа электрической или, пожалуй, лучше *электролитической изомеріей* для того, чтобы этимъ охарактеризовать ея существенную связь съ электрическими явленіями.

**Законъ Фарадея.** Такъ какъ въ твердомъ состояніи соли являются нейтральными, не заряженными электрически, веществами, то по извѣстому положенію ученія объ электричествѣ, въ силу котораго одновременно могутъ возникать только равныя количества противоположныхъ электричествъ, и количества электричества, связанныя съ обоими іонами соли въ растворѣ, должны быть одинаковыми и противоположными. Если сравнить тѣ количества различныхъ солей, въ которыхъ содержатся равныя количества одного и того же іона, то дальше слѣдуетъ, что количества электричества, связанныя съ эквивалентными количествами другихъ неоднаковыхъ іоновъ также должны быть равными. Это сравненіе можетъ быть проведено одинаковымъ образомъ какъ для катионовъ, такъ и для аніоновъ. Отсюда вытекаетъ, какъ совершенно общее положеніе, что эквивалентныя количества различныхъ іоновъ содержатъ равныя количества электричества. Аніоны же, съ одной стороны, и катионы, съ другой, эквивалентны другъ другу въ томъ случаѣ, если они могутъ связываться съ одинаковымъ количествомъ какого нибудь катиона, соответственно аніона; они заключаютъ въ себѣ заряды электричества, равныя по величинѣ и по знаку. Напротивъ того, катионъ эквивалентенъ какому нибудь аніону постольку, поскольку онъ можетъ образовать съ нимъ нейтральную соль; они заключаютъ въ себѣ какъ разъ одинаковыя количества электричества, по противоположныя по знаку. Такъ какъ, съ другой стороны, эти количества опредѣляются закономъ соединительныхъ вѣсовъ, то такимъ образомъ приходятъ къ заключенію, что одинаковыя количества электричества связываются каждый разъ съ однимъ соединительнымъ вѣсомъ различныхъ іоновъ или съ рациональными ихъ дробями, такъ какъ не всегда одинъ соединительный вѣсъ какого нибудь элемента образуетъ соль только съ однимъ соединительнымъ вѣсомъ другого элемента, но встрѣчаются иныя отношенія, какъ 1 : 2, 1 : 3, 2 : 3 и т. д.

Та особенная форма, въ которой проявляется этотъ законъ, дана выдѣленіемъ іоновъ во время электролиза. При этомъ однимъ

и тѣмъ же количествомъ электричества выдѣляются химически эквивалентныя количества самыхъ различныхъ іоновъ. Несмотря на одинаковое количество электричества, работа при этомъ оказывается весьма различною, потому что электрическая энергія равняется произведенію количества электричества на напряженіе; въ различіи послѣдняго сказывается различіе въ размѣрахъ работы, которая имѣетъ мѣсто при превращеніи іоновъ въ электрически индифферентныя неизомерныя вещества.

Законъ, по которому при прохожденіи одного и того же количества электричества черезъ какіе угодно растворы солей или, говоря общее, черезъ какіе угодно электролиты, выдѣляются химически эквивалентныя количества іоновъ или ихъ продуктовъ превращенія, по имени автора, открывшаго его, названъ закономъ Фарадея. Раньше этого Фарадей доказалъ еще, что количество выдѣляемыхъ веществъ пропорціонально проходящему количеству электричества, что, естественно, составляетъ необходимую предпосылку для возможности такого закона.

Данный сейчасъ выводъ закона Фарадея основывается на электрической нейтральности, которая, какъ показываетъ опытъ, сохраняется при всѣхъ взаимныхъ превращеніяхъ солей. Такъ какъ въ дальнѣйшемъ измѣренія на почвѣ закона Фарадея показали, что съ относительно небольшими количествами вещества связаны очень большія количества электричества въ іонахъ, то констатированіе того факта, что при взаимодействіи солей не появляется свободнаго электричества, представляетъ собой чрезвычайно изящное доказательство для всей количественной приложимости закона Фарадея.

**Химическое понятіе о іонахъ.** Выше (стр. 297) соли были опредѣлены, какъ вещества, которыя сами по себѣ относятся, какъ чистыя вещества, тогда какъ въ растворахъ обнаруживаютъ реакціи нѣсколькихъ составныхъ частей.

Если мы имѣемъ, напримѣръ, двѣ соли  $A_1B_1$  и  $A_1B_2$ , при чемъ составная часть  $A_1$  является одинаковою, а составныя части  $B_1$  и  $B_2$  различными, то на первый взглядъ обѣ соли сами по себѣ оказываются вообще различными веществами, изъ которыхъ каждое имѣетъ свои особенныя свойства. Но если эти соли растворены въ водѣ, то свойства растворовъ оказываются отчасти согласными, отчасти различными. А именно, при ближайшемъ изслѣдованіи обнаруживается, что свойства могутъ быть представлены, какъ суммы, одинъ членъ которыхъ зависитъ отъ слагаемаго  $A$ , тогда какъ другой членъ зависитъ отъ слагаемаго  $B$ . Напротивъ того, въ предѣльномъ случаѣ (при очень большомъ разжиженіи) ничто не зависитъ отъ того факта, что

названные двѣ составныя части были соединены въ первоначальной соли. Значитъ, оба раствора, которые были приготовлены изъ  $A_1B_1$  и  $A_1B_2$ , оказываются сходными, поскольку они оба заключаютъ въ себѣ составную часть  $A_1$ , но различными, поскольку это касается части  $B_1$  или  $B_2$ .

Эти различія и сходства обнаруживаются какъ въ физическихъ, такъ и въ химическихъ свойствахъ. Если, напримеръ, составная часть  $B_1$  имѣетъ опредѣленную окраску, то эту же самую окраску находятъ опять и у всѣхъ разведенныхъ растворовъ, содержащихъ составную часть  $B_1$ , совершенно независимо отъ того, какова составная часть  $A$ . И даже, если  $A$  въ свою очередь окрашено, то окраска соляныхъ растворовъ, образованныхъ изъ двухъ цвѣтныхъ компонентовъ, составляетъ сумму двухъ отдѣльныхъ окрашиваній, т. е. каждая изъ составныхъ частей производитъ свое собственное поглощеніе свѣта, независимо отъ тѣхъ дѣйствій, которыя производитъ другая составная часть.

Точно также то или другое химическое свойство, напримеръ, способность давать осадки съ нѣкоторыми другими веществами, обнаруживается совершенно одинаковымъ образомъ у всѣхъ растворовъ солей, которыя одинаково содержатъ одну составную часть  $A$  или  $B$ . Физиологическія, въ частности терапевтическія, дѣйствія солей такимъ же образомъ зависятъ отъ одной изъ ихъ составныхъ частей, и, если только въ соли находится одинъ терапевтически дѣятельный компонентъ, то другой можно выбирать произвольно, если только онъ самъ не обуславливаетъ какого нибудь собственного дѣйствія.

Такъ какъ эта особенность солей, состоящихъ изъ двухъ веществъ, одинаково обнаруживается и у солей, содержащихъ больше компонентовъ, то можно вывести то же самое заключеніе, какое мы сдѣлали для соотношенія между составомъ и электропроводностью: именно, эти независимыя дѣйствія у парныхъ солей принадлежатъ тому или другому изъ элементовъ, входящихъ въ составъ соли. Если дѣло идетъ о болѣе сложныхъ соединеніяхъ, то сравниваютъ ихъ съ такими солями парнаго состава, съ которыми у нихъ есть одна какая нибудь общая составная часть.

Такъ какъ всѣ іоны безъ исключенія могутъ соединяться между собой, давая соли, то всегда можно приготовить такія соли, у которыхъ извѣстенъ одинъ изъ іоновъ; отсюда сейчасъ же получается составъ другого іона, и тѣмъ самымъ вопросъ оказывается рѣшеннымъ для солей какого угодно сложнаго состава.

Слѣдуетъ еще спросить, приводятъ ли химическое и электрическое опредѣленіе солей къ согласнымъ выводамъ, если оно при-

мѣняется къ различнымъ веществамъ. Отвѣтъ получается утвердительный; вещества, обладающія электропроводностью, заключаютъ въ себѣ и независимо реагирующія составныя части и наоборотъ. Разумѣется, какъ и во всѣхъ подобныхъ случаяхъ, здѣсь также существуютъ переходы, когда проводимость становится весьма малой, и когда соответственно и независимая составная часть соли оказывается незначительной. Эти случаи требуютъ болѣе детального выясненія, нежели это здѣсь возможно представить, и здѣсь приходится только оговориться объ этомъ, чтобы предупредить опасность слишкомъ далеко идущей схематизаціи.

**Одно- и многозначные іоны.** Такъ какъ соли также подчиняются общимъ правиламъ валентности, то многозначные элементы могутъ соединяться въ соли съ соответствующимъ числомъ однозначныхъ или вообще менѣе значныхъ, а потому эти соли могутъ расщепляться на однозначные или многозначные іоны. Измѣренія на основѣ закона Фарадея показали, что съ однимъ соединительнымъ вѣсомъ какого нибудь однозначнаго іона связано 96540 абсолютныхъ единицъ количества электричества (кулоновъ). По закону эквивалентовъ, значить, съ каждымъ соединительнымъ вѣсомъ  $n$ -значнаго іона связано  $n \times 96540$  кулоновъ. Съ другой стороны,  $n$ -значные іоны характеризуются тѣмъ, что одинъ соединительный вѣсъ ихъ можетъ соединяться, образуя соль, съ  $n$  соединительными вѣсами какого нибудь однозначнаго іона.

Это опредѣленное соотношеніе между количествомъ электричества и соединительнымъ вѣсомъ вызываетъ для іоновъ одинъ новый видъ изомеріи. Онъ состоитъ въ томъ, что составъ и молярный вѣсъ (а также, насколько извѣстно, конституція) изомеровъ соответствуютъ другъ другу, между тѣмъ какъ количество электричества, связанное съ однимъ молекулярнымъ, можетъ быть различнымъ. Если обозначить для краткости число кулоновъ 96540 черезъ  $F$ , то эта изомерія можетъ быть выражена тѣмъ, что съ однимъ и тѣмъ же элементомъ (или комплексомъ элементовъ) связаны неодинаковыя количества  $F$ , выраженные цѣлымъ числомъ.

На ряду съ этимъ у іоновъ существуетъ также ранѣе описанная структурная изомерія, которая въ противоположность электрической изомеріи связана большей частью съ одинаковой значностью іона. Такіе структурноизомерныя іоны являются просто компонентами структурноизомерныхъ солей; понятно, изомерія можетъ имѣть мѣсто какъ у катионовъ, такъ и у анионовъ.

Какъ показываетъ опытъ, несравненно огромное большинство іоновъ оказываются однозначными и двухзначными. Трехзначные

іоны и іоны высшей значности встрѣчаются прогрессивно рѣже и чаще наблюдаются у соединеній болѣе сложнаго состава, нежели у простѣйшихъ. Для элементарныхъ іоновъ число *четыре* представляетъ предѣлъ, такъ какъ уже существованіе четырехзначныхъ іоновъ является сомнительнымъ.

**Вѣсь моля у солей.** Электропроводящіе растворы обнаруживаютъ поразительныя явленія при опредѣленіи мольнаго вѣса содержащихся въ нихъ солей по методамъ, изложеннымъ на стр. 247 и д. Во всѣхъ случаяхъ вѣсь моля оказывается слишкомъ малымъ. Если мы сначала рассмотримъ очень разведенные растворы (растворы съ болѣею концентраціей будутъ изслѣдованы позднѣе), то соли, состоящія изъ двухъ однозначныхъ іоновъ, обнаруживаютъ вдвое меньшую величину мольнаго вѣса, нежели можно ожидать на основаніи формулы соли. Если соль состоитъ изъ одного двухзначнаго іона и двухъ однозначныхъ, то наблюдается третья часть вѣса по формулѣ, и вообще нѣкоторая дробь, которая опредѣляется числомъ іоновъ, на которые соль можетъ распадаться.

Эти факты въ свою очередь требуютъ того же самаго толкованія, къ которому мы пришли на основаніи электрическихъ и химическихъ свойствъ растворовъ солей, именно, допущенія, что іоны существуютъ въ растворахъ на ряду другъ съ другомъ, какъ самостоятельныя вещества. Моля какой нибудь соли съ двумя однозначными іонами образуетъ два моля іоновъ и потому долженъ производить удвоенное осмотическое давленіе и т. д. Если вычислить мольный вѣсъ въ томъ предположеніи, что не произошло совсѣмъ расщепленія на іоны, то находятъ его, слѣдовательно, вдвое меньше. Вообще можно ожидать такой дроби отъ мольнаго вѣса соли, которая опредѣляется числомъ молей іоновъ, могущихъ возникать изъ соли, совершенно такъ, какъ показалъ опытъ.

Эти факты стоятъ въ полномъ согласіи съ ранѣе изложенными химическими и электрическими; исторически благодаря С. Арреніусу въ 1887 они дали главную основу для пониманія того, что соли въ своихъ электропроводящихъ растворахъ подвергаются электролитическому расщепленію или диссоціаціи.

**Приложеніе закона фазъ.** Такимъ образомъ, на основаніи сейчасъ изложенныхъ фактовъ и отношеній мы можемъ представлять себѣ растворъ соли, какъ тройной растворъ въ смыслѣ закона фазъ, если даже мы приготовили его изъ одной чистой соли и воды, т. е. изъ двухъ составныхъ частей. Но если изслѣдовать его относительно степеней измѣнчивости, то найдемъ, что онъ ведетъ себя, какъ парный растворъ. Онъ имѣетъ только три сте-



пенн измѣнчивости, если нѣтъ никакой другой фазы, кромѣ жидкости и соответственно меньше степеней, когда на ряду другъ съ другомъ существуетъ нѣсколько фазъ.

Если внести въ растворъ одновременно двѣ соли, то оказываются дальнѣйшія усложненія. Въ однихъ случаяхъ система ведетъ себя, какъ система съ тремя составными частями, въ другихъ, какъ съ четырьмя, но никогда не обнаруживаетъ свойствъ пятерной системы, какъ это должно было бы имѣть мѣсто, если бы каждая соль вносила въ растворъ двѣ независимыя составныя части.

Прежде всего можно констатировать, что явленіе трехъ и четырехъ компонентовъ зависитъ отъ того, содержатъ ли соли одинаковый іонъ или нѣтъ. Въ первомъ случаѣ обнаруживаются три компонента, во второмъ — четыре. Другими словами, дѣло обстоитъ такъ, какъ будто бы на ряду съ водой рѣшающее значеніе имѣетъ число различныхъ іоновъ, но находятъ одной свободой меньше, чѣмъ это вычисляется по числу іоновъ илюсь растворитель.

Это означаетъ, что одна изъ наличныхъ свободъ при этихъ обстоятельствахъ уже использована. Легко понять, что это происходитъ отъ того, что количества различныхъ іоновъ не являются независимыми другъ отъ друга. Напротивъ того, ихъ должно быть столько, чтобы общее количество аніоновъ было эквивалентно количеству катионовъ, такъ какъ иначе, если бы одинъ изъ іоновъ оказался въ избыткѣ, долженъ былъ бы обнаружиться очень большой электрической зарядъ. Слѣдовательно, электрическая нейтральность или, что равносильно, химическая эквивалентность, которая должна существовать между катионами и анионами, представляетъ собой уже использование одной изъ возможныхъ свободъ, и для остальныхъ измѣненій системы одна свобода измѣнчивости оказывается потерянной.

Съ этой точки зрѣнія возможно согласовать отношеніе растворовъ солей съ закономъ фазъ. Отсюда мы имѣемъ правило: нужно сосчитать всѣ различные виды іоновъ, какъ независимые компоненты, и изъ полученной суммы свободъ и фазъ вычесть единицу.

Послѣ этого находятъ свое объясненіе то обстоятельство, что растворъ отдѣльной соли ведетъ себя, какъ растворъ индивидуальнаго вещества. Дѣло въ томъ, что растворъ заключаетъ въ себѣ три независимыхъ компонента: растворитель и два вида іоновъ, значитъ, въ случаѣ одной фазы онъ долженъ былъ бы имѣть  $3 + 2 - 1 = 4$  свободы, тогда какъ въ дѣйствительности оказы-

вается только три, какъ это выходитъ и на основаніи предшествующаго правила. Такъ какъ дѣйствительное число свободъ согласуется съ тѣмъ, которое долженъ былъ бы давать растворъ одного индивидуальнаго вещества, то весьма пріемлемымъ оказывалось прежнее воззрѣніе, по которому въ соляхъ, даже если онѣ находятся въ растворѣ, признавали индивидуальныя вещества. Отступление, касающееся закона фазъ, обнаруживается только съ того момента, когда рѣчь заходитъ о растворахъ нѣсколькихъ солей. Наличие этого отличія является дальнѣйшимъ основаніемъ для признанія іоновъ за самостоятельные компоненты растворовъ солей.

**Электролитическая диссоціація.** Превращеніе какой нибудь соли въ ея іоны въ предѣлахъ раствора или ея электролитическая диссоціація, какъ химическая реакція, подходитъ подъ общіе законы реакцій; въ особенности, въ того факта, что при испареніи растворъ опять даетъ неизмѣненную соль, съ несомнѣнностью выходитъ, что при выдѣленіи соли процессъ іонизаціи идетъ въ обратную сторону. Это возбуждаетъ вопросъ о томъ, сполна ли идетъ распадъ въ растворѣ или нѣтъ, другими словами, существуетъ ли измѣримое равновѣсіе между неизмѣненной солью и ея іонами.

Отвѣтъ получаемъ утвердительный. Именно по тому, что имѣется на лицѣ вообще нѣкоторое конечное равновѣсіе, тѣ простыя соотношенія, которыя были высказаны на стр. 302, должны были ограничиваться очень разведенными растворами. При переходѣ солей въ ихъ іоны необходимымъ образомъ должно происходить благодаря увеличенію числа молей возрастаніе осмотического давленія, поэтому при искусственномъ измѣненіи послѣдняго путемъ разжиженія или путемъ концентрированія будутъ возникать такія реакціи, которыя противодѣйствуютъ производимому процессу. Поэтому при концентрированіи, когда осмотическое давленіе повышается вышнимъ факторомъ, будетъ происходить реакція, уменьшающая это давленіе; при испареніи будетъ наступать, наоборотъ, реакція, повышающая его. Первая состоитъ въ образованіи недиссоціированной соли, послѣдняя—въ усиленіи расщепленія. Поэтому концентрированіе раствора соли ведетъ, въ концѣ концовъ, къ выдѣленію соли въ твердой, недиссоціированной формѣ, тогда какъ разжиженіе, въ концѣ концовъ, приводитъ къ полному расщепленію на іоны. Между этими крайними предѣлами существуютъ равновѣсія, подчиняющіяся общему закону дѣйствующихъ массъ.

Въ простѣйшемъ случаѣ, когда два однозначныхъ іона обра-

зуютъ соль, мы имѣемъ слѣдующее выраженіе; пусть  $K$  обозначаетъ собой катионъ и  $A$ —анионъ,  $S$ —соль, тогда имѣемъ уравненіе реакціи  $K + A = S$ . Если же  $k$ ,  $a$  и  $s$  означаютъ концентрации указанныхъ веществъ, то получаемъ уравненіе равновѣсія  $a \cdot k/s = C$ . Если отнести уравненіе къ одному молю соли и назвать  $x$  ту часть соли, которая распалась на іоны, то  $1-x$  будетъ, выражать недиссоціированную часть; пусть объемъ будетъ  $v$ ; тогда концентрации выражаются  $a = x/v$ ,  $k = x/v$  и  $s = (1-x)/v$ . Если подставить эти выраженія въ уравненіе равновѣсія, то получится  $x^2/(1-x) v = C$ .

Это уравненіе, предложенное В. Оствальдомъ (1888) съ качественной стороны, дѣйствительно, выражаетъ все отношеніе электролитовъ. Въ областяхъ малой и средней диссоціаціи оно очень точно выражаетъ и количественную сторону явленія; въ предѣльномъ случаѣ значительной диссоціаціи имѣются отчасти отклоненія, не вполне еще разъясненныя. Если  $v$  очень велико, т.-е. при безпредѣльномъ разжиженіи, то  $x$  должно приближаться, возрастая, къ единицѣ, а  $1-x$  къ нулю, т.-е. расщепленіе становится полнымъ. Въ остальномъ константа  $C$  имѣетъ опредѣленныя индивидуальныя значенія для различныхъ электролитовъ или солей и обнаруживаетъ разностороннюю связь съ составомъ и конституціей.

И въ томъ случаѣ, когда въ растворѣ присутствуетъ большее число различныхъ іоновъ, законъ дѣйствующихъ массъ сохраняетъ свою силу, и съ помощью его можно представить много разнообразныхъ явленій, связанныхъ съ іонами. Впрочемъ, въ виду того, что при этомъ не обнаруживается ничего принципиально новаго, приведенный простѣйшій примѣръ можно считать достаточнымъ для пониманія указанныхъ отношеній.

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ.

### А.

Абсолютный вѣсъ 10.  
Абсолютная температура 41.  
Абсолютная точка нуля 41.  
Агрегатное состояніе 283.  
Аллотропія 82.  
Аллотропныя формы:  
— упругость пара 86.  
— растворимость 147.  
Аморфныя тѣла 27.  
Анализъ 157.  
Аналитическіе процессы 154, 209.  
Аналитическая химія 221.  
Аніонъ 297.  
Аномальные газы 275.  
Атмосфера 16, 39.  
Атомный вѣсъ 244.

### Б.

Бертло 264.  
Бертолле К. Л. 273.  
Берцелиусъ 244.  
Бойль, законъ 39.  
Букзенъ 112.

### В.

Вааге 264.  
Валентность 293.  
Вантъ-Гофъ 250.  
Величина, числовая газов. уравн.  
243.  
Величины 16.  
Венцель 263.  
Вещества 4, 5.  
— виды 44.  
— неразложенныя 154.  
— опредѣленіе 99.

— чистыя 57, 99.  
— предѣлы растворовъ 99.  
Вильгельми 263.  
Вода, плотность 35.  
— расширение 34.  
— теплота испаренія 64.  
— упругость пара 61.  
Вѣсъ 7, 10.  
— абсолютный 10.  
— единица 10.  
— относительный 10.  
— сохраненіе 12.  
— удѣльный 15.  
Вѣсовые количества 10.  
Вязкость 32.

### Г.

Газообразные растворы 89.  
— изъ жидкихъ веществъ 100.  
— раздѣленіе 95.  
— — последовательное 96.  
— сжиженіе 122.  
— съ жидкостью 100.  
Газообразныя тѣла 25.  
Газъ, равновѣсіе жид.-газъ 56.  
— разложеніе 212.  
Газы 38.  
— аномальные 275.  
— выдѣленіе изъ растворовъ 217.  
— законы 91.  
— константы у растворовъ 92.  
— плотность 92.  
— растворы 50, 89.  
— растворы въ жидкостяхъ 110.  
— растворы двухъ газовъ 164.

- растворы изъ одного газа и одной жидкости 169.
- растворы изъ одного газа и твердаго вещества 169.
- уравненіе 43.
- уравненіе, числов. значеніе 243.
- химическое соединеніе двухъ газовъ 182.

Гаркюръ 264.  
 Гей-Люссакъ, законъ 40.  
 Генри 112.  
 Гилотропія 151.  
 Гилотропное превращеніе 151.  
 Гомогенныя тѣла 5.  
 Граммъ 11.  
 Гульдбергъ 264.

## Д.

Давленіе 16.  
 — вліяніе на равновѣсіе 102.  
 — вліяніе на точку плавленія 72.  
 — измѣреніе 18.  
 — критическое 68.  
 — осмотическое 247.  
 — шкала 19.

Дальтонъ 93, 101, 244.

Двухфазныя поля 172.

Дедукція 279.

Дистилляція 123.

— дробная 124.

Дефлегматоръ 125.

Диссоціація, электролит. 304.

— электролит. равновѣсіе 305.

Диффузія 90, 265.

Дробная дистилляція 124.

Друзы кристалловъ 26.

## Е.

Единица вѣса 11.

— давленія 16.

— массы 13.

— протяженности 9.

— соединит. вѣса 244.

Емкость энергіи, факторъ 19.

— величина емкости химической энергіи 237.

## Ж.

Жидкіе кристаллы 38.

— растворы 49, 89, 108.

— растворы изъ твердыхъ веществъ 139.

— растворы изъ одной жидкости и одного твердаго тѣла 171.

Жидкія вещества, газообразныя растворы изъ нихъ 128.

— выдѣленія изъ растворовъ 218.

— тѣла 25.

Жидкости 31.

— кристаллическія 38.

— пары отчасти растворимыхъ жидк. 129.

— растворы газа въ жидк. 110.

— растворы изъ двухъ жидк. 166.

— растворы одного газа и одной жидкости 169.

— разслоеніе 213.

— химич. соединеніе двухъ жидкостей 186.

Жидкость, равновѣсіе жидк.-газъ 55.

— идеальная 32.

— твердое вещ., равнов. 74.

— жидкость, растворъ 112.

## З.

Законъ Бойля 39.

— вещества 72.

— Гей-Люссака 40.

— дѣйствующихъ массъ 274.

— интегральной реакціи 223.

— непрерывности 160.

— объемовъ газовъ 39.

— поглощенія 111.

— пониженія т. замерзанія 255.

— послѣдовательныхъ стадій 84.

— постоянныхъ отношеній 203, 222.

— природы 2, 3, 46, 226.

— протаводимости 77, 138.

- Законъ раціональныхъ кратныхъ 228.
- скоростей реакцій 263.
- сохраненіе вѣса 12.
- газъ 71, 105.

## И.

- Идеальныя жидкости 32.
- катализаторы 268.
- Измѣреніе 9.
- плотности и уд. объема 35.
- количества тепла 65.
- Изобарныя измѣненія 56.
- Изомерія 282, 287.
- іоновъ 298.
- электролитическая 301.
- электролитическая, теорія ея 295.
- Изотермическія измѣненія 56.
- изображенія фазъ 173.
- Индуктивное заключеніе 113.
- Индукція 279.
- Интегральная реакція 223.
- Интерполяция 161.
- Іоны 296.
- изомерія 298.
- понятіе химическ. 299.
- Испареніе 58.
- измѣненіе объема 67.
- область 122.
- теплота 64.
- теплота, воды 66.

## К.

- Калорія 66.
- Катализаторы 264, 267.
- идеальные 268.
- и равновѣсія 278.
- Катионъ 297.
- Килограммъ 11.
- Кипѣніе 59.
- точка 21, 161.
- точка, постоянная 60.
- Коллагативныя свойства 238, 247, 258.
- Коллоидальныя растворы 254.
- Конвекція 265.
- Конституція 291.
- Концентрація 112, 249.

- Концентрація, мольная 253, 261.
- Коэффициентъ расширенія 29.
- Кристаллическія жидкости 38.
- Кристаллы 25.
- жидкіе 38.
- расширеніе 30.
- Критическая линія 119.
- точка 67.
- точка растворовъ 117.
- Кубическій сантиметръ 9.

## Л.

- Лабильныя состоянія 74.
- Линейное расширеніе 29.
- Линія кипѣнія 173.
- Линія упругости пара при тройной точкѣ 81.
- Линія упругости плавленія 76.

## М.

- Магнетизмъ 7.
- Манометръ 19.
- Масса 7, 13.
- сохраненіе 13.
- Матерія 9, 12.
- Maximum и minimum линій растворовъ 115.
- Мемерія 289.
- Метастабильныя состоянія 74, 84.
- Метръ 9.
- Методы раздѣленія смѣсей 47.
- Механика 7.
- химическая 7.
- Механическія свойства 8.
- Миллимоль 245.
- Многозначные іоны 301.
- Многофазныя равновѣсія 273.
- Моль 240.
- величина, гипотетическая 259.
- вѣсъ 240.
- вѣсъ у солей 302.
- концентрація 261.
- опредѣленіе для растворимыхъ веществъ 257.
- понятіе для твердыхъ растворовъ 259.

## Н.

- Наблюденіе 3.

Напряженія 16, 18, 19.  
— факторъ 19.  
Насыщеніе 59, 101.  
— отношеніе 137.  
— равновѣсіе 103.  
— явленіе 136.  
Насыщенный паръ 60.  
Ненасыщенный паръ 60.  
Неограниченная растворимость 113.  
Неполная индукція 113.  
Непрерывныя явленія 260.  
— функціи 23.  
— функціи состава 94, 109.  
Неупругія тѣла 28.  
Неустойчивыя состоянія 74.  
— формы 85.  
Нуль, абсолютный 41.

## О.

Обратимость 58.  
— химич. процессовъ 156.  
Объемная энергія 16.  
Объемное расширеніе 29.  
Объемъ 10.  
— измѣненіе у тверд. тѣлъ 29.  
— измѣненіе при испареніи 63.  
— критическій 68.  
— удѣльный 14.  
Объемный анализъ 237.  
Ограниченная растворимость 113.  
Одинаковыя вещества 4.  
Однозначные іоны 301.  
Одноосные кристаллы 30.  
Однородныя тѣла 5.  
Однофазныя поля 172.  
Оптика 7.  
Осмотическое давленіе 247.  
— давленіе и упругость пара 253.  
Особенные растворы 126.  
Особенныя величины 134, 150.  
— смѣси 115.  
— точки 149.  
Относительный вѣсъ 11.  
Отношенія, законъ постоянныхъ 203, 221.  
Отрицательныя количества 106.

Отчасти растворимыя жидкости и ихъ пары 129.

## П.

Паръ, насыщенный 60.  
— ненасыщенный 60.  
Пары 58.  
Пары отчасти растворимыхъ жидкостей 129.  
— растворовъ 120.  
Парціальная плотность 112.  
Парціальное давленіе 93.  
Перегибъ, какъ признакъ химич. соединенія 206.  
Перегонка дробная 124.  
Переохлажденіе 77.  
Пересыщеніе 60, 74.  
Переходъ за предѣлы равновѣсія 73, 495.  
Плавленіе 75.  
— линія 172.  
— линія упругости 76.  
— точка 75.  
— точка, вліяніе давленія 75.  
— растворимость при т. пл. 144.  
Плотность 15.  
— воды 35.  
— измѣреніе 35.  
Поверхностное натяженіе 31.  
Поверхностная энергія 28, 31.  
— энергія, мольная 258.  
Поверхностный слой у твердыхъ тѣлъ 53.  
Полимерія 289.  
Полиморфія 285.  
Полиморфныя формы.  
— устойчивость 286.  
— растворимость 287.  
Полныя реакціи 233.  
Полупроницаемыя стѣнки 96, 249.  
Пониженіе т. замерзанія 255.  
Понятіе 2.  
Пористыя стѣнки 95.  
Порядокъ системы, первый 107.  
Потенціальныя количества 213.  
Правильные кристаллы 30.  
Превращеніе 153.  
— гилотропное 151.

- точка, упругость пара 86.
- температура 82.
- формъ состоянія 56.
- Предѣлъ упругости 28.
- Предѣльные растворы 131.
- Произвольныя свойства 3.
- Протяженность 8, 9, 15.
  - воды 55.
  - единица 9.
  - измѣреніе 10.
- Пѣны 55.
- Планъ де.Сантъ-Жилль 264.

## Р.

- Работа 6.
- Равновѣсіе 58.
  - вліяніе давленія 102.
  - жидкость-газъ 55.
  - законъ 79.
  - и катализаторъ 278.
  - нѣсколькихъ фазъ 273.
  - состояніе, измѣреніе 277.
  - съ твердымъ веществомъ 136.
  - твердое-жидкое 74.
  - твердое-твердое в. 82.
- Радикалы 506.
- Разведенные растворы 245.
  - растворы, реакціи 215.
  - растворы, свойство 245.
- Раздѣленіе газовыхъ растворовъ 95.
  - жидкихъ растворовъ 119.
  - жидкостей послѣдовательное 96.
  - смѣсей 47.
- Растворимость аллотр. формъ 147.
  - ограниченная у жидк. в. 115.
  - полиморфныхъ формъ 287.
  - при темп. плавленія 144.
  - твердыхъ веществъ, вліяніе температуры и давленія 137.
- Растворитель 109.
  - вліяніе на скорость реакцій 266.
- Растворимыя вещества, мольный вѣсъ 257.

- Растворитель и растворимое 109.
  - Растворъ, эвтектическій 141.
  - Растворы 57, 58, 89.
    - высшаго порядка 148.
    - газовъ въ жидкостяхъ 110.
    - двухъ газовъ 165.
    - жидкіе 49.
    - жидкіе, изъ твердыхъ веществъ 139.
    - жидкіе, раздѣленіе 119.
    - жидк.-жидк. 112.
    - законы, приложение 256.
    - изъ двухъ жидкостей 116.
    - изъ двухъ твердыхъ 167.
    - изъ неодинаковыхъ формъ состоянія 169.
    - изъ одного газа и одной жидкости 169.
    - изъ одного газа и одного твердаго вещества 169.
    - изъ одной жидкости и одного твердаго вещества 170.
    - изъ фазъ одинаковой формы состоянія 164.
    - линія 115.
    - особенныя 127.
    - пары растворовъ 120.
    - реакціи 215.
  - Растворы, свойства разведенныхъ 245.
    - съ твердой фазой 136.
    - твердые 50.
    - точка, критическая 117.
    - чистыя вещества, какъ предѣльный случай 99.
    - эквивольные 247.
  - Рациональныя кратныя 228.
  - Реакціи, скорость 259, 261.
  - Реторта 124.
  - Рычажные вѣсы 11.
- ## С.
- Сантиметръ 9.
  - Свобода измѣненія 70.
  - Свойства, какъ непрерывныя функціи состава 94, 109.
    - коллигативныя 238.
    - механическія 8.



- отношеніе къ составу 283.
- пропавольныя 3.
- смѣсей 48.
- специфическія 3.
- Сжиженіе, область 122.
- Сжимаемость 22.
- Синтезъ 157.
- Синтетическіе процессы 154, 159.
- Система перваго порядка 107.
- Скорость, вліяніе растворителя 266.
  - вліяніе температуры 266.
  - переменная 262.
  - реакцій 259, 261.
  - химическая 261.
- Скрытая теплота 65.
- Сложныя вещества, соединит. вѣсъ ихъ 227.
- Смѣся 46, 47.
  - жидкихъ и твердыхъ тѣлъ 50.
  - особенныя 135.
  - раздѣленіе 47.
  - свойства 48.
  - съ газами 54.
  - эвтектическія 142.
- Соединеніе химическое 181.
- Соединительный вѣсъ 223.
  - вѣсъ, единица 244.
  - опредѣленіе по мольному вѣсу 242.
- Соединительныя вѣса, общее значеніе 236.
  - законъ 221.
  - методы опредѣленія 233.
  - неопредѣленность 235.
  - сложныхъ веществъ 227.
- Соли 296.
  - мольный вѣсъ 302.
  - приложеніе закона фазъ 302.
- Составъ 106.
  - іоны 300.
  - отношеніе къ свойствамъ 282.
  - фазъ 104.
- Сохраненіе вѣса 11.
  - массы 13.
  - элементовъ 158, 231.
  - энергіи 6.

- Составныя части 88, 105, 154.
- Степени измѣчивости 70.
- Структурная теорія 292, 295.
- Стѣнки полупроницаемыя 96, 251.
  - пористыя 95.
- Сублимированіе 72.
  - линія 172, 179.
- Субстанція 7.
- Сущность происходящаго 260.

## Т.

- Твердая фаза, растворъ 137.
- Твердыя вещества, вліяніе температуры и давленія на растворъ 137.
  - растворы изъ двухъ твердыхъ веществъ 167.
- Твердые растворы 50, 88.
  - растворы изъ одного твердаго и одного жидкаго 170.
  - растворы изъ одного газа и одного твердаго 169.
  - мольный вѣсъ 257.
- Твердое-жидкое, равновѣсіе 74.
- Твердое-твердое, равновѣсіе 82.
- Твердыя тѣла 25.
  - химич. соедин. двухъ 189.
- Температура 20.
  - абсолютная 41.
  - вліяніе на скорость 266.
  - вліянія на равновѣсіе насыщенія 103.
  - критическая 68.
  - эвтектическая 142.
- Температурное давленіе 24.
- Тепловая энергія 65.
- Тепловое расширеніе 23.
  - расширеніе воды 29.
  - — газозъ 40.
  - — газозыхъ растворовъ 92.
  - расширеніе жидкостей 33.
  - расширеніе кристалловъ 33.
  - расширеніе твердыхъ тѣлъ 29.
- Тепловой эффектъ 216.
- Теплота 20.

- единица 66.
- количество 66.
- скрытая 65.
- Термометръ 34.
- Термохимія 8, 66.
- Точка замерзанія, пониженіе 254.
  - критическая 67.
  - льда 21.
  - тройная 78.
  - эвтектическая 141.
- Трение, внутреннее 28, 32.
- Трехосные кристаллы 30.
- Тройная система 215.
- Туманъ 54.

## У.

- Удельный вѣсъ 15.
  - объемъ 15.
- Упругость 27, 273.
  - пара 61.
  - пара аллотропическихъ формъ 86.
  - пара и осмотическое давленіе 253.
  - пара, кривая 62.
  - — пониженіе, мольное 247.
- Уравненіе, газовое 43.
  - химическое 231.
- Устойчивость, область 153.
  - полиморфныхъ формъ 286.

## Ф.

- Фазы 69.
  - составъ 105.
- Факторъ количества энергіи 19.
- Физика 4.
- Фильтрованіе 51.
- Формы состоянія 25.
  - состоянія превращеніе 55.
- Формулы химическія 229.
- Фотохимія 8.

## Х.

- Химическая скорость 261.
- Химическая энергія 7.
  - энергія величина емкости 237.

- Химическіе процессы 6.
  - процессы въ тѣсномъ смыслѣ 153.
  - процессы, обратимость 156
  - — общіе критеріи 198.
  - процессы простѣйшаго типа 57.
- Холодильникъ 124.

## Ц.

- Цвѣтъ іоновъ 300.

## Ч.

- Чистыя вещества 57, 60.
  - предѣлы растворовъ 99.
  - опредѣленіе 99.
- Чистыя поверхности 53.

## Э.

- Эвтектическая точка 141.
- Эквивалентъ 258.
- Эквимольные растворы 247.
- Экстраполяція 162.
- Электроды 297.
- Электролитическая диссоціація 304.
- Электролиты 297.
  - равновѣсіе 305.
- Электрохимія 8.
- Элементарный анализъ 157.
- Элементы 154.
  - сохраненіе 158, 231.
- Эмульсія 54.
- Энергія 6.
  - емкость 19.
  - замѣненіе, какъ признакъ химич. процесса въ растворѣ 220.
  - химическая 7.
  - факторъ интенсивности 19.
- Энтропія 66.
  - единица 67.

## Я.

- Явленіе, совершающееся 260.
- Явленія на предѣлахъ устойчивой области 83.
  - химическія 6.