

ГОФФЪ

ПРАВИЛО ФАЗЪ

Проф. І. Г. ван'т Гоффъ.

П Р А В И Л О Ф А З Ъ.

Переводъ

П. П. ВЕЙМАРНА

подъ редакціей И. Ф. ШРЕДЕРА

Профессора Горнаго Института Императрицы Екатерины II.

Съ 9 фигурами въ текстѣ



С.-ПЕТЕРБУРГЪ

Типографія П. П. Сойкина, Спб., Стремянная, 12.

1904.

Дозволено цензурою. С.-Петербургъ, 20 Апрѣля 1904 г.

І. Историческій обзоръ.

Правило фазъ ¹⁾, о которомъ я буду имѣть честь говорить съ вами сегодня, намъ дала Америка; въ своей первоначальной формѣ оно появилось въ работѣ Гиббса, которая печаталась въ теченіе 1874—1878 г. въ „Transactions of the Connecticut Academy“ ²⁾.

Какъ извѣстно, эта работа, или вслѣдствіе мѣста своего опубликованія, или же благодаря абстрактности содержанія, долгое время игнорировалась учеными, занимавшимися тѣмъ же вопросомъ; подобное же случилось и со мною, когда я въ своихъ „Etudes de dynamique chimique“ ³⁾ былъ приведенъ къ „закону несовмѣстности сгущенныхъ системъ“ ⁴⁾. Этотъ послѣдній во многомъ сходится съ правиломъ фазъ, являющимся основой

¹⁾ Предлагаемый переводъ рѣчи проф. *I. H. van't Hoff*'а (см. Berl. Ber. 35. 4252—64. Journal de Chimie Physique t. I p. 57, переводъ съ нѣмецкаго *A. Jaquierod*) произнесенной въ общемъ собраніи Германскаго Химическаго Общества, не нуждается въ оправданіи.

Правило фазъ Гиббса, столь важное и само по себѣ при изученіи химическихъ равновѣсій, приобретаетъ особую цѣну въ изложеніи такого первокласснаго ученаго, какъ *van't Hoff*, тѣмъ болѣе, что труды его о явленіяхъ химическаго равновѣсія создали эпоху въ исторіи науки, а послѣднія работы, касающіяся условій образованія солей Стассфуртскаго мѣсторожденія, представляютъ прекрасные примѣры приложенія закона фазъ *Red*

²⁾ III, 108 и 343. Нѣмецкій переводъ проф. *Оствальда* 1892 г. Французскій переводъ *Ле-Шателье* „Equilibre des systèmes chimiques“, Paris 1899.

³⁾ 1884 г., 146.

⁴⁾ Этотъ законъ, высказанный *van't Hoff*'омъ въ 1884 г., утверждаетъ, что для всякой сгущенной (*condensé*) системы, состоящей изъ двухъ твердыхъ или твердаго и жидкаго тѣла, существуетъ точка перехода (*point de transition*), т. е. такая температура, при которой эти тѣла находятся въ равновѣсіи; выше этой температуры первое тѣло переходитъ во второе, а ниже—имѣетъ мѣсто обратное превращеніе. Напр., вода и ледъ находятся въ равновѣсіи при 0°; при повышеніи температуры ледъ таетъ, а при пониженіи замерзаетъ вода.

Точка перехода мало зависитъ отъ давленія.

Подробности см. *Walter Nernst*. „Теоретическая Химія“, переводъ *В. Я. Бурдакова* стр. 512, Спб., 1904 г.

Прим. ред.

теоріи, которую мы сегодня разберемъ, и даже, въ нѣкоторыхъ отношеніяхъ, имѣетъ болѣе широкій смыслъ.

До сихъ поръ правило Гиббса не имѣетъ достаточно простого ¹⁾ вывода, а потому я и не пытаюсь его сдѣлать передъ вами. Лишь съ 1887 года правило фазъ стало тщательно изучаться съ экспериментальной точки зрѣнія; первая работа въ этомъ направленіи принадлежит *Bakhuys'у* (*Roozeboom'у*²⁾); послѣ нея появилось нѣсколько изслѣдованій *Meyerhoffer'a*³⁾), *Bancroft'a*⁴⁾), *Roozeboom'a*⁵⁾), перечисляющихъ всѣ его приложенія.

Достойно сожалѣнія, что, мало-по-малу, подрывается важность правила Гиббса, вслѣдствіе склонности преувеличивать его дѣйствительное значеніе; такъ, его иногда прилагаютъ къ разъясненію явленій, которыя, на самомъ дѣлѣ, ему не подчиняются вовсе. Это преувеличеніе особенно сказывается, благодаря все болѣе и болѣе вкореняющемуся злоупотребленію терминами: „твердая фаза“, „жидкая фаза“, „газообразная фаза“, которые примѣняются даже и въ тѣхъ случаяхъ, когда можно сказать просто: „твердое тѣло“, „жидкость“ или „газъ“. Мнѣ кажется, что важность правила Гиббса заключается въ томъ его педагогическомъ значеніи, которое проявляется при классификаціи явленій химическаго равновѣсія.

III. Температура превращенія и кратная точка.

Примемъ въ основаніе нашего изслѣдованія правило фазъ въ тѣхъ же самыхъ выраженіяхъ, или почти въ тѣхъ же, какъ оно изложено въ оригинальной работѣ Гиббса ⁶⁾. „Система изъ $г$ фазъ и образованная n независимыми компонентами способна къ $n + 2 - г$ переменамъ фазъ. Слѣдовательно, когда $n + 2 = г$, никакое измѣненіе фазы невозможно“.

Для того, чтобы лишить вышеизложенное правило присущаго ему абстрактнаго характера, разберемъ его приложеніе на простомъ примѣрѣ: представимъ себѣ систему, находящуюся въ равновѣсіи и состоящую изъ льда, воды и водяного пара; число n независимыхъ компонентовъ, очевидно, равно 1, потому что имѣются на лицо 3 состоянія одного и того же вещества—воды; число фазъ $г$, т. е. частей системы, отдѣлимыхъ механически, $= 3$. Правило Гиббса говоритъ теперь, что пока число фазъ превышаетъ на 2 число компонентовъ и остается равнымъ 3, ничего не можетъ измѣняться въ фазахъ, за исключеніемъ ихъ взаимныхъ массъ; что же касается ихъ качествъ, то они совершенно неизмѣнны⁷⁾. Такъ, мы не

¹⁾ *Riecke. Zeitschr. physik. Chem.* 6, 272. — *Nernst. Theoretische Chemie*, 2 изд., 564—*Wind. Zeitschr. physik. Chem.*, 31, 390.—*Kuenen. Proc. roy. Soc. Edinb.* 1900, 317.

²⁾ *Rec. des Trav. chim. des Pays-Bas*, 1887, 262—*Zeitsch. physik. Chem.*, 2, 469.

³⁾ *Die Phasenregel*, 1893.

⁴⁾ *The Phase rule*, 1897.

⁵⁾ *Die Phasenlehre*, 1901.

⁶⁾ Переводъ проф. *Оствальда*, II, 124.

⁷⁾ Подъ фазами понимаются части системы, отграниченныя другъ отъ друга поверхностями соприкосновенія, напр., паръ и вода, вода и ледъ, соль и растворъ. Пока темпе-

можемъ, напримѣръ, измѣнять температуры: дѣйствительно, возвышеніе ея произвело бы исчезновеніе льда, а пониженіе вызвало бы замерзаніе воды. Измѣненіе давленія тоже невозможно, такъ какъ съ его повышеніемъ исчезалъ бы паръ, а съ пониженіемъ—вода и ледъ. Температура опредѣляется 0° , давленіе 4,57 мм. Остальные свойства фазъ также опредѣлены. Очевидно, вопросъ можетъ быть только о плотности; но ни паръ, ни вода, ни ледъ не могутъ измѣниться въ этомъ отношеніи, что является результатомъ постоянства температуры и давленія. Состояніе, которое мы только что разобрали, вообще, называютъ „трояной точкой“, потому что оно характеризуется одновременнымъ присутствіемъ трехъ формъ вещества. Достаточно сдѣлать одно ограниченіе, чтобы имѣть возможность назвать опредѣленную выше температуру точкой плавленія. Дѣйствительно, эта температура и есть точка плавленія, но лишь подъ давленіемъ, равнымъ упругости (4,57 мм.) пара, насыщающаго пространство. Кромѣ того, извѣстно, что точка плавленія находится въ зависимости отъ давленія, поэтому, принявъ 0° , какъ точку плавленія льда подъ давленіемъ атмосферы, мы должны придти къ заключенію, что трояная точка, о которой идетъ рѣчь, лежитъ при $0,007^{\circ}$. Если мы теперь прослѣдимъ приложенія правила фазъ въ наиболѣе сложныхъ случаяхъ и если обратимся къ явленіямъ химическимъ, то единственное затрудненіе для насъ представляется въ способѣ опредѣленія числа компонентов ¹⁾, но разъ это число найдено, то оно можетъ послужить основой классификаціи различныхъ случаевъ, подлежащихъ нашему дальнѣйшему разсмотрѣнію. Что же касается кратной точки, то она, даже въ наиболѣе сложныхъ случаяхъ, всегда характеризуется явленіемъ преобразованія, протекающимъ при постоянной температурѣ. Если мы желаемъ быть вполне точными, то надо замѣтить, что кратная точка отличается отъ той, которая получается при обыкновенномъ наблюденіи. Тѣмъ, что она относится къ превращенію, находящемуся подъ давленіемъ, равнымъ максимальной упругости пара системы, или, выражаясь иначе, кратная точка относится къ преобразованію, совершающемуся въ замкнутомъ пространствѣ и притомъ лишенномъ воздуха, между тѣмъ какъ явленія обыкновеннаго превращенія протекаютъ подъ давленіемъ атмосферы.

1. Если дѣло идетъ, какъ и въ вышеразобранномъ случаѣ, о системахъ съ однимъ компонентомъ, то явленія, сюда относящіяся и подчиняющіяся закону фазъ, будутъ состоять изъ взаимныхъ превращеній

температура и давленіе постоянны—измѣняться могутъ только относительныя количества, а составъ остается неизмѣннымъ; напр., мы можемъ къ системѣ соль + растворъ прибавить воды; нѣкоторое количество соли растворится, количество раствора увеличится, но составъ соли и раствора останутся прежними.

Прим. ред.

¹⁾ Въ случаяхъ наиболѣе сомнительныхъ, которые представляются время отъ времени, можно всегда вывести число независимыхъ компонентов изъ числа необходимыхъ количественныхъ опредѣленій состава фазы, которая содержитъ всѣ компоненты. Число послѣднихъ будетъ на 1 болѣе тѣхъ веществъ, которыя найдены анализомъ.

полиморфныхъ и аллотропныхъ формъ, а также изомеровъ и полимеровъ въ твердомъ состояніи. Ясно, что въ явленіяхъ этой категоріи не можетъ быть и рѣчи объ измѣненіи состава, а потому превращеніе, здѣсь происходящее, выражается уравненіемъ:

$$A_1 = A_2.$$

Первый случай подобнаго рода былъ изученъ *Lehmann*'омъ ¹⁾ надъ азотнокислымъ аммоніемъ въ 1876 году, въ эпоху опубликованія правила Гиббса. При нагреваніи азотнокислый аммоній переходитъ черезъ нѣсколько различныхъ состояній, что доказывается микроскопическимъ изслѣдованіемъ. До 35° онъ существуетъ въ кристаллахъ ромбической сингоніи, до 84° является также ромбическимъ, но въ другой формѣ, потомъ до 124° имѣетъ одну изъ формъ ромбоэдрическаго вида симметріи гексагональной сингоніи; затѣмъ становится кубическимъ и плавится при 160°.

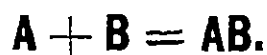
При охлажденіи наблюдаются тѣ же превращенія, которыя, конечно, совершаются при вышеозначенныхъ температурахъ, но въ обратномъ порядкѣ. Каждая изъ этихъ температуръ представляетъ тройную точку, въ которой одновременно присутствуютъ:

1. $(\text{NO}^3\text{NH}^4)\alpha$ — 2. $(\text{NO}^3\text{NH}^4)\beta$ — 3. Парь.

Съ практической точки зрѣнія, правило Гиббса здѣсь выражаетъ слѣдующее: *3 видоизмѣненія азотнокислаго аммонія (положимъ, два ромбическихъ и одно ромбоэдрическое) не могутъ быть одновременно въ равновѣсїи.*

Примѣръ взаимныхъ превращеній изомеровъ и полимеровъ представляетъ ціамелидъ, который при 130° превращается въ ціануровую кислоту съ одновременнымъ образованіемъ ціановой кислоты до извѣстной упругости пара; этотъ примѣръ обладаетъ всѣми особенностями тройной точки и отличается отъ предшествующаго случая только тѣмъ, что здѣсь идетъ рѣчь о трехъ состояніяхъ, химически различныхъ.

2. Разберемъ теперь системы, состоящія изъ двухъ компонентов. Примѣры приложенія правила фазъ для этого случая найдутся среди простыхъ химическихъ реакцій соединенія и разложенія, представляемыхъ уравненіемъ:



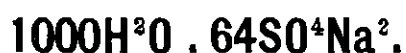
Въ системахъ подобнаго рода всѣ условія опредѣляются наличностью 4 фазъ. Наиболѣе изученный примѣръ представляютъ образованія и распадагія гидратныхъ солей; между прочимъ сюда относится явленіе преобразованія глауберовой соли $\text{SO}^4\text{Na}^2 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$; оно совершается, какъ извѣстно, около 33°, и эта точка можетъ быть опредѣлена термометрически, какъ обыкновенная точка плавленія, напр., съ помощью прибора *Бекмана*.

¹⁾ Molekularphysik, I, 154.

Изслѣдуя явленіе ближе, мы замѣчаемъ отдѣленіе безводной твердой соли SO^4Na^2 , которая показываетъ, что въ дѣйствительности это явленіе плавленія соотвѣтствуетъ четверной точкѣ, лежащей вблизи 33° ; значитъ, при этой температурѣ могутъ одновременно существовать въ равновѣсіи:

1. $\text{Na}^2\text{SO}^4 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$. — 2. Na^2SO^4 . — 3. Растворъ. — 4. Паръ.

Постоянство, требуемое правиломъ Гиббса, налагается на этотъ разъ не только на температуру и давленіе, но и на составъ жидкой фазы, который такимъ образомъ является новымъ элементомъ неизмѣняемости системы. Въ данномъ случаѣ говорится о составѣ раствора, который на самомъ дѣлѣ, независимо отъ количествъ SO^4Na^2 и H^2O , при наличности 3 другихъ фазъ, всегда равенъ:

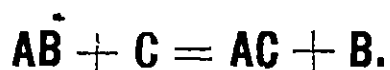


Bakhuis Roozeboom ¹⁾ опредѣлилъ подобнымъ же образомъ четверныя точки для хлористаго кальція и воды и нашелъ, напр., что при температурѣ $29,8^\circ$ можно имѣть одновременно въ равновѣсіи:

$\text{CaCl}^2 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$, $\text{CaCl}^2 \cdot 4\text{H}^2\text{O}$, растворъ, состоящій изъ $1000\text{H}^2\text{O} \cdot 164\text{CaCl}^2$, и паръ съ упругостью 6,8 mm.

Интересно замѣтить, что расщепленіе рацемическихъ тѣлъ на оптическіе изомеры также совершается при опредѣленной температурѣ; такъ, напр., рацемическій камфарооксимъ расщепляется при 103° на два свои активныя ²⁾ видоизмѣненія.

3. Случаи, гдѣ мы имѣемъ дѣло съ 3-мя компонентами, заключаютъ уже болѣе сложныя химическія превращенія, между прочимъ и тѣ, которыя выражаются уравненіемъ:



Въ этой области наиболѣе хорошо изучены образованія и распаденія двойныхъ гидратныхъ солей, а также явленія взаимнаго перемѣщенія кристаллизационной воды, наблюдаемыя у нѣкоторыхъ двойныхъ солей. Первый случай этого рода былъ открытъ у астраханита $(\text{SO}^4)^2\text{MgNa}^2 \cdot 4\text{H}^2\text{O}$; эта двойная соль выше 22° образуется изъ своихъ компонентовъ съ выдѣленіемъ воды; между тѣмъ какъ ниже этой температуры происходитъ обратное превращеніе ³⁾; лучшимъ средствомъ для изученія этого явленія служить дилатометръ. Въ пятерной точкѣ, которой соотвѣтствуетъ вышеупомянутая температура, мы имѣемъ одновременно въ равновѣсіи:

¹⁾ Zeitschr. physik. Chem., 4, 31.

²⁾ *Adriani*. Zeitschr. physik. Chem., 36, 170.

³⁾ *van't Hoff* и *van Deventer*. Zeitschr. phys. Chem., 1, 175.

1. $(\text{SO}^4)^2\text{MgNa}^2 \cdot 4\text{H}^2\text{O}$. — 2. $\text{SO}^4\text{Mg} \cdot 7\text{H}^2\text{O}$. — 3. $\text{SO}^4\text{Na}^2 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$. —
4. Растворъ. — 5. Паръ,

при чемъ составъ раствора всегда постояненъ и равняется ¹⁾:



Условія расщепленія рацемическихъ гидратныхъ соединений совершенно аналогичны, что вытекаетъ изъ образованія аммонійно-натріевой соли рацемической винной кислоты, при 27°, исходя изъ ея оптически дѣятельныхъ изомеровъ ²⁾.

4. Рядъ нашихъ изслѣдованій заканчивается случаемъ системы изъ 4 компонентовъ, къ которому относятся наиболѣе сложныя ³⁾ химическія реакціи; между ними заслуживаютъ особеннаго упоминанія двойныя разложенія



Въ этихъ сложныхъ случаяхъ еще встрѣчаются явленія преобразованія, но до сихъ поръ имѣется только одинъ примѣръ подобнаго рода, а именно превращеніе хлористаго калия и сѣрноокислаго натрія въ глазеритъ и хлористый натрій



Мы имѣемъ здѣсь шестерную точку, лежащую около 4°, въ которой одновременно сосуществуютъ:

1. KCl . — 2. $\text{SO}^4\text{Na}^2 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$. — 3. $(\text{SO}^4)^2\text{K}^3\text{Na}$. — 4. NaCl . — 5. Растворъ. —
6. Паръ.

при чемъ растворъ имѣетъ вполнѣ опредѣленный составъ:



Явленіе превращенія можетъ быть обнаружено кристаллизацией выше и ниже 4°; въ первомъ случаѣ кристаллизція даетъ KCl и $\text{SO}^4\text{Na}^2 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$, а во второмъ глазеритъ и NaCl . Итакъ, мы видимъ, что правило Гиббса позволяетъ отнести сложныя явленія химическихъ преобразованій къ физическому явленію плавленія и классифицировать кратныя точки по числу фазъ, которыя въ нихъ сосуществуютъ. Возможно ввести въ это правило упрощеніе для случаевъ, гдѣ, какъ и въ разобранномъ выше, одна изъ фазъ газообразная, а другая жидкая. Кратная точка, или, что то же, точка превращенія тогда характеризуется тѣмъ, что число твердыхъ осадковъ, въ ней существующихъ, равно числу компонентовъ.

¹⁾ *Bakhuis Roozeboom*. Zeitschr. physik. Chem., 2, 513.

²⁾ *van't Hoff* и *van Deventer*. Loc. cit.

³⁾ *van't Hoff* и *van Deventer*. Loc. cit. *Meyerhoffer* и *Saunders*. Zeitschr. physik. Chem.,

III. Условія равновѣсія при постоянной температурѣ. Область существованія соединенія.

Мы разобрали до сихъ поръ случаи, гдѣ

$$r = n + 2;$$

система не имѣла тогда никакой свободы къ измѣненію и въ ней ничего не могло нарушиться, кромѣ ея объема и взаимнаго количества ея фазъ. Изучимъ теперь случай, гдѣ

$$r < n + 2,$$

т. е. число фазъ будетъ меньше, чѣмъ $n + 2$.

Могутъ представиться различные случаи, смотря по тому, каково будетъ значеніе слѣдующей разности

$$(n + 2) - r = 1, 2, 3 \text{ и т. д.};$$

если оно равняется 1, то говорятъ, что система обладаетъ 1 „**степенью свободы**“, если же 2, то 2 „**степенями свободы**“ и т. д. Мы разберемъ эти случаи подробно.

Пусть сначала имѣемъ систему съ одной степенью свободы; слѣдовательно,

$$(n + 2) - r = 1; r = n + 1.$$

Невозможность преобразованія, которой характеризовались до сихъ поръ изученные примѣры, въ настоящемъ случаѣ исчезаетъ. Если мы, напр., не имѣемъ ничего въ системѣ, кромѣ воды и пара, то можемъ въ ней по желанію измѣнять температуру, а черезъ это и давленіе. Точно такъ же въ системѣ, образованной только изъ сѣрнокислаго натрія, раствора этой соли и пара, возможно съ измѣненіемъ температуры мѣнять давленіе и составъ раствора.

Но тотчасъ же, какъ только, по какой бы то ни было причинѣ, уничтожается эта степень свободы, неизмѣняемость системы вновь появляется. Это происходитъ при обыкновенномъ опредѣленіи точки плавленія, описанномъ уже выше, и вообще при всѣхъ лабораторныхъ изслѣдованіяхъ, совершаемыхъ въ открытыхъ сосудахъ; давленіе тогда равно атмосферному, и новое условіе, введенное неизмѣняемостью давленія, замѣняетъ условіе, наложенное необходимостью существованія газообразной фазы.

Если теперь

$$(n + 2) - r = 2,$$

или

$$r = n,$$

т. е., говоря иначе, если мы уменьшимъ число фазъ на 2, то будемъ имѣть двѣ степени свободы; такъ, имѣя систему, образованную только изъ воды, мы можемъ измѣнять въ ней сначала температуру, затѣмъ, не-

зависимо отъ нея, и давленіе. Точно такъ же въ системѣ, образованной изъ раствора сѣрноокислаго натрія и пара, можно измѣнять температуру, и потомъ, поддерживая послѣднюю постоянной, измѣнять составъ раствора. Наиболѣе важное приложеніе правила фазъ, въ случаяхъ подобнаго рода, представляется системами, обладающими одной степенью свободы и встрѣчающимися въ работахъ при постоянной температурѣ. Когда имѣютъ $n + 1$ фазъ, неизмѣняемость температуры приводитъ систему въ постоянство. Для задачъ химической природы результатъ выражается слѣдующимъ: можно опредѣлить условія, въ которыхъ извѣстное соединеніе существуетъ при данной температурѣ, что позволяетъ представить графически, съ помощью изотермы, „**область существованія**“ этого соединенія.

1. Этотъ результатъ понимается легко, когда имѣютъ дѣло съ двумя компонентами; для примѣра разберемъ, при постоянной температурѣ, систему, образованную изъ сѣрноокислаго натрія, раствора этой соли и пара, состоящую, слѣдовательно, изъ 3 фазъ и 2 компонентовъ. Растворъ будетъ имѣть постоянный составъ, независимо отъ взаимныхъ количествъ SO^4Na^2 и H^2O , составъ, соотвѣтствующій насыщенію; паръ будетъ имѣть также опредѣленную упругость.

Возьмемъ теперь систему изъ двухъ компонентовъ, CaO и CO^2 ; очевидно, въ данномъ случаѣ имѣются 3 фазы и условія, если только температура постоянна, вполне опредѣленны; это заключеніе соотвѣтствуетъ сдѣланному *Debray*’емъ наблюденію, состоящему въ слѣдующемъ: когда имѣются въ одновременномъ присутствіи CaCO^3 , CaO и CO^2 , то, при данной температурѣ, давленіе CO^2 вполне опредѣленно, независимо отъ взаимныхъ массъ компонентовъ. Если одна изъ фазъ исчезаетъ, возможность измѣненія въ системѣ является непосредственнымъ слѣдствіемъ, какъ это и видимъ въ случаяхъ взаимодѣйствія палладія и водорода; если количество послѣдняго не превосходитъ извѣстнаго предѣла, образуется растворъ H и Pd . Пока существуютъ лишь двѣ фазы, давленіе, такъ же, какъ и составъ водородистаго соединенія, могутъ измѣняться, что вполне аналогично для случая раствора хлора въ водѣ; и только лишь съ момента появленія 3-ей фазы, какъ мы это имѣемъ, напр., при образованіи гидрата хлора, при постоянной температурѣ давленіе, такъ же, какъ и составъ раствора, становятся опредѣленными.

2. Разсмотримъ теперь системы изъ 3 компонентовъ; напр., двѣ соли одной и той же кислоты и вода; условія опредѣляются наличностью 4 фазъ: паръ, растворъ и двѣ соли, или, проще, давленіемъ атмосферы и присутствіемъ двухъ твердыхъ осадковъ; въ этомъ случаѣ сколько послѣднихъ, столько и твердыхъ компонентовъ.

Если мы возьмемъ KCl и NaCl , то составъ раствора для данной температуры вполне опредѣленъ насыщеніемъ относительно этихъ двухъ солей. Когда же образуется двойная соль, какъ, напр., для SO^4K^2 и SO^4Mg ,

возможны два случая, въ которыхъ два тѣла остаются въ твердомъ состояніи: двойная соль съ однимъ или съ другимъ изъ своихъ компонентовъ; тогда имѣемъ, соотвѣтственно каждому случаю, по раствору опредѣленнаго состава, независимаго отъ количества присутствующихъ солей.

3. Пусть разбираемая система состоитъ изъ 4 компонентовъ и 5 фазъ; если при этомъ имѣется случай жидкости и трехъ твердыхъ тѣлъ, то число твердыхъ осадковъ равно числу веществъ въ растворѣ. Условія равновѣсія для данной температуры системы подобнаго рода, даже очень сложной, легко предвидятся, если изобразить графически составъ фазъ.

Предметомъ, наиболѣе изученнымъ въ этой области, являются водные растворы; и при лабораторныхъ изслѣдованіяхъ задача всегда упрощается, какъ это мы видѣли и выше, замѣной парообразной фазы постояннымъ давленіемъ атмосферы.

Съ химической точки зрѣнія графическое изображеніе представляетъ дѣйствительное преимущество, начиная съ системъ о 3 или 4 компонентахъ.

I. Для случая 3 компонентовъ и особенно въ случаѣ водныхъ растворовъ наиболѣе удобно пользоваться системой прямоугольных осей координатъ и рассчитывать количество растворенныхъ веществъ, выражая ихъ въ граммъ-молекулахъ, приходящихся на 1000 молекулъ воды. Если дѣло идетъ, напримѣръ, о двухъ соляхъ, при чемъ возможность образованія двойной соли исключается, какъ, напр., о **KCl** и **NaCl** при 25°, то имѣемъ для разсмотрѣнія три раствора, постояннаго состава, насыщенные соотвѣтственно:

	Мол. NaCl	Мол. KCl на 1000 H ² O
A) NaCl одинъ	III	—
B) KCl „	—	88
C) NaCl + KCl	89 ¹⁾	39

Эти данныя нанесены на фиг. 1.

Растворъ двухъ оптическихъ изомеровъ, не могущихъ образовать рацемическаго соединенія, даетъ совершенно сходное изображеніе, только въ этомъ послѣднемъ случаѣ точки *A*, *B* и *C* размѣщены симметрично относительно биссектрисы угла между осями.

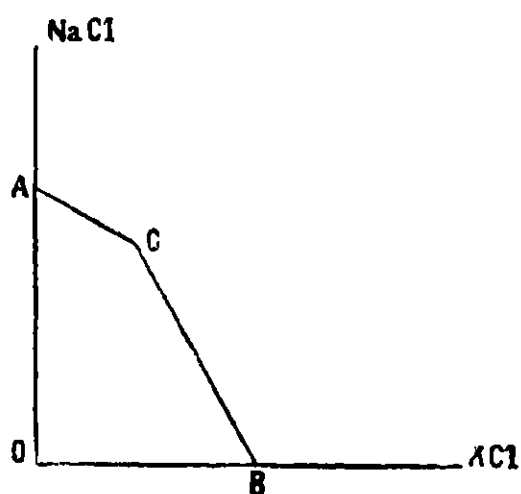
Если соли, находящіяся въ растворѣ, могутъ дать двойную, какъ, напр., **SO⁴Mg** и **SO⁴K²** при 25° образуютъ шѣнитъ **MgK²(SO⁴)₂6H²O**, или,

¹⁾ Построеніе діаграммы слѣдующее: какъ абсциссы откладываются числа граммъ-молекулъ **KCl**, а какъ ординаты **NaCl** на 1000 H²O въ насыщенныхъ растворахъ. Съ возрастаніемъ содержанія **KCl**, растворимость **NaCl** уменьшается; точно такъ же растворимость **KCl** убываетъ отъ присутствія **NaCl** въ растворѣ. Эти двѣ линіи—растворимости **KCl** въ растворахъ переменнаго содержанія **NaCl** и **NaCl** въ растворахъ различной концентраціи **KCl** пересѣкаются въ точкѣ *C*, гдѣ растворъ насыщенъ одновременно по отношенію обѣихъ солей.

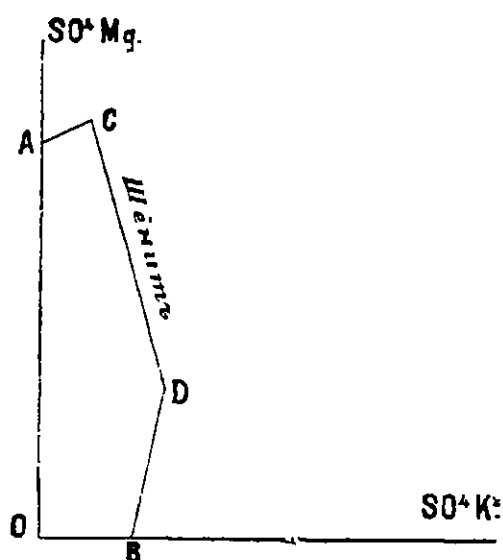
если два оптических изомера способны образовать рацемическое соединение, число растворовъ съ постояннымъ составомъ, подлежащихъ нашему разсмотрѣнію, возрастаетъ до 4, при чемъ ихъ насыщѣнія выражаются соотвѣтственно:

	Мол. SO^4Mg	Мол. SO^4K^2 на 1000 H_2O
A) SO^4Mg 7 H_2O одинъ.	55	—
B) SO^4K^2	—	12
C) SO^4Mg 7 H_2O и шѣнитъ	$58\frac{1}{2}$	$5\frac{1}{2}$
D) SO^4K^2	22	16

Эти данныя представлены на фиг. 2 ¹⁾, которая показываетъ, въ своей наиболѣе простой формѣ, то, что называютъ „областью существованія“ шѣнита. Такъ, мы видимъ, что эта двойная соль способна существовать въ соприкосновеніи съ растворами, лежащими между *C* и *D*, и можетъ, слѣдовательно, выдѣляться чистой изъ этихъ растворовъ при 25°, между тѣмъ какъ за точками *C* и *D* можно ждать образованія сѣрнокислыхъ солей магнія и калия.



Фиг. 1.

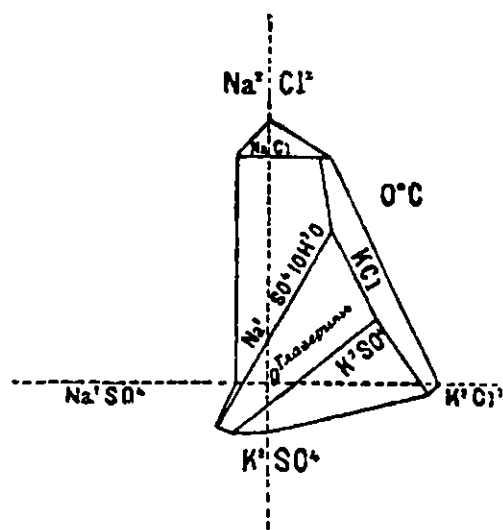


Фиг. 2.

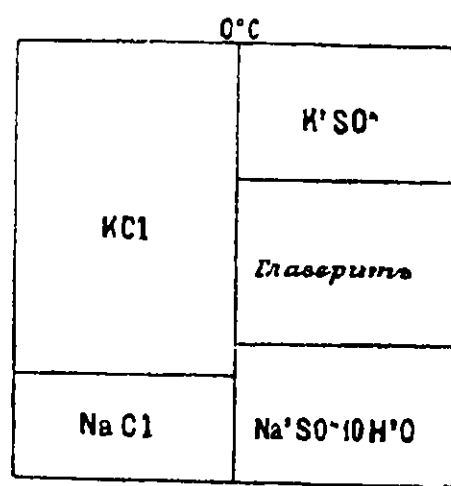
2. — Для системы изъ 4 компонентовъ становится необходимымъ употреблять пространственное изображеніе. Преимущественно выбираютъ 3 взаимноперпендикулярныя оси координатъ и, въ случаѣ растворовъ солей, по выраженіи количествъ растворенныхъ веществъ въ молекулахъ на 1000 молекулъ воды, наносятъ числа соляныхъ молекулъ на двухъ горизонтальныхъ осяхъ, а ихъ сумму на вертикальной оси. Можно построить надлежащую модель посредствомъ деревянной доски и вертикальныхъ металлическихъ иглъ; проектируя затѣмъ на плоскость доски такимъ образомъ построенную схему, получаютъ ясное и простое изображеніе.

¹⁾ Диаграмма 2 построена на тѣхъ же основаніяхъ. Отрѣзки *AC* и *BD* отвѣчаютъ растворимости SO^4Mg и SO^4K^2 , при чемъ по линіи *AC* насыщающимъ тѣломъ является SO^4Mg , а по *BD*— SO^4K^2 ; въ предѣлахъ *CD* насыщающимъ тѣломъ является шѣнитъ.

Фиг. 3 изображает схему, выражающую условия совместнаго существованія при 0° слѣдующихъ солей: KCl , NaCl , SO^4Na^2 и SO^4K^2 , согласно даннымъ Meyerhoffer'a и Saunders'a ¹⁾. Какъ видно изъ фиг. 3, KCl наносится на правой половинѣ горизонтальной оси, SO^4K^2 — на нижней части перпендикулярнаго къ ней направленія; значеніе же для SO^4Na^2 и NaCl откладываются (NaCl и KCl выражаются въ количествахъ эквивалентныхъ Na^+Cl^- и K^+Cl^-) на противоположныхъ концахъ тѣхъ же осей ²⁾. Изъ приведенной фигуры видно, что область существованія каждаго соединенія изображается полемъ. Въ данномъ случаѣ, правило фазъ требуетъ, чтобы внутри контура сходились воедино три соотвѣтственныхъ поля.



Фиг. 3.



Фиг. 4.

Мы сдѣлаемъ дальнѣйшій шагъ впередъ въ упрощеніи графическаго изображенія, если не будемъ производить отмѣриванія по осямъ и изобразимъ поля прямоугольниками, какъ на фигурѣ 4-й, при чемъ сохранимъ ихъ взаимное соприкосновеніе такъ, какъ этого требуетъ фигура 3-я. Всѣ угловыя точки этой фигуры выражаютъ растворы постоянныхъ составовъ, которые можно выписать въ отдѣльную табличку, являющуюся, такимъ образомъ, дополненіемъ къ графическому изображенію.

IV. Вліяніе температуры. — Область существованія карналлита.

Теперь, послѣ того, какъ мы познакомились, какими способами устанавливаются и воспроизводятся графически условия равновѣсія при данной температурѣ, необходимо перейти къ разсмотрѣнію вліянія температуры.

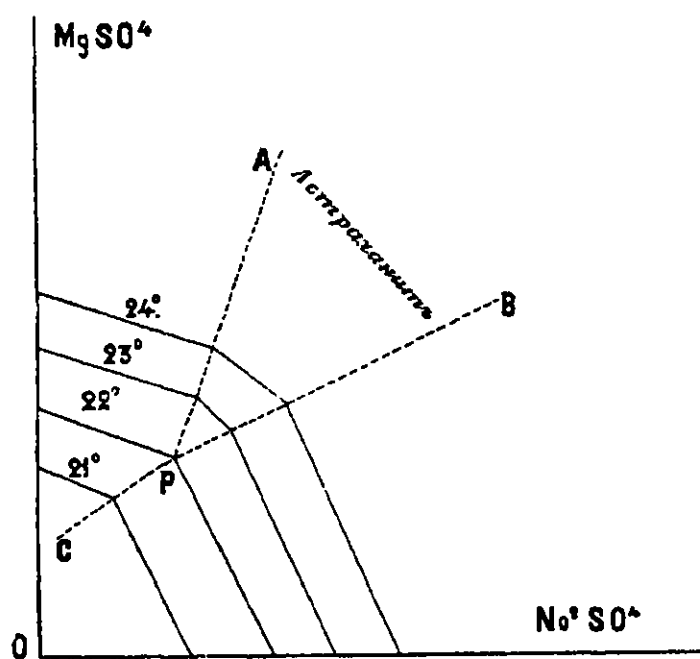
¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem., 28, 480.

²⁾ Строится діаграмма слѣдующимъ образомъ: на осяхъ откладываются разности ($\text{Na}^+\text{Cl}^- - \text{K}^+\text{SO}_4^{2-}$) и ($\text{K}^+\text{Cl}^- - \text{Na}^+\text{SO}_4^{2-}$) вправо или влево, вверхъ или внизъ, въ зависимости отъ знака разности; при этомъ первыя являются ординатами, вторыя абсциссами. Въ полученныхъ точкахъ возстановливаются перпендикуляры къ плоскости чертежа, на коихъ откладываются суммы частицъ соли на 1000 частицъ воды. См. Löwenherz. Zeitschr. f. physik. Chem., 3, 470 (1894).

При этомъ, очевидно, можно поступить такъ: для различныхъ температуръ (напр., черезъ каждые 10^0) строить изотермы и сводить ихъ вмѣстѣ на одномъ чертежѣ, при чемъ существенно показать, какъ сопоставляются такъ полученные данныя и какъ выводятся кратныя точки изъ изотермъ.

1. Если дѣло идетъ о 2 компонентахъ, то результатомъ будетъ хорошо знакомая кривая растворимости; мы ограничимся указаніемъ факта, что она состоитъ изъ столькихъ отрѣзковъ, сколько имѣется твердыхъ осадковъ, и что концы этихъ отрѣзковъ указываютъ на температуры превращеній; такимъ образомъ изъ опредѣленій растворимости наиболѣе важны тѣ, которые относятся къ этимъ температурамъ.

2. Въ случаяхъ 3 компонентовъ полезно прослѣдить ближе связь точки превращенія съ изотермами, ибо изъ этого проистекаютъ новые способы опредѣленія этой точки.



Фиг. 5.

Начертимъ, напр., для астраханита (фиг. 5) нѣсколько изотермъ, отнесенныхъ къ 2 прямоугольнымъ осямъ координатъ; растворы, насыщенные относительно 2 тѣлъ, придутся на 3 линіи PA , PB , PC , которыя встрѣчаются въ P .

Очевидно, что въ этой точкѣ растворимости каждой изъ трехъ паръ солей становятся равными, а именно:

1. $SO^4Na^2 \cdot 10 H^2O$ и $SO^4Mg \cdot 7 H^2O$ (PC).
2. $SO^4Na^2 \cdot 10 H^2O$ и астраханитъ (PB).
3. $SO^4Mg \cdot 7 H^2O$ и астраханитъ (PA).

Этой точкѣ P соотвѣтствуетъ температура превращенія, о которой было говорено выше. Систематическое изслѣдованіе кривыхъ растворимости неминуемо приводитъ къ опредѣленію точки превращенія; такъ, напр., для астраханита линіи 2-я и 3-я постепенно сближаются и образуютъ своимъ пересѣченіемъ точку превращенія.

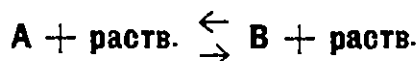
Это даетъ намъ новый способъ для опредѣленія температуры превращенія и способъ весьма простой, такъ какъ для этого достаточно изучить какое-нибудь свойство обоихъ растворовъ вопроса и опредѣлить, при какой температурѣ оно достигаетъ одинаковаго значенія для обоихъ растворовъ. На вышеизложенномъ основаны два способа опредѣленія температуры превращенія, а именно—тенсиметрический и электрометрический. Послѣдній пользуется разностью концентрацій двухъ растворовъ для получения электрическаго тока.

Этотъ способъ разработанъ *Cohen*'омъ ¹⁾ въ его элементѣ съ точкой превращенія и примѣненъ съ успѣхомъ для опредѣленія точки превращенія астраханита ²⁾. Тенсиметрический методъ ³⁾ пользуется упругостью паровъ, насыщающихъ пространство; въ кратной точкѣ упругость пара для обоихъ растворовъ достигаетъ одинаковой величины ⁴⁾. Важно замѣтить, что этотъ способъ даетъ прямо четверную точку.

Не входя въ излишнія детали, я позволю себѣ, однако, прибавить что, производя систематически изслѣдованія подобнаго рода и строя или изотермы, или схемы, въ родѣ представленной на фиг. 5, или, наконецъ что лучше, изготовляя модели, достигается ясное представленіе объ области существованія соединенія. Такъ, напр., для карналлита эта область обозначена на модели ⁵⁾, которую изображаетъ фиг. 6; эта модель показываетъ, какимъ образомъ находится въ связи съ температурой и составами растворовъ образование этого тѣла, исходя изъ хлористыхъ магнія и калия.

¹⁾ Zeitschr. physik. Chem., 14, 53.

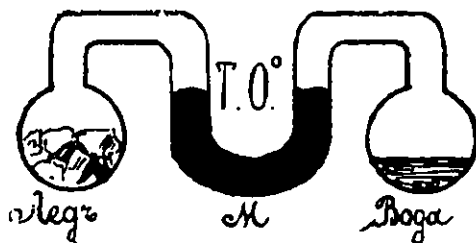
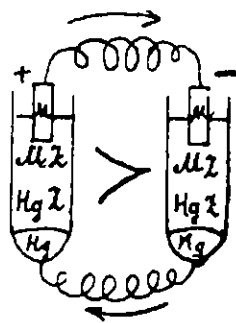
²⁾ По способу *Cohen*'а—въ точкѣ перехода концентраціи растворовъ въ системѣ



будутъ одинаковы, а слѣдовательно концентраціонный токъ станетъ равнымъ 0 и стрѣлка гальванометра пройдетъ чрезъ 0.

Схематическое изображеніе элемента съ точкой превращенія (*Umwandlungselement*) см. прилагаемую фигуру.

Прим. ред.



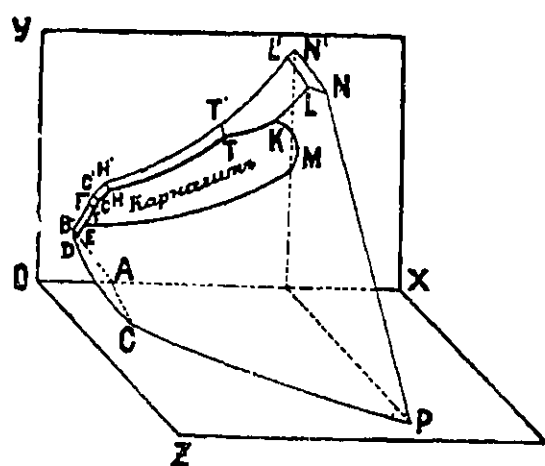
³⁾ *Van't Hoff* и *van Deventer*, Ibid. 1, 170.

⁴⁾ Тенсиметрический методъ сводится къ тому, что для системы $A \rightleftharpoons B$ въ точкѣ перехода упругости пара равны; напр., для системы вода $\rightleftharpoons$ ледъ это происходитъ при 0°, а потому въ приборѣ (см. фиг.) уровни жидкости въ манометрѣ установятся на одной высотѣ.

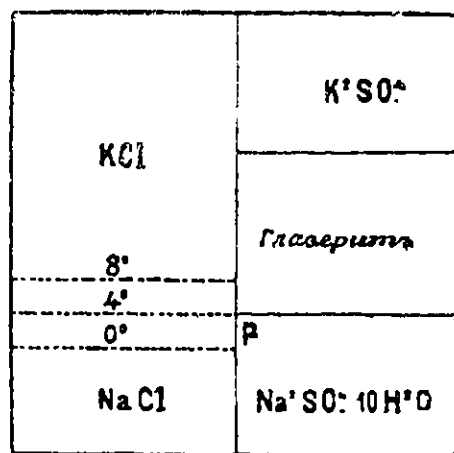
Прим. ред.

⁵⁾ *Van't Hoff*, Acht Vorträge über physikalische Chemie, 1902, S. 19.

3. — Наконецъ, что возможно даже для случаевъ наиболѣе сложныхъ, какъ, напр., двойныя разложенія, годится графическое представленіе, выражающее вліяніе температуры, подобное тому, какое изображено на фиг. 4 и 7. Это вліяніе выражается здѣсь перемѣщеніемъ къ верху диа-



Фиг. 6.



Фиг. 7.

граммы линіи раздѣла KCl и NaCl. При температурѣ преобразованія равной 4°, эта линія проходитъ точно черезъ точку P¹⁾.

V. Законъ фазъ и дѣятельныя тѣла.

Мы до сихъ поръ ограничивались въ своемъ разборѣ случаями, гдѣ

$$r = n + 2,$$

т. е. гдѣ дѣло шло о кратныхъ точкахъ, или о точкахъ преобразованій, а также случаями, гдѣ

$$r < n + 2,$$

т. е. когда разбираемыя системы обладали одной или нѣсколькими степенями свободы. Поставимъ теперь вопросъ: возможно-ли имѣть

$$r > n + 2,$$

вопросъ, который себѣ также поставилъ Гиббсъ и на который отвѣтилъ отрицательно. Разбирая явленіе ближе, однако, видно, что при нѣкоторыхъ условіяхъ и для важной группы тѣлъ,—именно для тѣлъ, которыя, вслѣдствіе ихъ асимметричнаго строенія, обладаютъ оптической дѣятельностью правило фазъ нацѣло измѣняется подстановкой вездѣ вмѣсто n $n + 1$. Эти условія представляются всякій разъ, когда возможно взаимное превращеніе формъ противоположной активности. Разберемъ два случая, какіе могутъ представиться: съ одной стороны, тотъ, гдѣ активность обязана кристаллической структурѣ, какъ для ClO^3Na , а съ другой—тотъ, гдѣ она обязана молекулярному строенію тѣла. Для хлорновато-натріевой соли уклоненіе отъ

¹⁾ По условію, что 4° есть четвертная точка, при которой глазеритъ сосуществуетъ съ NaCl, KCl и Na⁺SO₄.
Прим. ред.

правила проявляется непосредственно: такъ какъ имѣются 2 компонента, ClO^3Na и H^2O , то мы видимъ, что условія при данной температурѣ опредѣляются одновременнымъ присутствіемъ пара (замѣненного случайно атмосфернымъ давленіемъ), насыщеннаго раствора и твердаго хлорноватаго натрія. Но этотъ послѣдній явно присутствуетъ въ 2 своихъ энантиоморфныхъ формахъ; слѣдовательно, мы имѣемъ 4 фазы вмѣсто 3, о которыхъ упоминали выше. То же явленіе наблюдается, но съ меньшей ясностью, у веществъ активныхъ, вслѣдствіе своей молекулярной структуры, когда они имѣютъ свойство самопроизвольно терять свою активность преобразованиемъ половины своего количества въ обратнаго изомера, безъ образования рацемическаго соединенія. Извѣстно, что нѣкоторыя изъ этихъ тѣлъ, какъ, напр., бромоянтарная кислота, теряютъ уже активность по *Walden*'у при обыкновенной температурѣ; всѣ же остальные—при нагреваніи. Состояніе неактивности опредѣляетъ точно во всѣхъ случаяхъ положеніе равновѣсія. Ясно, что и здѣсь получается лишняя фаза, съ появленіемъ новаго компонента, скажемъ, лѣваго видоизмѣненія; окончательно въ равновѣсіи при обыкновенной температурѣ присутствуетъ лѣвое и правое видоизмѣненія и паръ (или давленіе атмосферы); явленіе тождественно и при наличности растворителя. Подобное же исключеніе наблюдается, когда химическая реакція протекаетъ съ совмѣстнымъ образованіемъ активныхъ изомеровъ, какъ, напр., при взаимодействіи ICN^3 и N (C^2H^5) (C^3H^7) (C^4H^9).

Во всѣхъ аналогичныхъ случаяхъ причина исключенія является вслѣдствіе того, что неактивный комплексъ, насыщенный однимъ изъ измѣненій дѣятельнаго тѣла, будетъ въ равновѣсіи либо съ этимъ послѣднимъ, либо также съ его обратнымъ видоизмѣненіемъ; слѣдовательно, если это видоизмѣненіе можетъ образоваться изъ изомера, разсмотрѣннаго вначалѣ, то имѣется одной фазой больше. Наиболѣе глубокій смыслъ разобранныхъ явленій могъ бы быть разысканъ въ томъ фактѣ, что правило фазъ есть слѣдствіе термодинамическихъ законовъ, и что, съ точки зрѣнія термодинамики, лѣвый и правый изомеры активного соединенія тождественны.

Оставивъ въ сторонѣ разсмотрѣнный выше случай асимметріи, мы можемъ резюмировать правило фазъ въ слѣдующихъ выраженіяхъ: „**Число степеней свободы = числу компонентов + 2 — число условій**“. Въ этой формѣ законъ выражается нѣсколько нагляднѣе. Легко понять, что каждый компонентъ вноситъ съ собой степень свободы, говоря иначе, вноситъ новую возможность количественнаго измѣненія состава фазы; и вотъ почему, какъ мы уже замѣтили раньше, число компонентов находится въ прямой связи съ числомъ количественныхъ опредѣленій и превосходитъ это число на 1; послѣднее происходитъ благодаря тому, что одинъ изъ компонентов скрывается при анализѣ. Фактъ прибавки еще 2 степеней свободы происходитъ вслѣдствіе того, что давленіе и температура могутъ

быть измѣняемы; казалось бы, что нужно прибавить еще возможность измѣненія объема; но такая переменна не измѣнила бы ничего, кромѣ *количества фазъ, которыя правило фазъ вовсе не принимаетъ въ расчетъ*; наконецъ, ясно, что всякое новое условіе уничтожаетъ одну степень свободы; какъ условіе нужно понимать: давленіе, температуру и существованіе каждой фазы, т. е. число фазъ.

Въ заключеніе прибавлю, что въ обыкновенныхъ лабораторныхъ изысканіяхъ, производимыхъ въ открытыхъ сосудахъ, давленіе опредѣляется давленіемъ атмосферы и, слѣдовательно, число **2** въ вышеприведенномъ уравненіи должно быть замѣнено **1**; если же при этомъ поддерживать также и постоянную температуру, какъ, напр., при опредѣленіи растворимости, то вышеупомянутое число **2** исчезаетъ изъ уравненія окончательно, и число условій выражаетъ число фазъ. Если это послѣднее равно числу компонентовъ, то разбираемая система неизмѣняема.

