

541.  
F-41.

2018/34. —

Геру В.

Физическая  
химия ...



5411

Т. 41

Библиотека  
Военного ведомства  
ТЕХНИЧЕСКАЯ  
УНИВЕРСИТЕТСКАЯ  
БИБЛИОТЕКА  
ВОЕНКОМПЛЕКСА

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КАКЪ ОСНОВАНИЕ

АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ.

Библиотека Д. П. А. Э.  
Кл. № 876

Библиотека  
Военного ведомства



Государственная  
НАУЧНАЯ  
БИБЛИОТЕКА  
И. К. Т. В.

1938  
ПРОВЕРЕНО

880/19

541

36

741

ПРОВЕРКА  
ИЗДАНИЯ 1949

С. 310  
с. 310

ПРОВЕРЕНО  
1936 г. №

1888  
ОБЩЕСТВО

1.20

541.1  
J-41

541.1  
7415

# ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КАКЪ

## ОСНОВАНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ.

В. Герца,

профессора Бреславльскаго Университета.

Переводъ съ разрѣшенія и съ дополненіями автора съ нѣмецкаго  
изданія „Physikalische Chemie als Grundlage der analitischen Chemie  
von Professor Dr. W. Herz, Universität Breslau“

лаборанта Д. Д. Гарднера,

ПОДЪ РЕДАКЦІЕЙ

А. А. Яковкина.

профессора Технологическаго Института Императора Николая I.

Съ 13 чертежами въ текстѣ.

С.-ПЕТЕРБУРГЪ.

Изданіе К. Л. РИККЕРА.

Невскій просп., 14.

1911.



## Предисловіе къ нѣмецкому изданію.

Существенной задачей для химика, какъ изслѣдователя и учителя, является постановка преподаванія аналитической химіи на возможно широкихъ основаніяхъ. На сколько въ разрѣшеніи этой задачи участвуетъ физическая химія, впервые въ 1894 году показалъ В. Оствальдъ въ своихъ «научныхъ основаніяхъ аналитической химіи». Послѣ него цѣлое поколѣніе изслѣдователей работало надъ изученіемъ слѣдующихъ началъ въ области физической и аналитической химіи. Задачей настоящаго изданія является не столько сдѣлать новые шаги въ этомъ направленіи, сколько отмѣтить важнѣйшіе моменты, причѣмъ обращено особое вниманіе и на самое изложеніе. Я постарался остановиться только на тѣхъ главахъ физической химіи въ примѣненіи къ химическому анализу, которыя, на основаніи моего долготѣннаго опыта въ качествѣ руководителя и преподавателя Бреславльскаго Университета, мнѣ представляются имѣющими наибольшее значеніе для пониманія аналитическихъ процессовъ. Въ интересахъ наглядности и ясности я не стремился къ особой полнотѣ изложенія. Исходя изъ соображеній доступности, я полагаю, что плану настоящей книги наиболѣе отвѣчаетъ краткая форма изложенія, съ обращеніемъ особаго вниманія на дидактической моментъ. Такимъ путемъ, не только начинающему, но и аналитику старой школы предоставляется возможность по ознакомленіи съ настоящей монографіей легко перейти къ изученію болѣе страннныхъ руководствъ по физической химіи. Изложеніе спеціальной части аналитической химіи съ точки зрѣнія физической химіи мною было предпринято еще нѣсколько лѣтъ тому назадъ вмѣстѣ съ Р. Абеггомъ. (Р. Абеггъ и В. Герцъ «Химическій практикумъ». Гёттингенъ, 1 изданіе 1900 г., 2-ое изданіе 1904 г.).

В. Герцъ.

Бреславль.  
Октябрь 1907 г.



Давая Вамъ разрѣшеніе на переводъ моей монографіи «физическая химія какъ основаніе аналитической химіи», прошу Васъ сдѣлать рядъ измѣненій въ текстѣ по прилагаемому исправленному экземпляру.

В. Герцъ.

Бреславль.  
Апрѣль 1910 года.

### Предисловіе къ русскому изданію.

Въ настоящее время изученіе аналитической химіи какъ съ теоретической, такъ и экспериментальной стороны является невозможнымъ безъ знакомства съ физической химіей. Между тѣмъ въ русскихъ университетахъ и специальныхъ учебныхъ заведеніяхъ физическая химія преподается послѣ аналитической, а на нѣкоторыхъ отдѣленіяхъ (напр., біологическомъ) совсѣмъ не преподается. Въ виду этого появленіе въ русскомъ переводѣ краткаго учебника физической химіи проф. В. Герца, специально направленного къ изученію аналитической химіи, нужно признать цѣлесообразнымъ.

Переводъ сдѣланъ съ нѣмецкаго подлинника, исправленного и дополненного авторомъ для 2-го изданія. Терминологія научныхъ названій, принятая авторомъ, оставлена безъ измѣненія, хотя нѣкоторые термины и не соотвѣтствуютъ общепринятымъ; напр., электропроводимость раствора, отнесенная къ одному эквиваленту электролита, авторомъ названа удѣльной (Die spezifische Leitfähigkeit), хотя обыкновенно ее называютъ эквивалентной и молекулярной.

А. Яковкинъ.

С.-Петербургъ.  
Январь 1911 года.

## ОГЛАВЛЕНІЕ.

	СТРАН.
Предисловіе къ нѣмецкому изданію . . . . .	III
Предисловіе къ русскому изданію . . . . .	IV
ГЛАВА I. Введеніе. Опредѣленіе агрегатныхъ состояній . . . . .	1
ГЛАВА II. Газовые законы. Законъ Авогадро. Опредѣленія молекулярнаго вѣса. Аномальныя плотности паровъ. Опредѣленіе степени диссоціаціи. Уравненіе ванъ-деръ-Ваальса . . . . .	5
ГЛАВА III. Теорія растворовъ. Законы осмотическаго давленія. Опредѣленіе молекулярнаго вѣса по пониженію температуры замерзанія и повышенію температуры кипѣнія . . . . .	16
ГЛАВА IV. Отклоненія въ молекулярныхъ вѣсахъ растворенныхъ веществъ. Теорія электролитической диссоціаціи. Степень диссоціаціи . . . . .	26
ГЛАВА V. Законы электронейтральности въ растворахъ. Валентность. Ионныя реакціи. Опредѣленія кислотъ, основаній и солей. Электрическое сродство. Упругость разложенія. Комплексныя іоны. Гидролизъ. Процессы окисленія и восстановленія . . . . .	34
ГЛАВА VI. Ионизація и физическія свойства. Цвѣтъ. Вращеніе плоскости поляризаціи. Законъ термонеutrальности. Теплота нейтрализаціи . . . . .	49
ГЛАВА VII. Коллоидальные растворы. Скорость диффузіи. Оптическія свойства. Молекулярные вѣса. Электрическія свойства. Полученіе коллоидальныхъ растворовъ. Осажденіе коллоидальныхъ растворовъ. Гидрозоль. Гидрогель . . . . .	56
ГЛАВА VIII. Твердые растворы. Диаграмма плавкости. Опредѣленіе соединеній . . . . .	67
ГЛАВА IX. Отдѣлы химической механики. Однородныя и разнородныя системы. Химическое разновѣсіе. Законъ дѣйствія массъ. Приложеніе его къ диссоціаціи газовъ . . . . .	70
ГЛАВА X. Законъ дѣйствія массъ и электролитическая диссоціація. Пониженіе диссоціаціи при прибавленіи электролитовъ съ тѣми же іонами. Произведеніе растворимости. Уменьшеніе растворимости при прибавленіи электролитовъ съ тѣми же іонами. Степень гидролиза . . . . .	76



ГЛАВА XI. Разнородныя системы. Возможные случаи равновѣсія согласно правилу фазъ. Примѣненія правила фазъ. Конденсированныя системы . . . . .	87
ГЛАВА XII. Составъ отдѣльныхъ фазъ въ разнородной системѣ. Постоянство активныхъ массъ твердыхъ фазъ. Законъ поглощенія Генри. Законъ распределенія и его примѣненіе . . . . .	94
ГЛАВА XIII. Скорость реакціи въ однородныхъ системахъ. Уравненія мономолекулярныхъ и полимолекулярныхъ реакцій. Вліяніе температуры и растворителя на скорость реакціи. Катализъ. Скорость реакціи въ разнородныхъ системахъ . . . . .	105
Заключеніе . . . . .	117
Именной указатель . . . . .	119
Алфавитный указатель . . . . .	121

### Замѣченная опечатка.

Стран.	Строка.	Напечатано:	Должно быть:
16	14 снизу	какъ	какъ.

## ГЛАВА I.

### Введеніе. Определеніе агрегатныхъ состояній.

Подобно всякой другой отрасли естествознанія, химія ставитъ изслѣдователю теоретическія и экспериментальныя задачи. Знакомство съ большимъ количествомъ фактовъ и группировка ихъ въ систему является недостаточнымъ, такъ какъ естествоиспытатель на каждомъ шагѣ встрѣчается съ новыми данными, и только экспериментъ рѣшаетъ вопросъ о пользѣ теоретическихъ воззрѣній. Нерѣдко для подтвержденія или опроверженія извѣстнаго построенія необходима долготѣнная опытная работа; такая кропотливая экспериментальная работа, иногда имѣющая ремесленный характеръ, приводитъ къ сужденію, выражаемому даже въ наше время, о превосходствѣ философскихъ, филологическихъ и историческихъ знаній надъ естественнонаучными. Подобная переоцѣнка гуманитарныхъ наукъ не требуетъ, конечно, опроверженія, такъ какъ развитіе современной культуры является практическимъ слѣдствіемъ естествознанія, теоретическое же его значеніе подтверждается тѣмъ, что ни одно современное міровоззрѣніе не можетъ отказаться отъ основъ естественнонаучнаго познанія.

Изъ всѣхъ областей естествознанія аналитической химіи наиболѣе часто дѣлается упрекъ въ томъ, что она является ремесломъ, а не научнымъ занятіемъ. Такой упрекъ отчасти находитъ себѣ оправданіе въ томъ, что многіе аналитики привыкли къ машинальной работѣ и постоянно безотчетно повторяютъ однѣ и тѣ же аналитическія манипуляціи; справедливо и то, что многіе аналитическіе методы возникли на почвѣ инстинктивныхъ или совершенно случайныхъ изысканій, а не на строго научныхъ построеніяхъ. Но, съ другой стороны, слѣдуетъ отмѣтить, что



аналитическая химія въ цѣломъ представляетъ экстрактъ изъ точно изученныхъ и систематически составленныхъ свойствъ элементовъ и что реакціями аналитической химіи можно овладѣть только тогда, когда извѣстно ихъ научное обоснованіе, т. е. при разсмотрѣніи явленій аналитической химіи съ точки зрѣнія общей химіи. Если встать на эту точку зрѣнія, то аналитическая химія пріобрѣтаетъ особую привлекательность, причемъ самое примѣненіе ученій общей химіи въ области химическаго анализа представляетъ собою чрезвычайно благодарную задачу \*).

Въ связи съ различіемъ въ постановкѣ вопросовъ въ аналитической химіи имѣются два отдѣла, качественный и количественный, съ которыми приходится встрѣчаться въ равной мѣрѣ при научной разработкѣ вопросовъ; оба отдѣла предъявляютъ большія требованія въ отношеніи экспериментальной техники изслѣдователя. Чѣмъ точнѣе произведена каждая манипуляція, тѣмъ надежнѣе становится результатъ. Въ этомъ — значеніе техники работы; но число пріемовъ такъ велико и для исполненія каждаго пріема требуется столько обсужденія, что только опытный аналитикъ можетъ оцѣнить это искусство; этимъ и объясняется то эстетическое наслажденіе, которое доставляютъ точныя аналитическія изслѣдованія.

Преобладающее количество химическихъ, а, слѣдовательно, и аналитическихъ реакцій происходитъ между газами и растворами. Въ твердомъ состояніи тѣла соединяются между собою такъ медленно, что ихъ превращенія не могутъ быть принимаемы въ расчетъ; при реакціи жидкостей всегда наблюдается большее или меньшее взаимное раствореніе. Поэтому, научныя основанія химическихъ процессовъ предполагаютъ знакомство съ общими свойствами газообразныхъ и растворенныхъ веществъ.

Природа газовъ наиболѣе просто освѣщается тѣмъ фактомъ, что газы равномерно заполняютъ все предоставленное имъ пространство. Форма и объемъ газа опредѣляются всегда сосудомъ, въ которомъ газъ заключенъ. Внутренней причиной этого свойства является то, что газы неме-

\*) Впервые эта задача въ широкомъ масштабѣ выполнена В. Оствальдомъ въ его «научныхъ основаніяхъ аналитической химіи» (Лейпцигъ, 1894). Есть русскій переводъ.

ленно слѣдуютъ всякому измѣненію давленія и температуры; поэтому, достаточно наличности разностей давленія и температуры, получающихся при перемѣщеніи газа изъ одного сосуда въ другой, чтобы газъ занялъ пространство даннаго сосуда. При постоянномъ давленіи и температурѣ постоянны и объемъ газа.

Жидкостямъ въ меньшей степени присуще свойство заполнять предоставленное имъ пространство; несправедливо, впрочемъ, столь обычное прежде опредѣленіе, что жидкія тѣла имѣютъ опредѣленный объемъ, но не имѣютъ опредѣленной формы. Вѣдь подобно газамъ, и у жидкостей объемъ зависитъ отъ давленія и температуры, хотя, конечно, эта зависимость не столь ясно выражена. Итакъ, въ этомъ направленіи не существуетъ принципиальнаго различія между обоими агрегатными состояніями. Наиболѣе ясно жидкости отъ газовъ отличаются по способности образовывать особую поверхность. Газы никогда не образуютъ двухъ слоевъ, но сполна смѣшиваются между собой; жидкости же могутъ образовывать раздѣляющіе слои или поверхности.

Опытъ показываетъ, что въ жидкостяхъ всѣ направленія равноцѣпны; это значитъ, что вызванное въ одной части жидкости дѣйствіе равномерно распространяется по всѣмъ направленіямъ. Эта равноцѣпность или изотропія сближаетъ жидкости въ собственномъ смыслѣ этого слова съ такъ называемыми аморфными твердыми веществами, какъ, напр., смолой или стекломъ, въ которыхъ всѣ дѣйствія также распространяются одинаково, съ тою только разницей, что капельно-жидкія вещества легко подвижны, а твердыя аморфныя тѣла являются неподвижными. Различіе это покоится исключительно на особенностяхъ внутренняго тренія, которое у жидкостей мало и подвижность соответственно велика, тогда какъ у аморфныхъ твердыхъ веществъ мы имѣемъ какъ разъ противоположное. Все же можно разсматривать аморфныя твердыя вещества, какъ жидкости съ большимъ внутреннимъ треніемъ; послѣднее уменьшается при нагрѣваніи, причемъ аморфныя соединенія постепенно размягчаются и подъ конецъ становятся совершенно жидкими, хотя здѣсь нѣтъ никакихъ основаній допустить наличность перехода вещества изъ одного состоянія въ другое.

Было бы преждевременнымъ заключить отсюда, что всѣ застывшія тѣла представляютъ собою жидкости съ очень большимъ



внутреннимъ треніемъ. Изъ принятаго, однако, прежде опредѣленія, что твердыя тѣла имѣютъ постоянную форму и объемъ, нельзя заключить о наличности особаго агрегатнаго состоянія, такъ какъ у всѣхъ твердыхъ тѣлъ объемъ такъ же зависитъ отъ давленія и температуры, какъ у газовъ, хотя и въ значительно меньшей степени. Зато отъ только что упомянутыхъ изотропныхъ тѣлъ рѣзко отличаются кристаллическія вещества, у которыхъ различныя направленія относятся различно при дѣйствіи силъ. У кристалловъ каждое дѣйствіе распространяется по разнымъ направленіямъ различно, и однородность кристалловъ проявляется только въ томъ, что тѣ части кристалла, которыя расположены симметрично, симметричны и въ физическомъ и въ химическомъ отношеніяхъ. Кристаллическія тѣла при медленномъ измѣненіи свойствъ не переходятъ постепенно въ капельно-жидкое состояніе, а имѣютъ точку неустойчиваго состоянія, точку плавленія, въ которой вся совокупность ихъ свойствъ испытываетъ внезапное измѣненіе.

Въ виду упомянутыхъ соображеній возможно для трехъ агрегатныхъ состояній предложить слѣдующую схему съ тою, впрочемъ, оговоркою, что каждое опредѣленіе устанавливаетъ произвольныя границы, тогда какъ въ природѣ извѣстны только переходы:

#### I. Изотропныя состоянія:

- a) безъ наличности раздѣляющей поверхности: газы;
- b) съ наличностью раздѣляющей поверхности:
  - а) съ малымъ внутреннимъ треніемъ: капельно-жидкія вещества;
  - б) съ большимъ внутреннимъ треніемъ: аморфныя твердыя вещества.

#### II. Анизотропныя состоянія: \*) кристаллы.

\*) Сюда относятся также изученные О. Леманомъ, Шенкомъ, Форлэндеромъ и другими «жидкіе кристаллы», т. е. такія тѣла, которыя кажутся капельно-жидкими, но, вмѣстѣ съ тѣмъ, анизотропны и представляютъ, напримѣръ, въ поляризованномъ свѣтѣ оптическія явленія, характерныя для кристалловъ. Впрочемъ, по мнѣнію Таммана, Нернста и нѣкоторыхъ другихъ эти жидкіе кристаллы не являются химическими индивидуумами, а эмульсіями двухъ жидкостей, такъ что оптическія явленія зависятъ отъ преломленія и диффракціи суспензированныхъ частицъ.

## ГЛАВА II.

### Газовые законы. Законъ Авогадро. Опредѣленія молекулярнаго вѣса. Аномальныя плотности паровъ. Опредѣленіе степени диссоціаціи. Уравненіе ванъ-дэръ-Ваальса.

Выше уже было упомянуто, что объемъ газа сильно зависитъ отъ измѣненій температуры и давленія. Законъ, устанавливающий взаимоотношеніе между давленіемъ и объемомъ при постоянной температурѣ, впервые провозглашенъ былъ Бойлемъ, а скоро спустя вновь подтвержденъ Мариоттомъ, почему и называется закономъ Бойль-Мариотта. Этотъ законъ гласитъ, что при постоянной температурѣ объемъ обратно пропорціоналенъ давленію, или, выражаясь математически, при соответствующихъ величинахъ  $p$  и  $v$ ,  $p_1$  и  $v_1$ , для давленія и объема газа, имѣемъ:

$$\frac{p}{p_1} = \frac{v_1}{v}$$

При перемноженіи получаемъ:

$$pv = p_1 v_1,$$

откуда окончательно получается

$$pv = \text{const.},$$

такъ какъ это взаимоотношеніе справедливо для всѣхъ величинъ давленія и объема, и равенство произведеній всегда доказывается одинаковымъ путемъ.

Законъ, поясняющій вліяніе температуры, обыкновенно называется закономъ Гэй-Люссака, хотя онъ почти одновременно былъ установленъ Гэй-Люссакомъ и Дальтономъ.

При постоянномъ давленіи объемъ cadaго газа увеличивается, при повышеніи температуры на одинъ градусъ Цельсія, на  $\frac{1}{273}$  того объема, который онъ занималъ при  $0^\circ$ . Если обозначить черезъ  $v_0$  объемъ при  $0^\circ$  и черезъ  $v_t$  объемъ при  $t^\circ$ , то законъ выразится слѣдующей формулой:

$$v_t = v_0 \left( 1 + \frac{t}{273} \right) \dots \dots \dots (1)$$



Аналогичная зависимость наблюдается при увеличении давления газа с повышением температуры при постоянном объеме. При соответствующих обозначениях получаемъ:

$$p_t = p_0 \left( 1 + \frac{t}{273} \right) \dots \dots \dots (2)$$

Эти законы можно выразить въ другомъ видѣ.

При понижении температуры объемъ (давление) уменьшается въ той же зависимости, въ какой онъ увеличивается по предыдущей формулѣ, т. е.:

$$v_{-t} = v_0 \left( 1 - \frac{t}{273} \right)$$

$$p_{-t} = p_0 \left( 1 - \frac{t}{273} \right).$$

При понижении температуры до  $-273^\circ$ , эти уравнения принимаютъ слѣдующій видъ:

$$v_{-273} = v_0 \left( 1 - \frac{273}{273} \right) = v_0 - v_0 = 0$$

$$p_{-273} = p_0 \left( 1 - \frac{273}{273} \right) = p_0 - p_0 = 0$$

Итакъ, при  $273^\circ$  давление и объемъ газа должны были бы исчезнуть, если только газовые законы справедливы при столь низкой температурѣ. Однако это, очевидно, несправедливо, такъ опытомъ установлено, что уже при болѣе высокихъ температурахъ [температуру  $-273^\circ$  до сихъ поръ получить не удалось\*)] наблюдаются существенныя отклонения отъ газовыхъ законовъ. Итакъ, температура  $-273^\circ$  имѣетъ только теоретическое значеніе. Въ наукѣ этой температурой воспользовались какъ нулевой точкой температурной шкалы; эту точку называютъ точкой абсолютнаго нуля, а исчисляемая отъ нея температура считаются абсолютными температурами. Последнія отличаются отъ обычныхъ температурныхъ данныхъ по Цельсію тѣмъ, что между двумя исходными точками обѣихъ шкалъ

\*) Ольшевскій полагаетъ, что наиболѣе низкая найденная температура  $-271,3^\circ$ .

имѣется  $273^\circ$ , такъ что абсолютная температура  $T$  равна температурѣ по Цельсію  $t + 273^\circ$ ,

$$T = t + 273^\circ.$$

Если теперь вставить въ уравнения (1) и (2) получаемыя обозначенія для  $t$ , то формула, выражающая законъ Гэй-Люссака, видоизмѣнится такъ:

$$v_t = v_0 \left( 1 + \frac{T - 273}{273} \right)$$

$$p_t = p_0 \left( 1 + \frac{T - 273}{273} \right).$$

При вычислении получаемъ:

$$v_t = v_0 \left( 1 + \frac{T}{273} - 1 \right)$$

$$p_t = p_0 \left( 1 + \frac{T}{273} - 1 \right)$$

или, по сокращеніи  $+1$  и  $-1$ :

$$v_t = \frac{v_0 T}{273} \text{ и } p_t = \frac{p_0 T}{273}$$

Такъ какъ  $v_0$  при постоянномъ давленіи и  $p_0$  при постоянномъ объемѣ представляютъ вполне опредѣленныя величины, то  $\frac{v_0}{273}$  и  $\frac{p_0}{273}$  выражаютъ постоянныя величины, такъ что оба уравненія пріобрѣтаютъ слѣдующій видъ:

$$v_t = \text{const. } T$$

$$\text{и } p_t = \text{const. } T \dots \dots \dots (3)$$

Отсюда получаемъ слѣдующее: при постоянномъ давленіи объемъ газа (а при постоянномъ объемѣ давленіе газа) пропорціональны абсолютной температурѣ.

Законы Бойль-Маріотта и Гэй-Люссака можно также выразить въ одномъ уравненіи:

$$pv = RT,$$

гдѣ  $R$  есть величина постоянная; это уравненіе называется уравненіемъ состоянія газовъ; если въ этой формулѣ принять



одну изъ трехъ переменныхъ величинъ  $p$ ,  $v$ ,  $T$  за величину постоянную, то получается либо окончательное уравнение закона Бойль-Мариотта, или же одно изъ уравнений (3).

Другой законъ, также чрезвычайно важный для теории газовъ, это такъ называемый объемный законъ газовъ: объемы взаимодействующихъ газовъ находятся — въ отношеніи другъ друга, а также въ отношеніи объема образующагося при реакціи газообразнаго продукта — въ простомъ отношеніи, выражающемся цѣлымъ числомъ, при томъ необходимомъ условіи, что всѣ измѣренія объемовъ произведены при одинаковомъ давленіи и при одной и той же температурѣ. Этотъ законъ въ 1808 г. установленъ Гэй-Люссакомъ и также носитъ его имя. Къ этому закону примыкаетъ, какъ извѣстно, блестящій теоретическій выводъ Авогадро (1811 г.), который, для объясненія простоты и однообразности построенія объемныхъ отношеній газовъ, предположилъ, что мельчайшія, самостоятельны существующія частицы (такъ называемыя молекулы), изъ которыхъ построены какъ газы, такъ и всѣ другія вещества, находятся между собою въ простомъ отношеніи.

Такое наиболѣе простое отношеніе будетъ слѣдующее: равные объемы всѣхъ газовъ содержатъ при одномъ и томъ же давленіи и одинаковой температурѣ одинаковое число частицъ (молекулъ).

Доказать справедливость вывода Авогадро, конечно, не представляется возможнымъ, такъ какъ сами молекулы суть только теоретическія вспомогательныя построенія. Впрочемъ, пригодность молекулярной теории вполне доказывается всѣми успѣхами въ области самыхъ разнообразныхъ отдѣловъ химіи и физики, такъ что, не переоцѣнивая значенія этой теории, можно утверждать, что исключеніе понятія «о молекулѣ» изъ области естествознанія, въ особенности химіи и физики, привело бы къ значительной потерѣ въ наглядности.

Ученіе о молекулахъ стало нагляднымъ благодаря тому, что на основаніи этого вывода стало возможнымъ весьма просто опредѣлять относительные вѣса молекулъ, т. е. во сколько разъ молекула одного газа тяжелѣе или легче молекулъ другого газа. Такимъ образомъ создалась таблица молекулярныхъ вѣсовъ, въ основу которой положено сравненіе каждаго газа съ даннымъ газомъ, принятымъ за единицу.

За единицу принять кислородъ, атомный вѣсъ котораго установленъ международной комиссіей; атомные же вѣса остальныхъ элементовъ установлены въ отношеніи кислорода. Между атомами и молекулами существуютъ близкія соотношенія, такъ какъ молекулы либо состоятъ изъ одного атома, т. е. мельчайшей участвующей въ реакціяхъ части вещества, либо онѣ состоятъ изъ нѣсколькихъ атомовъ, что наблюдается всегда у соединеній, а иногда и у элементовъ. Что молекулы элементовъ могутъ состояться изъ нѣсколькихъ атомовъ, слѣдуетъ изъ соображенія, въ основѣ котораго лежатъ объемный законъ Гэй-Люссака и законъ Авогадро. Остановимся для примѣра на слѣдующемъ хорошо извѣстномъ фактѣ: одинъ объемъ водорода и одинъ объемъ хлора даютъ два объема хлористо-водороднаго газа. По закону Авогадро мы имѣемъ равное число частицъ водорода и хлора, количество же полученныхъ молекулъ хлористаго водорода двойное, что соотвѣтствуетъ двойному объему. Если бы наименьшими частями водорода и хлора были ихъ атомы, то пришлось бы принять, что въ хлористомъ водородѣ имѣются полуатомы, такъ какъ каждая часть хлористаго водорода состоитъ изъ водорода и хлора, а количество частицъ хлористаго водорода существуетъ двойное. Однако, допущеніе наличности полуатомовъ противорѣчитъ самому понятію объ атомѣ\*). Это противорѣчіе исчезаетъ, если допустить, что мельчайшія свободно существующія части водорода и хлора состоятъ изъ двухъ атомовъ. Такимъ же путемъ можно показать, что молекулы кислорода также состоятъ изъ двухъ атомовъ. Въ отдѣльныхъ случаяхъ молекулы элементовъ состоятъ изъ ббльшаго числа атомовъ; у нѣкоторыхъ элементовъ приходится принять, что молекула состоитъ изъ одного атома\*\*).

Было уже упомянуто, что международная комиссія согласилась принять за единицу кислородъ, атомный вѣсъ котораго, изъ

\*) Современное развитіе ученій о радиоактивности, спектроскопіи и катодныхъ лучахъ даетъ основаніе допустить, что химическіе атомы состоятъ изъ электроновъ, причемъ атомъ водорода содержитъ 2.000 электроновъ. Однако и эти данныя не нарушаютъ сдѣланнаго нами заключенія, такъ какъ намъ неизвѣстна ни одна реакція химическаго дѣйствія этихъ электроновъ.

\*\*) Справедливость этого положенія подтверждается данными, добытыми изъ опредѣленій удѣльной теплоты газовъ, о чемъ см. болѣе пространные курсы.



практическихъ соображеній, принять равнымъ 16. Отсюда ясно, что молекула кислорода, состоящая изъ двухъ атомовъ, равна 32, и это число является исходнымъ при опредѣленіи молекулярныхъ вѣсовъ.

Поясимъ на примѣрѣ опредѣленіе молекулярнаго вѣса по закону Авогадро. Одинъ литръ кислорода при 0° и 760 мм. давленія вѣситъ 1.4296 грм.; 1 литръ газообразнаго хлора при тѣхъ же условіяхъ вѣситъ 3.208 грм. Такъ какъ при полученіи вѣса одного литра кислорода и одного литра хлора въ сущности взвѣшены равныя количества молекулъ кислорода и хлора, то, обозначивъ число молекулъ кислорода въ литрѣ черезъ  $n$  и вѣсъ каждой молекулы черезъ 32, получаемъ:

$$1.4296 = n \cdot 32.$$

Одинъ литръ хлора содержитъ то же число молекулъ; вѣсъ отдѣльной молекулы неизвѣстенъ и равенъ  $x$ . Тогда получаемъ:

$$3 \cdot 208 = n \cdot x.$$

При дѣленіи второго уравненія на первое и по сокращеніи на величину  $n$ , имѣемъ:

$$\frac{3 \cdot 208}{1 \cdot 4296} = \frac{x}{32},$$

откуда  $x$ , т. е. молекулярный вѣсъ хлора = 70.906.

Итакъ, опредѣленіе молекулярнаго вѣса сводится къ взвѣшиванію газовыхъ объемовъ, или, какъ говорятъ, къ опредѣленію плотности паровъ. Эта задача несложна, когда рѣчь идетъ о веществѣ, которое газообразно при комнатной температурѣ. Для опытовъ пользуются стекляннымъ шаромъ, снабженнымъ двумя отводными трубками съ хорошо притертыми кранами; этотъ шаръ взвѣшиваютъ сперва безъ воздуха, а затѣмъ съ изслѣдуемымъ газомъ. Разность при взвѣшиваніи равна вѣсу изслѣдуемаго газа.

Чтобы не вводить поправки при этомъ взвѣшиваніи на вѣсъ вытѣсненнаго воздуха, полезно, по примѣру Реньо, помѣстить на другомъ плечѣ вѣсовъ второй стеклянный шаръ тѣхъ же размѣровъ и при тѣхъ же условіяхъ. Опытъ усложняется, когда рѣчь идетъ о такихъ веществахъ, которыя переходятъ въ газообразное состояніе при болѣе высокихъ температурахъ. Тогда

пользуются методами Дюма (1827 г.), Гэй-Люссака-Гофмана (1868 г.) или Виктора Мейера (1878 г.), которые подробно изложены въ болѣе пространныхъ руководствахъ. Для очень высокихъ температуръ наиболѣе примѣнимъ методъ Виктора Мейера\*).

Въ уравненіи состоянія газовъ для константы  $R$  получаютъ очень простыя отношенія, если сравниваются такіе объемы газовъ, которые взяты въ отношеніяхъ молекулярныхъ вѣсовъ. То вѣсовое количество вещества въ граммахъ, которое взято въ отношеніи молекулярнаго вѣса, называется граммъ-молекулой. Такимъ образомъ законъ Авогадро можетъ быть выраженъ и такъ: равныя количества граммъ-молекулъ всѣхъ газовъ занимаютъ при одинаковомъ давленіи и одной и той же температурѣ равныя объемы. Итакъ, въ уравненіи состоянія газовъ для одной граммъ-молекулы величина  $v$  одинакова для всѣхъ газовъ, откуда, при предполагаемомъ равенствѣ  $p$  и  $T$ , для всѣхъ газовъ получается одна и та же величина для  $R$ ; ее можно вычислить слѣдующимъ образомъ: опытъ показываетъ, что при 0° и 760 мм. давленія граммъ-молекула всякаго газа занимаетъ 22.384 куб. сант. (т. е. приблизительно 22.4 литра), откуда получается величина  $v$ . Давленіе ртути при 760 мм. соотвѣтствуетъ давленію 1033.6 грм. на 1 квадратный сантиметръ, эта величина отвѣчаетъ  $p$ ; наконецъ, величина  $T$  при вышеприведенномъ предположеніи въ абсолютныхъ единицахъ равна 273°. Если вставить эти величины въ уравненіе состоянія, то  $R$  въ граммъ-сантиметрахъ будетъ:

$$R = \frac{pv}{T} = \frac{1033.6 \times 22.384}{273} = 84.746.$$

Остановимся особо на такъ называемыхъ аномальныхъ плотностяхъ паровъ, когда вычисленный, путемъ взвѣшиванія объема газа, молекулярный вѣсъ не совпадаетъ съ химическимъ характеромъ изслѣдуемаго вещества. Для примѣра возьмемъ пятихлористый фосфоръ: количественныя опредѣленія показываютъ, что всегда на 1 атомъ фосфора приходятся 5 атомовъ хлора, что соотвѣтствуетъ наиболѣе простой формулѣ

\*) Нернстъ, Nachr. d. königl. Ges. d. Wissensch. Göttingen 1903, 75.



$\text{PCl}_5$ , молекулярный вѣсъ которой при сложении атомныхъ вѣсовъ долженъ бы равняться 208.3. Если бы непосредственное опредѣленіе молекулярнаго вѣса по плотности паровъ привело къ этой величинѣ, то была бы доказана справедливость вышеуказанной формулы. Не было бы удивительно, если бы при взвѣшиваніи паровъ пятихлористаго фосфора получили числа 416.6 или 624.9; мы бы тогда заключили, что молекула пятихлористаго фосфора имѣетъ формулу  $\text{P}_2\text{Cl}_{10}$  или  $\text{P}_3\text{Cl}_{15}$ , что также совпало бы съ процентнымъ составомъ вещества. На самомъ же дѣлѣ при опредѣленіи плотности паровъ получается величина меньшая, чѣмъ 208.3. Такой результатъ неблагопріятенъ, такъ какъ пришлось бы придти къ формулѣ, въ которой содержался бы не цѣлый атомъ фосфора, а его дробная часть, а такое заключеніе противорѣчитъ основамъ атомной теоріи\*). Кромѣ того слѣдуетъ отмѣтить, что молекулярный вѣсъ пятихлористаго фосфора, найденный путемъ взвѣшиванія объемовъ его паровъ, колеблется съ измѣненіемъ температуры; чѣмъ ниже температура, тѣмъ болѣе приближается вѣсъ къ 208.3; чѣмъ выше температура, тѣмъ ближе онъ подходитъ къ половинной величинѣ, т. е. 105.

Для упомянутаго случая, какъ и для другихъ аналогичныхъ комбинацій, установлено слѣдующее объясненіе.

Слишкомъ малый молекулярный вѣсъ, измѣняющійся съ температурой, всегда встрѣчается у газовъ, обнаруживающихъ разложеніе въ зависимости отъ степени нагрѣванія и при томъ такъ, что при охлажденіи вновь получается первоначальное значеніе.

Каждой температурѣ соотвѣтствуетъ опредѣленная степень разложенія, т. е. строго опредѣленное отношеніе между еще неразложившимся веществомъ и продуктами разложенія. Такое разложеніе, увеличивающееся съ повышеніемъ температуры и уменьшающееся при пониженіи температуры, называется диссоціаціею\*\*); отношеніе при каждой данной температурѣ разложившихся молекулъ къ общему первоначальному числу ихъ называется степенью диссоціаціи.

Аномальные молекулярные вѣса вполне объясняются явленіями диссоціаціи. Вернемся къ разсматриваемому примѣру. Если

\*) См. прим. на стр. 9.

\*\*) Рѣчь идетъ о специальномъ случаѣ химическаго равновѣсія, на которомъ мы остановимся подробнѣе въ главѣ 9.

изслѣдуется плотность паровъ пятихлористаго фосфора при очень высокой температурѣ, то, какъ уже указано, для молекулярнаго вѣса получается приблизительно число 105. Пары пятихлористаго фосфора при такой высокой температурѣ значительно распадаются по уравненію:



Отсюда видно, что каждая молекула пятихлористаго фосфора распадается на двѣ новыя молекулы, причемъ теоретическій молекулярный вѣсъ пятихлористаго фосфора (280.3) распределяется на двѣ молекулы, откуда и получается кажущійся молекулярный вѣсъ въ половинномъ размѣрѣ. При нѣкоторой опредѣленной—болѣе низкой—температурѣ распаденіе произойдетъ такимъ образомъ, что изъ двухъ молекулъ пятихлористаго фосфора только одна распадается на молекулу хлора и треххлористаго фосфора; въ такомъ случаѣ на мѣсто двухъ молекулъ въ дѣйствительности получается три молекулы; отсюда кажущаяся величина молекулярнаго вѣса будетъ равна двумъ третямъ теоретическаго молекулярнаго вѣса 208.3. Такимъ образомъ, каждой степени диссоціаціи соотвѣтствуетъ кажущаяся величина молекулярнаго вѣса, а каждой величинѣ молекулярнаго вѣса отвѣчаетъ вполне опредѣленная степень диссоціаціи.

Степень диссоціаціи легко вычисляется изъ кажущагося молекулярнаго вѣса, если одновременно извѣстенъ теоретическій молекулярный вѣсъ, полученный путемъ сложения атомныхъ вѣсовъ, входящихъ въ составъ молекулы элементовъ, на основаніи анализа даннаго вещества. Пусть количество первоначальныхъ молекулъ въ данномъ объемѣ газа равно  $n$ ; степень диссоціаціи при температурѣ, при которой плотность пара распадающагося вещества равно  $\delta_1$ , будетъ  $\alpha$ ; число частей на которыя распадается каждая молекула, равно  $m$ . При этихъ условіяхъ изъ общаго числа  $n$  молекулъ распадаются  $n\alpha$  молекулъ, количество же не разложившихся молекулъ будетъ  $n(1 - \alpha)$ . Такъ какъ каждая изъ разложившихся молекулъ образуетъ  $m$  частей, то общее количество наличныхъ отдѣльныхъ частицъ выразится уравненіемъ:

$$n(1 - \alpha) + n\alpha m = n - n\alpha + n\alpha m = n[1 + \alpha(m - 1)].$$

Полученное число частицъ соотвѣтствуетъ найденной плотности паровъ  $\delta_1$ , тогда какъ первоначально имѣвшіяся  $n$  моле-



куль въ неразложенномъ состояніи по аналитической формулѣ дали бы плотность паровъ равную  $\delta$ . Законъ Авогадро, согласно которому равныя количества граммъ—молекулъ различныхъ газовъ имѣютъ равныя объемы, учитъ, что плотности паровъ обратно пропорціональны числу молекулъ; откуда:

$$\frac{\delta}{\delta_1} = \frac{n[1 + \alpha(m - 1)]}{n}$$

Въ этомъ уравненіи величина  $n$  сокращается, откуда для степени диссоціаціи получаемъ окончательную формулу:

$$\alpha = \frac{\delta - \delta_1}{\delta_1(m - 1)}$$

Подобныя явленія диссоціаціи имѣютъ мѣсто и у газообразныхъ элементарныхъ веществъ, причемъ впервые на такой случай въ 1880 г. указалъ Викторъ Мейеръ. При изслѣдованіи паровъ іода до  $600^\circ$  получаютъ вѣсовыя величины, изъ которыхъ молекулярный вѣсъ іода вычисляется приблизительно равнымъ 254; такъ какъ атомный вѣсъ іода приблизительно 127, то получается отсюда молекулярная формула  $J_2$ . При температурахъ около  $1500^\circ$  плотность паровъ іода равна 130. Очевидно наступило разложеніе по уравненію.

$$J_2 = 2J.$$

Газовые законы, какъ видно, являются лишь приближительными; впрочемъ, при нормальныхъ условіяхъ, когда температура не отклонилась слишкомъ рѣзко, и давленіе, при которомъ находится газъ, чрезмѣрно не увеличилось, газы близко слѣдуютъ этимъ законамъ, благодаря чему является возможнымъ представить «идеальный» газъ, который по своимъ свойствамъ абсолютно подчиняется этимъ законамъ.

При аномальныхъ условіяхъ, при очень низкихъ температурахъ и большихъ давленіяхъ отклоненія отъ газовыхъ законовъ становятся весьма замѣтными. Выше, при разсмотрѣніи абсолютнаго нуля, уже было упомянуто, что при низкихъ температурахъ не дѣйствителенъ законъ расширенія газовъ отъ нагрѣванія. Эти отклоненія пытается объяснить кинетическая теорія газовъ, согласно которой молекулы газовъ представляютъ сполна упругіе шары, находящіеся другъ отъ друга въ такомъ разстояніи, что они не притягиваютъ другъ друга. Въ

этомъ предположеніи уже заключается представленіе, что пространство, дѣйствительно занимаемое молекулами, ничтожно мало по сравненію съ объемомъ пустыхъ промежутковъ между молекулами, и что вслѣдствіе запаса тепла въ газлахъ молекулы эти обладаютъ прямолинейнымъ движеніемъ. При движеніи молекулы постоянно сталкиваются другъ съ другомъ и со стѣнками сосуда, въ которомъ заключается газъ. Толчки молекулъ о стѣнки сосуда выражаются въ видѣ давленія газа. Изъ простыхъ законовъ движенія и толчковъ сполна упругихъ шаровъ легко выводятся всѣ газовые законы, а также и уравненіе состоянія газовъ:

$$pv = RT.$$

Это уравненіе выводится при вышеуказанномъ условіи, что молекулы газа не обладаютъ взаимнымъ притяженіемъ. Однако, это предположеніе справедливо только до тѣхъ поръ, пока газъ находится въ состояніи достаточнаго разрѣженія; если при увеличеніи давленія или пониженіи температуры газъ сжимается и займетъ меньшее пространство, то подъ конецъ молекулы такъ приблизятся другъ къ другу, что онѣ пріобрѣтаютъ способность взаимнаго притяженія; тогда собственнымъ объемомъ молекулъ уже нельзя пренебречь по сравненію съ объемомъ промежутковъ, вслѣдствіе чего должны наступить отклоненія отъ уравненія состоянія газовъ.

Ванъ-дэръ-Ваальсъ показалъ, въ какомъ направленіи вліяютъ эти отклоненія. Если газъ сжать такъ сильно, что молекулы его способны къ взаимному притяженію, то получаемое давленіе газа не равно теоретической величинѣ, такъ какъ дѣйствительныя притяженія молекулъ противодѣйствуютъ толчкамъ, дающимъ давленіе газа. Теоретическое давленіе не знаетъ притяженія между молекулами газовъ, и потому оно равно наблюдаемому давленію  $p$ , увеличенному на нѣкоторую дробную величину, которая въ случаѣ взаимнаго притяженія молекулъ теряется. Эта дробная величина непосредственно зависитъ отъ массы молекулъ  $a$ , и обратно пропорціональна квадрату объема  $v$ . Въ той же мѣрѣ не соотвѣтствуетъ также и наблюдаемый объемъ сжатаго газа его теоретической величинѣ. Теоретическій объемъ газа обнимаетъ только промежутки между молекулами, тогда какъ наблюдаемый объемъ составляется изъ объема промежутковъ и изъ собственного объема молекулъ; послѣдній для



сжатыхъ газовъ, когда общій объемъ значительно уменьшился, уже не можетъ не быть принятъ во вниманіе. Отсюда теоретическій объемъ равняется найденному объему  $v$ , уменьшенному на собственный объемъ молекулъ. По Ванъ-дэръ-Ваальсу, вслѣдствіе движенія молекулъ газа, слѣдуетъ отъ наблюдаемаго объема  $v$  отнять учетверенный объемъ молекулъ  $b$  для того, чтобы получить вполнѣ правильное сокращеніе для теоретическаго объема. Измѣненное уравненіе состоянія, такъ называемое уравненіе Ванъ-дэръ-Ваальса, выражается такъ:

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

Уравненіе Ванъ-дэръ-Ваальса удовлетворяетъ свойствамъ газовъ даже при аномальныхъ условіяхъ. Наиболѣе точные опыты все же показали, что и это уравненіе только приблизительно удовлетворяетъ дѣйствительно существующимъ условіямъ, хотя въ значительно большей мѣрѣ, чѣмъ обычное уравненіе состоянія. При введеніи въ составъ уравненія новыхъ членовъ возможно еще болѣе приспособить уравненіе къ различнымъ процессамъ газовъ; но зато формула все болѣе теряетъ въ наглядности и становится все менѣе приспособленной для вычисленій. Поэтому, правильнѣе ограничиться формулой Ванъ-дэръ-Ваальса, такъ какъ въ конечномъ счетѣ всѣ законы естествознанія представляютъ собою приближенія болѣе или меньшей точности.

### ГЛАВА III.

#### Теорія растворовъ. Законы осмотическаго давленія. Опредѣленіе молекулярнаго вѣса по пониженію температуры замерзанія и повышенію температуры кипѣнія.

Наибольшее значеніе для пониманія реакцій, протекающихъ между растворенными веществами, имѣетъ теорія растворовъ, установленная вантъ-Гоффомъ въ 1886 г. Согласно этой теоріи растворы находятся въ состояніи, вполнѣ аналогичномъ состоянію газовъ. Для пониманія этого положенія необходимо прежде всего установить значеніе для растворенныхъ веществъ величинъ  $t$ ,  $p$ ,  $v$ , съ которыми мы уже познакомились

въ предыдущей главѣ. Наболѣе проста величина  $t$ ; температура, отсчитываемая на термометрѣ, является какъ температурою растворителя, такъ и раствореннаго вещества. Значеніе величины  $v$  становится яснымъ изъ того соображенія, что растворенное вещество равномерно распредѣляется по всему растворителю, такъ что объемъ растворителя является также объемомъ раствореннаго вещества \*). Труднѣе рѣшить вопросъ о давленіи, такъ какъ прежде всего эффекты давленія въ растворѣ видимо ничѣмъ не проявляются.

Тѣмъ не менѣе, даже простѣйшія наблюденія надъ раствореніемъ вещества показываютъ, что существуетъ наличность давленія. Брошенный въ растворитель кристаллъ падаетъ на дно сосуда и растворяется тѣми частями жидкости, съ которыми онъ приходитъ въ непосредственное соприкосновеніе. Все же по истеченіи нѣкотораго времени твердое вещество вполнѣ равномерно распредѣляется во всемъ растворѣ; это указываетъ на наличность такой силы, которая, противодействуя силѣ тяжести, гонитъ его снизу по всѣмъ направленіямъ черезъ всю жидкость. Эту силу можно назвать давленіемъ диффузіи, которое аналогично давленію газа; подобно тому, какъ давленіе газа постоянно стремится расширить газъ, т. е. уменьшить его концентрацію, такъ и при давленіи диффузіи уменьшается концентрація раствореннаго вещества вслѣдствіе распредѣленія его по всему раствору.

Чтобы установить вліяніе давленія диффузіи и, вмѣстѣ съ тѣмъ, законы растворенныхъ веществъ, необходимо измѣрить это давленіе. Для этой цѣли вводятъ въ растворъ сопротивленія и наблюдаютъ величину того сопротивленія, которое диффузія уже преодолѣть не можетъ. Такія сопротивленія изготовляются въ видѣ пористыхъ перепонокъ (мембранъ), которыя помѣщаютъ

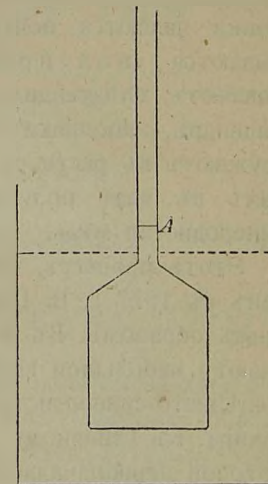


Рис. 1.

\*) Morse u. Frazer, Amer. Chem. Journ. 36 (1906) 1. Morse, Frazer u. Lovelace, Amer. Chem. Journ. 37. (1907) 324.

Государственная  
НАУЧНАЯ  
БИБЛИОТЕКА  
— В. К. Т. В. —



въ растворъ. Ясно, что различныя перепонки оказываютъ веществу въ растворѣ различное сопротивленіе, и что, наоборотъ, въ зависимости отъ индивидуальности каждаго вещества данная перепонка оказываетъ различнымъ веществамъ различное сопротивленіе. Для измѣреній обыкновенно пользуются приготовленными (въ 1867 г.) М. Траубе перепонками, черезъ которыя одни вещества свободно диффундируютъ, тогда какъ другія проходятъ въ столь ничтожномъ количествѣ, что для нихъ перепонки являются почти непроницаемыми. Такія перепонки называются «полупроницаемыми»; по Траубе ихъ изготовляютъ слѣдующимъ образомъ: берутъ пористый глиняный цилиндръ, наполняютъ его растворомъ мѣднаго купороса и погружаютъ въ растворъ желтой синильной соли, причемъ въ порахъ въ видѣ полупроницаемаго слоя образуется желѣзисто-синеродистая мѣдь.

Этотъ процессъ, требующій точнаго измѣренія, впервые описанъ въ 1877 г. В. Пфефферомъ; его производятъ слѣдующимъ образомъ. Въ большой сосудъ, наполненный водою, вставляютъ небольшой глиняный пористый цилиндръ, пропитанный желѣзисто-синеродистой мѣдью, въ который наливается растворъ сахара. Къ глиняному цилиндру придѣлывается узкая трубка, въ которой первоначально растворъ сахара достигаетъ до точки А. Растворъ сахара неспособенъ проникать черезъ полупроницаемый слой желѣзисто-синеродистой мѣди, между тѣмъ какъ вода проходитъ черезъ него свободно. Давленіе раствореннаго вещества—такъ-называемое «осмотическое давленіе»—стремится по возможности понизить концентрацію раствора; вслѣдствіе этого вода проникаетъ во внутренній пористый сосудъ, почему столбъ жидкости въ трубкѣ поднимается выше черты А. Это повышеніе продолжается до тѣхъ поръ, пока не наступитъ равновѣсіе между давленіемъ, измѣряемымъ высотой столба жидкости въ трубкѣ, и между осмотическимъ давленіемъ раствора сахара. Такимъ путемъ Пфефферъ изслѣдовалъ осмотическое давленіе сахарныхъ растворовъ различныхъ концентрацій.

При критическомъ разсмотрѣніи опытовъ Пфеффера были замѣчены вантъ-Гоффомъ слѣдующія закономерности: Осмотическія давленія ( $p$  и  $p_1$ ), измѣряемая высотой столбовъ

жидкости, для сахарныхъ растворовъ различныхъ концентрацій ( $c$  и  $c_1$ ) прямо пропорціональны концентраціямъ:

$$\frac{p}{p_1} = \frac{c}{c_1}.$$

Итакъ, чѣмъ выше концентрація раствора, тѣмъ больше и его осмотическое давленіе. Въ свою очередь, концентраціи обратно пропорціональны объемамъ, такъ какъ чѣмъ меньше объемъ раствора, тѣмъ больше его концентрація:

$$\frac{c}{c_1} = \frac{v_1}{v}.$$

Изъ означенныхъ двухъ пропорцій получаемъ:

$$\frac{p}{p_1} = \frac{v_1}{v}, \text{ откуда: } pv = p_1 v_1 = \text{const} \dots \dots (1),$$

т. е. то же самое соотношеніе, какъ въ газовомъ законѣ Бойль-Мариотта.

Дальнѣйшій результатъ былъ полученъ путемъ сравненія опытовъ, въ которыхъ измѣрялось осмотическое давленіе опредѣленнаго раствора сахара при различныхъ температурахъ. Оказалось, что осмотическое давленіе было въ этихъ случаяхъ тѣмъ больше, чѣмъ выше была температура, причемъ осмотическое давленіе повышалось на  $1^\circ$  Цельсія на  $\frac{1}{273}$  той величины, которую оно имѣло при  $0^\circ$ . Итакъ осмотическое давленіе выражается въ отношеніи температуры въ тѣхъ же числовыхъ величинахъ, какъ и давленіе газа, откуда получаемъ:

$$p_t = p_0 \left( 1 + \frac{t}{273} \right) \dots \dots \dots (2).$$

Оба уравненія эти (1) и (2) даютъ общее уравненіе состоянія, которое выразится, какъ и у газовъ, слѣдующимъ образомъ:

$$pv = RT.$$

И здѣсь  $R$  представляетъ постоянную величину, вычисленіе которой возможно, если даны  $p$ ,  $v$  и  $T$ . Для одной граммъ-моле-



кулы сахара получается для величины  $k$  точно совпаденіе съ константой для газовъ при одной граммъ-молекуль.

Какъ видно изъ этихъ разсмотрѣній, давленіе, производимое раствореннымъ сахаромъ, не только слѣдуетъ тѣмъ же законамъ, какъ и давленіе газовъ, но оно одинаково велико и съ той величиной, которая получилась бы, если бы тоже количество сахара занимало объемъ растворителя въ видѣ газа. Это указываетъ, что растворенное вещество находится въ состояніи, аналогичномъ состоянію газовъ. На этой аналогіи и основано то явленіе, что химическія реакціи происходятъ въ растворахъ и въ газообразномъ состояніи вполнѣ аналогично. Въ обоихъ агрегатныхъ состояніяхъ способныя къ реакціи части должны находиться въ особомъ, благоприятномъ для реакціи состояніи; поэтому, можно предположить, что причиной этой способности къ реакціямъ является особое распредѣленіе вещества, обусловливаемое давленіемъ газа и осмотическимъ.

Теорія растворовъ вантъ-Гоффа является вполнѣ аналогичной гипотезѣ Авогадро, установленной для объясненія основныхъ газовыхъ законовъ. Теорія вантъ-Гоффа выражается весьма просто:

Растворы, имѣющіе при одинаковомъ объемѣ и одинаковой температурѣ одинаковое осмотическое давленіе, содержатъ равное число молекулъ; или же одинаковое количество граммъ-молекулъ растворенныхъ веществъ имѣютъ одинаковое осмотическое давленіе. Такіе растворы называются изотоническими или изосмотическими. Такимъ путемъ является возможнымъ опредѣлить молекулярные вѣса растворенныхъ веществъ, такъ какъ по теоріи вантъ-Гоффа осмотическія давленія обратно пропорціональны молекулярнымъ вѣсамъ.

Газовые законы строго справедливы только для такъ называемого «идеальнаго» газа; равнымъ образомъ и вышеупомянутые законы осмотического давленія согласуются съ данными опыта лишь для разбавленныхъ растворовъ. Причина наступающихъ при концентрированныхъ растворахъ отклоненій довольно сложная: она находится въ связи отчасти съ тѣми отклоненіями, которыя соотвѣтствуютъ кинетическимъ основамъ

уравненія вантъ-дэръ-Ваальса \*) (см. выше); главнымъ же образомъ эти отклоненія объясняются тѣмъ, что растворитель химически вліяетъ на растворенное вещество, вслѣдствіе чего образуются соединенія. Согласно общепринятымъ даннымъ о диссоціаціи въ растворахъ, о чемъ будетъ рѣчь ниже, приходится принять, что упомянутыя соединенія находятся въ растворѣ въ тѣмъ большемъ числѣ, чѣмъ концентрированнѣе растворъ; при большомъ разбавленіи наступаетъ разложеніе. Разведенные растворы, очевидно, не содержатъ соединеній, причемъ они слѣдуютъ въ наибольшемъ приближеніи законамъ вантъ-Гоффа; при бѣльшихъ концентраціяхъ получаютъ отклоненія отъ этихъ законовъ \*\*).

Для разбавленныхъ растворовъ измѣреніе осмотического давленія даетъ возможность опредѣлять молекулярный вѣсъ вещества; такія опредѣленія въ дѣйствительности и произведены. Однако, этотъ методъ не приобрѣлъ на практикѣ широкаго примѣненія, такъ какъ весьма трудно на практикѣ приготовить полупроницаемую перепонку достаточной крѣпости, способная выдержать большія давленія. Но законы вантъ-Гоффа послужили теоретическимъ основаніемъ методовъ Рауля для опредѣленія молекулярныхъ вѣсовъ растворенныхъ веществъ; эти методы были ранѣе установлены эмпирическимъ путемъ.

Еще въ 1788 году Благденъ наблюдалъ, что растворы замерзаютъ при температурахъ ниже точки замерзанія чистаго растворителя и что это пониженіе точки замерзанія зависитъ отъ количества раствореннаго вещества. Позднѣе это явленіе вновь найдено и провѣрено Рюдорфомъ (1861) и де-Коппэ (1871). Объяснить эту закономерность въ 1888 году удалось Раулю.

\*) O. Sackur, Zeitschr. f. physik. Chem. 70 (1909; S. 477); Lewis, J. Amer. Chem. Soc. 30 (1908; S. 668).

\*\*) Подобные взгляды на распадненіе химическихъ соединеній въ разбавленныхъ растворахъ, противорѣчащія законамъ диссоціаціи, являются довольно распространенными въ Германіи, гдѣ еще до сихъ поръ много сторонниковъ механическихъ воззрѣній на природу растворовъ. По теоріи редактора русскаго перевода этой книги, какъ основные законы растворовъ для разбавленнаго состоянія, такъ и отклоненія отъ нихъ для концентрированныхъ растворовъ въ одинаковой степени объясняются допущеніемъ химическаго взаимодействія между растворителемъ и растворимымъ.

Примѣчаніе редактора.



При раствореніи одинаковыхъ количествъ вещества въ равныхъ объемахъ различныхъ растворителей, это пониженіе имѣетъ вполне опредѣленную величину для каждого растворителя. Далѣе оказалось, что при раствореніи въ равномъ объемѣ растворителя такихъ количествъ различныхъ веществъ, которыя взяты въ отношеніяхъ молекулярныхъ вѣсовъ, получаютъ равныя пониженія точки замерзанія. Эти явленія можно выразить уравненіемъ:

$$\Delta = c \frac{n}{G},$$

гдѣ  $\Delta$  обозначаетъ пониженіе точки замерзанія,  $c$  — константа, типичная для каждого растворителя,  $n$  — число граммъ-молекулъ раствореннаго вещества,  $G$  — количество граммовъ взятаго растворителя. Число граммъ-молекулъ представляетъ собою отношеніе количества граммовъ вещества  $g$  къ его молекулярному вѣсу  $M$ , т. е.:

$$n = \frac{g}{M}.$$

Отсюда:

$$\Delta = c \frac{g}{G} \cdot \frac{1}{M},$$

откуда окончательно:

$$M = c \frac{g}{G} \cdot \frac{1}{\Delta}.$$

Это уравненіе, справедливое для разбавленныхъ растворовъ, допускаетъ опредѣленіе молекулярнаго вѣса путемъ наблюденія пониженія точки замерзанія, когда  $g$  граммовъ вещества растворены въ  $G$  граммахъ растворителя, и когда извѣстна константа  $c$ , характерная для каждого растворителя (криоскопическій методъ). Эта константа вычисляется термодинамически изъ теплоты плавленія\*), или же находится опытнымъ путемъ посредствомъ опредѣленія пониженія точки замерзанія вещества, молекулярный вѣсъ котораго извѣстенъ.

Вполнѣ аналогичныя отношенія, указанныя для пониженія точки замерзанія, справедливы и для повышенія точки ки-

\*) Ходъ вычисленія требуетъ знакомства съ термодинамикой, отчего здѣсь ограничиваемся просто указаніемъ.

пѣнія раствора по сравненію съ точкой кипѣнія чистаго растворителя; въ виду этого имѣется слѣдующее уравненіе:

$$M = c \frac{g}{G} \cdot \frac{1}{\Delta},$$

гдѣ всѣ буквы имѣютъ тѣ же обозначенія, какъ и выше, за исключеніемъ  $\Delta$ , которая здѣсь обозначаетъ повышеніе температуры кипѣнія (эбуліоскопическій методъ).

Такъ какъ опредѣленіе величинъ  $g$ ,  $G$  и  $\Delta$  по методу Бекмана не представляетъ никакихъ затрудненій, то эти способы получили большое распространеніе въ лабораторной практикѣ\*).

Эти эмпирическія закономерности находятъ себѣ полное объясненіе въ теоріи осмотического давленія\*\*):

Чтобы найти отношеніе между точкой кипѣнія и осмотическимъ давленіемъ, рассмотримъ слѣдующее разсужденіе. Подъ колоколомъ, изъ котораго выкачанъ воздухъ, находится растворитель  $L$  (рис. 2), въ который опущены двѣ трубки, плотно закупоренныя подъ верхнимъ концомъ двумя полупроницаемыми стѣнками  $w$ . Ниже  $w$  трубки заключаютъ растворитель  $L$ , а выше  $w$  находятся небольшія количества двухъ растворовъ  $l_1$  и  $l_2$  различной концентрации. Такъ какъ трубки могутъ быть подниматься и опускаемы, то возможно установить растворы и растворители такъ, чтобы они были въ равновѣсіи у полупроницаемыхъ перепонокъ, т. е. чтобы осмотическое давленіе уравни-

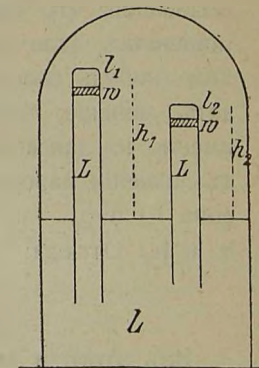


Рис. 2.

\*) Повышеніе температуры кипѣнія и пониженіе температуры замерзанія представляютъ собою не единственныя свойства раствора, находящіяся въ простой зависимости отъ молекулярнаго вѣса раствореннаго вещества. Но другія сюда относящіяся свойства еще не приобрѣли большого практическаго значенія, хотя и были уже примѣняемы для опредѣленій молекулярнаго вѣса.

\*\*) Я слѣдую изложенію недавно появившагося въ печати прекраснаго курса общей, физической и теоретической химіи Ф. В. Кюстера, Гейдельберга, 1906 и 1907.



вѣшивалось вѣсомъ столбовъ жидкостей; тогда осмотическія давленія относятся, какъ высота столбовъ жидкостей:

$$\frac{O_1}{O_2} = \frac{h_1}{h_2}.$$

Такъ какъ растворы и растворители находятся у полупроницаемыхъ стѣнокъ въ равновѣсїи, то такое же равновѣсіе существуетъ и въ газообразномъ пространствѣ, вслѣдствіе извѣстнаго положенія, что равновѣсіе должно существовать во всѣхъ отношеніяхъ, если система находится въ равновѣсїи однимъ какимъ-нибудь способомъ. Отсюда давленіе паровъ растворовъ будетъ меньше, чѣмъ давленіе паровъ чистаго растворителя, а именно на давленіе столбовъ пара  $h_1$  и  $h_2$ . Поэтому, и разности въ давленіи паровъ  $p_0 - p_1$  ( $p_0$  давленіе пара  $L$ ;  $p_1$  давленіе паровъ  $I_1$ ) и  $p_0 - p_2$  ( $p_2$  давленіе паровъ  $I_2$ ) относятся какъ высоты  $h_1$  и  $h_2$ . Отсюда:

$$\frac{p_0 - p_1}{p_0 - p_2} = \frac{h_1}{h_2}.$$

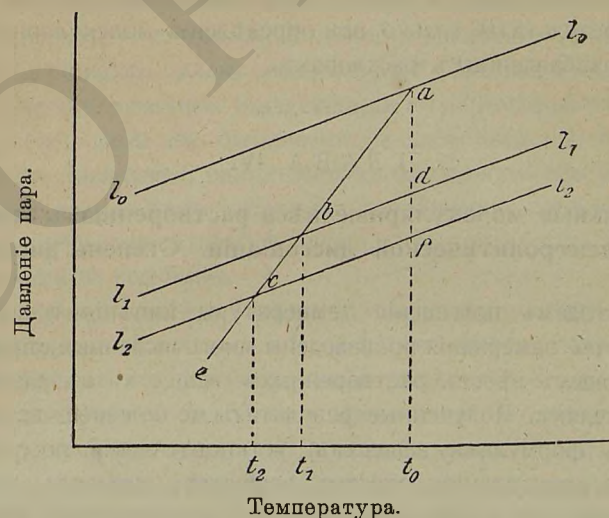
Изъ этого и предыдущаго уравненій слѣдуетъ:

$$\frac{p_0 - p_1}{p_0 - p_2} = \frac{O_1}{O_2}.$$

Такъ какъ растворители и растворы кипятъ при тѣхъ температурахъ, при которыхъ давленіе ихъ паровъ равно атмосферному давленію, то аналогично только что упомянутымъ пониженіямъ давленія паровъ наблюдаются повышенія температуры кипѣнія, а въ конечномъ счетѣ получается, что повышенія температуры кипѣнія относятся, какъ осмотическія давленія. Поэтому, подобно осмотическимъ давленіямъ, и повышенія температуры кипѣнія могутъ служить для опредѣленій молекулярнаго вѣса.

Связь между осмотическимъ давленіемъ и пониженіемъ точки замерзанія видна изъ слѣдующаго соображенія: при температурѣ замерзанія растворъ находится въ равновѣсїи съ твердымъ растворителемъ. Поэтому, растворъ и твердый растворитель при этой температурѣ имѣютъ одну и ту же упругость паровъ. Если нанести въ координатной системѣ (рис. 3), по оси абсциссъ температуры, а по оси ординатъ соответствующія упругости паровъ, то кривая упругости паровъ жидкаго растворителя  $L$  представится въ видѣ линїи  $l_0l_0$ , а кривыя упругости паровъ двухъ растворовъ  $I_1$  и  $I_2$  дадутъ линїи  $l_1l_1$  и  $l_2l_2$ .

При температурѣ замерзанія  $t_0$  въ  $L$  кривыя давленія паровъ твердаго и жидкаго растворителя должны пересѣкаться, а при болѣе низкихъ температурахъ кривая давленія паровъ твердаго растворителя проходитъ подъ кривой жидкаго растворителя, напримѣръ, приметъ направленіе  $ea$ . Точки  $b$  и  $c$ , гдѣ упругости паровъ  $I_1$  и  $I_2$  находятся въ равновѣсїи съ твердымъ растворителемъ, соответствуютъ точкамъ замерзанія обоихъ этихъ растворовъ.



Температура.

Рис. 3.

Вслѣдствіе подобія трехугольниковъ имѣемъ:

$$\frac{ad}{af} = \frac{bd}{cf}$$

и

$$\frac{bd}{cf} = \frac{t_0 t_1}{t_0 t_2},$$

откуда:

$$\frac{ad}{af} = \frac{t_0 t_1}{t_0 t_2}.$$

Но  $ad$  и  $af$  представляютъ собою разности упругости паровъ между  $L$  и  $I_1$  или  $I_2$ ;  $t_0 t_1$  и  $t_0 t_2$  — соответствующія пониженія точки замерзанія. Итакъ, пониженія упругости паровъ пропорціональны пониженіямъ точки замерзанія. Согласно вышеприве-



денному разсужденію относительно повышенія температуры кипѣнія, пониженія упругости паровъ относятся, какъ осмотическія давленія; аналогично обстоитъ и съ пониженіями точки замерзанія; въ виду этого становится понятной возможность опредѣленія молекулярнаго вѣса путемъ опредѣленія пониженія температуры замерзанія.

Какъ уже упомянуто выше на стр. 20, законы осмотического давленія строго справедливы только для разбавленныхъ растворовъ; поэтому, и только что указанные методы даютъ хорошіе результаты только при опредѣленіи молекулярныхъ вѣсовъ въ разбавленныхъ растворахъ.

#### ГЛАВА IV.

##### Ненормальные молекулярные вѣса растворенныхъ веществъ. Теорія электролитической диссоціи. Степень диссоціи.

По методамъ повышенія температуры кипѣнія и пониженія температуры замерзанія произведены многочисленныя опредѣленія молекулярныхъ вѣсовъ растворенныхъ веществъ въ различныхъ растворителяхъ. Полученные результаты по большей части совпадаютъ съ формулами веществъ, установленными посредствомъ анализа и опредѣленія свойствъ веществъ; впрочемъ, извѣстны такіе случаи, когда найденная величина молекулярнаго вѣса представляетъ собою кратное отъ ожидаемой величины.

Такъ, на примѣръ, при опредѣленіи молекулярнаго вѣса уксусной кислоты въ бензолѣ по методу пониженія точки замерзанія получена не величина 60, согласно формулѣ  $C_2H_4O_2$ , а величина 120; отсюда слѣдуетъ, что бензольный растворъ содержитъ двойныя молекулы уксусной кислоты ( $C_2H_4O_2$ )<sub>2</sub>.

Однако, эти методы не пригодны для опредѣленія молекулярныхъ вѣсовъ водныхъ растворовъ трехъ большихъ классовъ соединений, а именно сильныхъ кислотъ, оснований и солей. Полученные для нихъ результаты для молекулярныхъ вѣсовъ слишкомъ малы, такъ что установленныя на основаніи химическаго анализа и изученія химическихъ свойствъ величины не совпадаютъ съ молекулярными вѣсами, полученными этимъ путемъ. Такъ, на примѣръ, у хлористаго натрія согласно анализу соединяются не менѣе 1 атома натрія съ 1 атомомъ хлора, откуда простѣйшая

формула  $NaCl$  имѣетъ молекулярный вѣсъ ( $23 + 35,5 =$ ) 58,5. При полученіи большей величины возможно было бы допустить двойной или даже тройной молекулярный вѣсъ; но съ перваго взгляда непонятенъ результатъ, когда получается величина меньшая, чѣмъ 58,5, такъ какъ неизвѣстны соединенія, въ составъ которыхъ входитъ меньше одного атома даннаго элемента. На самомъ же дѣлѣ въ разбавленномъ растворѣ хлористаго натрія получается только приблизительно половина числа 58,5. Тоже самое наблюдается и для всякихъ другихъ водныхъ растворовъ солей, кислотъ и оснований; получаемыя величины молекулярныхъ вѣсовъ слишкомъ малы, обыкновенно составляютъ половину теоретической величины (вычисленной по даннымъ анализа), когда мы имѣемъ дѣло съ бинарными соединеніями, т. е. съ одноосновными кислотами, одноатомными основаниями или ихъ солями; когда же мы имѣемъ дѣло съ тринарными соединеніями (съ двусловными кислотами и т. д.), то получается всего треть теоретической величины.

Эту разность между найденной и теоретической величиной молекулярнаго вѣса в антъ-Гоффу не удалось объяснить; онъ только указалъ на этотъ фактъ и отмѣтилъ, что въ подобныхъ случаяхъ слѣдуетъ помножить полученный молекулярный вѣсъ на факторъ активности, который равенъ 2 или 3.

Выше уже указывалось на аналогичныя отношенія при установленіи молекулярныхъ вѣсовъ газообразныхъ веществъ путемъ опредѣленія плотности паровъ (см. стр. 12); слишкомъ малая величина молекулярнаго вѣса объясняются, какъ выше упомянуто, наличностью диссоціи перешедшихъ въ газообразное состояніе веществъ. Возможно сдѣлать аналогичное предположеніе и для растворенныхъ веществъ, тѣмъ болѣе, что и здѣсь, подобно газамъ, находящимся въ состояніи диссоціи, найденныя кажущіяся величины молекулярныхъ вѣсовъ измѣняются при измѣненіи внѣшнихъ условій. У растворенныхъ кислотъ, оснований и солей найденныя молекулярные вѣса колеблются съ измѣненіемъ температуры, а въ особенности измѣняются съ разбавленіемъ, причемъ степень разбавленія при бѣльшемъ разведеніи раствора вліяетъ въ сторону уменьшенія кажущагося молекулярнаго вѣса, приближаясь къ половинѣ или трети своей теоретической величины. Но при допущеніи наличности диссоціи растворенныхъ веществъ возникаетъ важный вопросъ,



каковы эти продукты диссоціаціи. При диссоціаціи газовъ, напримѣръ при распаденіи пятихлористаго фосфора на треххлористый фосфоръ и хлоръ, продукты распаденія можно опредѣлить опытнымъ путемъ; мы имѣемъ дѣло съ образованіемъ молекулъ соединеній и элементовъ, свойства которыхъ извѣстны. Но мы не можемъ непосредственно представить себѣ, каковы продукты распаденія, напримѣръ, раствора поваренной соли; ясно, что не получаются элементы натрій и хлоръ, что вытекаетъ изъ свойствъ раствора поваренной соли, а также изъ особенностей этихъ элементовъ въ отдѣльности. Чтобы справиться съ этимъ вопросомъ необходима была новая гениальная идея, принадлежащая Сванте Аррениусу, развившему въ 1887 году на основаніи прежнихъ опытовъ, въ особенности опытовъ Клаузіуса, свою теорію электролитической диссоціаціи растворовъ кислотъ, основаній и солей. Благодаря этой теоріи химія приобрѣла новую, чрезвычайно важную точку зрѣнія.

Аррениусъ указалъ, что отклоненія при опредѣленіяхъ молекулярныхъ вѣсовъ всегда получаются въ томъ случаѣ, когда мы имѣемъ дѣло съ растворами, проводящими электрической токъ, т. е. съ водными растворами кислотъ, основаній и солей, извѣстными подъ общимъ названіемъ «электролитовъ». Поэтому казалось правдоподобнымъ искать объясненія для этихъ отклоненій въ способности проводить электрической токъ; пришлось обратиться къ электролизу, т. е. къ изученію проводимости тока въ растворахъ.

При прохожденіи электрическаго тока черезъ растворъ всегда наступаетъ химическое разложеніе. Согласно закону Фарадея, части растворенныхъ веществъ направляются къ концамъ электрическаго тока, къ электродамъ, притомъ въ такомъ отношеніи, что равныя количества тока выдѣляютъ эквивалентныя количества отдѣльныхъ элементовъ или атомныхъ группъ. Всегда образуются одновременно положительно и отрицательно заряженные электрические продукты разложенія, изъ которыхъ, согласно закону притяженія разноименныхъ электричествъ, положительныя части направляются къ отрицательному электроду или катоду, а отрицательныя къ положительному или аноду. Уже Фарадей назвалъ эти электрически заряженныя составныя части іонами, называемыми въ зависимости отъ электрода, у котораго они выдѣляются, катионами и анионами.

При разсмотрѣніи вопроса о соотношеніи между прохожденіемъ тока и разложеніемъ въ растворѣ можно прійти къ заключенію, что электрической токъ разлагаетъ электролитъ въ водѣ, т. е. производитъ работу, необходимую для уничтоженія химической связи. Однако, эта точка зрѣнія, господствовавшая долгое время, несправедлива. Если бы электрической токъ вызывалъ разложеніе, то должны были бы существовать и такіе слабые токи, которые были бы недостаточными для уничтоженія химической связи между нѣкоторыми атомами или группами атомовъ. Но такое явленіе никогда не наблюдается; даже самые слабые изъ извѣстныхъ намъ токовъ обнаруживаютъ явленіе электролиза. Поэтому, электрической токъ не можетъ являться причиной разложенія.

Въ виду этого, по мнѣнію Аррениуса, процессъ разложенія электролитовъ совершается уже при самомъ раствореніи, такъ что растворъ каждаго электролита содержитъ въ себѣ съ самаго начала продукты разложенія. При прохожденіи черезъ растворъ электрической токъ лишь направляетъ продукты разложенія къ электродамъ. Въ противоположность продуктамъ диссоціаціи газовъ, продукты диссоціаціи растворенныхъ электролитовъ должны имѣть электрической зарядъ, вслѣдствіе ихъ передвиженія отъ одного электрода къ другому при электролизѣ; въ виду этого теорія Аррениуса получила названіе теоріи электролитической диссоціаціи. О характерѣ продуктовъ диссоціаціи легко можно узнать при изученіи электролиза: составная часть электролитовъ, направляемая къ электродамъ, и будетъ этими продуктами.

При электролизѣ поваренной соли эти продукты диссоціаціи натрій и хлоръ; выше уже было ясно указано, что получаютъ не свободные элементы натрій и хлоръ, такъ какъ въ растворѣ поваренной соли не обнаруживаются свойства натрія и хлора. Согласно теоріи электролитической диссоціаціи мы вовсе не имѣемъ дѣла съ атомами натрія и хлора, или съ ихъ молекулами, а только съ положительно заряженными іонами натрія и съ отрицательно заряженными іонами хлора. Такъ какъ свойства тѣлъ находятся въ зависимости отъ суммы содержащейся въ нихъ энергіи, то свойства электрически заряженныхъ частичекъ хлора и натрія — іоновъ — совершенно иныя, чѣмъ



свойства свободныхъ элементовъ, безъ электрическаго заряда; поэтому неудивительно, что іонъ натрія не разлагаетъ воды, такъ какъ вода разлагается только элементомъ натріемъ безъ электрическаго заряда; на томъ же основаніи растворъ поваренной соли не окрашенъ въ желтый цвѣтъ молекулами хлора, такъ какъ въ растворѣ имѣются только іоны хлора.

Если признать это положеніе, то становится яснымъ, почему для раствора поваренной соли получается молекулярный вѣсъ, отвѣчающій приблизительно только половинѣ той величины, которая по теоріи соотвѣтствуетъ молекулѣ NaCl. Такъ какъ въ растворѣ поваренной соли каждой молекулѣ отвѣчаютъ два іона — іонъ натрія и іонъ хлора, — то теоретическую величину молекулярнаго вѣса поваренной соли нужно раздѣлить пополамъ; ясно, что въ такомъ случаѣ на каждую частичку NaCl въ растворѣ придется только половина вѣса. Если мы имѣемъ дѣло съ тринарнымъ веществомъ, на примѣръ, хлористымъ баріемъ, распадающимся на іонъ барія и два іона хлора, то получается одна треть теоретической величины.

Болѣе близкое знакомство съ электролизомъ показало, что іоны не всегда состоятъ изъ элементовъ, а могутъ представлять собою атомныя группы; такъ, на примѣръ, сѣрная кислота распадается на два катиона водорода и на іонъ  $SO_4$ , а ѣдкое кали на іонъ калия и на гидроксиль.

Отмѣтимъ еще, что указанное нами различіе между водными растворами солей, кислотъ и оснований и между растворами ихъ въ другихъ растворителяхъ, а также между свойствами всѣхъ другихъ соединений, не принципиальное, а только относительное. Кислоты, основания и соли диссоціируютъ и въ другихъ растворителяхъ, но въ меньшей степени (на примѣръ, соляная кислота въ ацетонѣ, или хлорная ртуть въ ацетонитрилѣ), и даже такія тѣла, какъ сахаръ, даютъ небольшія количества іоновъ \*). Однако, эти диссоціи — въ противоположность диссоціи въ водныхъ растворахъ солей, щелочей и оснований — столь незначительны, что онѣ не обнаруживаютъ отклоненій при опредѣленіяхъ молекулярнаго вѣса.

Интересна зависимость между диссоціирующей силой раство-

\*) Укажемъ на «ненормальные электролиты» Вальдена (Zeitschrift für phys. Chemie 43 (1903) 385.

рителя и его діэлектрической постоянной, на что указали Нернстъ и Томсонъ. Съ нѣкоторыми ограниченіями справедливо положеніе, что тотъ растворитель дѣйствуетъ болѣе диссоціирующимъ образомъ, у котораго больше діэлектрическая постоянная. Вода весьма сильно способствуетъ диссоціи и имѣетъ большую діэлектрическую постоянную 80; у бензола, хлороформа и эфира діэлектрическая постоянная находится между 2 и 5 и всѣ эти растворители способствуютъ диссоціи лишь весьма слабо. Съ другой стороны, относительно этого явленія, находящагося, какъ видно, въ зависимости отъ діэлектрической постоянной, отмѣчено, что диссоціирующая сила растворителя основана на присутствіи элементовъ съ свободными валентностями; поэтому, въ водѣ разсматриваютъ кислородъ, какъ ненасыщенный четырехвалентный атомъ. Если справедливо положеніе, что рѣшающими при диссоціирующемъ дѣйствіи растворителя являются свободныя валентности, то это указываетъ на химическое дѣйствіе между растворителемъ и іонами, что согласно съ выводами на страницѣ 21; тамъ указано, что, по мнѣнію вантъ-Гоффа, физическая точка зрѣнія на процессъ растворенія нуждается въ химическомъ дополненіи. Наконецъ, было указано также, что только тѣ растворители дѣйствуютъ диссоціирующимъ образомъ, которые сами полимеризованы (или, какъ еще говорятъ, ассоціированы). Для воды, на основаніи различныхъ свойствъ, на примѣръ, ея поверхностнаго натяженія, доказано, что въ жидкомъ состояніи ей не подходитъ формула  $H_2O$ , а формула кратная  $(H_2O)_n$ , жидкости же, способствующія диссоціи въ слабой степени, какъ то хлороформъ или бензолъ, не имѣютъ наклонности къ полимеризаціи.

Выше уже отмѣчено, что найденныя кажущіяся величины молекулярнаго вѣса зависятъ отъ внѣшнихъ условій, напр., отъ температуры и разбавленія. Зависимость отъ температуры для различныхъ веществъ различная: то она повышается, то понижается; но всегда наблюдается, что съ уменьшеніемъ кажущихся молекулярныхъ вѣсовъ повышается удѣльная электропроводность, и наоборотъ: съ увеличеніемъ молекулярнаго вѣса понижается удѣльная электропроводность. Вообще можно сказать, что чѣмъ болѣе растворъ разведенъ, тѣмъ менѣе оказываются молекулярные вѣса и тѣмъ болѣе удѣль-



ная электропроводность. Эти явления указываютъ на то, что диссоціаціи въ растворахъ представляютъ собою не нацѣло происходящія разложенія, а, подобно диссоціаціи газовъ, разложенія протекаютъ только до нѣкотораго предѣла. Степень диссоціаціи, согласно выше указанному, повышается съ разбавленіемъ (т. е. чѣмъ болѣе разведенъ растворъ, тѣмъ большее число молекулъ въ процентномъ отношеніи распадается), а съ температурой измѣняется различно. Подобно газамъ, диссоціація въ растворахъ представляетъ обратимый процессъ; при разбавленіи концентрированного раствора для каждаго разбавленія получается опредѣленная степень диссоціаціи; при концентрированіи такого разбавленного раствора посредствомъ выпариванія, получаютъ прежнія величины степени диссоціаціи, но въ обратномъ порядкѣ.

Какъ и у газовъ, степени диссоціаціи могутъ быть вычислены изъ кажущихся величинъ молекулярныхъ вѣсовъ растворенныхъ веществъ. Соотвѣтственно плотностямъ паровъ у газовъ, для растворовъ имѣемъ осмотическія давленія, или соотвѣтственныя имъ пониженія точки замерзанія или повышенія точки кипѣнія. Мы получаемъ то же уравненіе, что и на страницѣ 14, причемъ степень диссоціаціи  $\alpha$  можетъ быть вычислена изъ уравненія:

$$\alpha = \frac{P - P_1}{P_1 (m - 1)},$$

гдѣ  $P$  и  $P_1$  представляютъ собою величины давленія, аналогичныя выше указаннымъ плотностямъ паровъ  $\delta$  и  $\delta_1$ .

Для растворовъ имѣется еще другой методъ опредѣленія степени диссоціаціи, основаніе которому положили Гитторфъ и Кольраушъ. При электролитической диссоціаціи въ растворѣ имѣются іоны, являющіеся дѣйствующими факторами электролиза. Можно сказать, что только тамъ, гдѣ имѣются іоны, наблюдается электролитическая проводимость; чѣмъ больше имѣется іоновъ, тѣмъ лучше проводится токъ; проводимость тока является мѣриломъ степени диссоціаціи. Электропроводность раствора обуславливается количествомъ

наличныхъ іоновъ и скоростью передвиженія \*) іоновъ къ электродамъ. Можно заранѣе утверждать, что для различныхъ іоновъ должна быть различная скорость. Если рѣчь идетъ о бинарномъ, т. е. двух-іонномъ электролитѣ, для котораго скорость одного іона равна  $u$ , а для другого  $v$ , причемъ  $\alpha$  степень диссоціаціи и  $m$  число растворимыхъ молекулъ, то электропроводность  $\lambda$  этого раствора выразится уравненіемъ:

$$\lambda = m\alpha v + m\alpha u = m\alpha (u + v) \dots \dots \dots (1.)$$

При очень большомъ разбавленіи этого раствора получается предѣлъ, дальше котораго удѣльная электропроводность болѣе не увеличивается. Въ такомъ растворѣ присутствуетъ столько іоновъ, сколько способно образоваться, получаемый же предѣлъ наступаетъ при полной диссоціаціи всѣхъ наличныхъ молекулъ (или, вѣрнѣе, почти всѣхъ молекулъ). Тогда степень диссоціаціи, т. е. отношеніе числа разложившихся молекулъ къ общему количеству первоначальныхъ молекулъ, равна 1; электропроводность этого раствора (при такъ называемомъ безконечномъ разбавленіи) означимъ  $\lambda_{\infty}$ , отсюда:

$$\lambda_{\infty} = m \cdot 1 (u + v) \dots \dots \dots (2.)$$

Если раздѣлить другъ на друга эти оба уравненія (1.) и (2.), то  $m$  и  $u + v$  сокращаются; отсюда степень диссоціаціи для первоначального раствора равна:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}.$$

Весьма существенно, какъ показалъ Аррениусъ, что, въ предѣлахъ погрѣшности, для степени диссоціаціи получаютъ почти одинаковыя величины какъ по методу молекулярныхъ вѣсовъ, такъ и посредствомъ опредѣленія электропроводности. Такимъ образомъ, оказалось возможнымъ объяснить два крупныхъ разряда явленій на основаніи теоріи электролитической диссоціаціи.

\*) Справедливость этого положенія вытекаетъ изъ ученія Гитторфа о числахъ перевода катионовъ и анионовъ и изъ закона Кольрауша о независимомъ блужданіи іоновъ; отсюда, молекулярная электропроводность электролита равна суммѣ электропроводностей отдѣльныхъ іоновъ.



## ГЛАВА V.

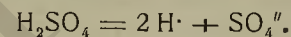
**Законы электронейтральности въ растворахъ. Валентность. Опредѣленіе кислотъ, оснований и солей. Электрическое сродство. Упругость разложения. Комплексные іоны. Гидролизъ. Процессы окисленія и восстановленія.**

Теорія электролитической диссоціаціи въ настоящее время является общепризнанной, проявивъ такимъ образомъ полнѣйшую жизнеспособность. Поэтому, все болѣе странной кажется та страстность, съ которой нападали на нее въ первое время ея существованія. Главнѣйшей причиной нападковъ, очевидно, была трудность уловить различіе между свойствами іоновъ и самихъ элементовъ, появляющихся въ видѣ іоновъ. Постоянно указывалось, что, будучи въ свободномъ состояніи въ видѣ натрія и хлора, натрій въ поваренной соли разлагалъ бы воду, а хлоръ окрашивалъ бы воду въ желтый цвѣтъ, диффундируя подъ конецъ изъ раствора. Только со временемъ постепенно укоренилось представленіе, что неэлектрическіе элементы и іоны съ электрическими зарядами представляютъ собою нѣчто совершенно различное, такъ какъ содержатъ различныя запасы энергіи. Кромѣ того, противъ іонной теоріи приводилось и то соображеніе, что не существуетъ никакихъ внѣшнихъ способовъ учета количества электричества, приходящагося на долю іоновъ. Однако, при этомъ упускалось изъ виду, что никогда не образуется одинъ отдѣльный іонъ, а что всегда одновременно получаютъ іоны съ противоположнымъ зарядомъ, дѣйствія которыхъ компенсируются, какъ извѣстно изъ ученія объ электричествахъ. (Законъ электронейтральности въ растворахъ).

Послѣднее обстоятельство привело къ быстрому дальнѣйшему развитію теоріи. Въ растворѣ соляной кислоты каждая молекула распадается на положительно заряженный іонъ водорода и въ одинаковой степени отрицательно заряженный іонъ хлора. Принято обозначать положительный зарядъ іона посредствомъ точки за химическимъ знакомъ, а отрицательный зарядъ посредствомъ небольшой черты, такъ что уравненіе диссоціаціи соляной кислоты пишется такъ:



Въ разбавленномъ растворѣ сѣрной кислоты изъ одной молекулы  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ! получаютъ два іона водорода, а въ качествѣ аніона отрицательно заряженная группа  $\text{SO}_4$ . Такъ какъ каждый іонъ водорода имѣетъ положительный зарядъ, а по закону электронейтральности всегда должны присутствовать одинаковыя количества отрицательнаго и положительнаго электричества, то на два іона водорода должны прійтись два отрицательныхъ заряда для аніона  $\text{SO}_4$ . Диссоціація выразится уравненіемъ:



Отсюда видно, что не всѣ іоны несутъ равныя количества электричества, а что послѣднія бываютъ различныя. Такимъ образомъ приходимъ къ взгляду, высказанному въ свое время еще Гельмгольцемъ, что электричеству присуще своего рода атомистическое строеніе; подобно тому, какъ у элементовъ въ реакцію вступаетъ только наименьшая величина атомнаго вѣса или ея кратное, такъ и количества электричества, связанныя съ атомами, получаютъ въ видѣ опредѣленныхъ наименьшихъ величинъ или ихъ кратныхъ. Позднѣ такая электрическая единица получила названіе электрона, причемъ это понятіе приобрѣло особо важное значеніе съ тѣхъ поръ, какъ современной физикѣ удалось доказать, что частички, играющія роль при іонныхъ зарядахъ, обусловливаютъ также явленія катодныхъ лучей,  $\beta$ - и  $\delta$ -лучей радиоактивныхъ веществъ, а также разнообразіе спектровъ и явленіе Зѣмана. Такимъ образомъ, было положено основаніе электронной теоріи, предѣлы примѣненія которой въ настоящее время даже затруднительно установить.

Іоны различаются по различному количеству электроновъ, которое они несутъ. При сравненіи электроннаго числа іона съ тѣмъ, что въ химіи принято обозначать значностью элемента или атомной группы, получается полнѣйшее совпаденіе. По теоріи электролитической диссоціаціи каждая реагирующая частичка содержитъ столько электроновъ, какова его значность. Подобное совпаденіе химической активности и электрическаго заряда чрезвычайно важно, такъ какъ отсюда недалеко до отождествленія понятій значности и электроновъ. Признаніе этой идеи, могущей послужить основой своеобразныхъ те-



орій валентности \*), можетъ служить къ дальнѣйшему расширенію ученія о іонахъ. Тогда пришлось бы допустить наличность іоновъ во всѣхъ соединеніяхъ, а растворы электролитовъ отличались бы только тѣмъ, что въ нихъ господствуетъ свободная подвижность іоновъ. Въ дальнѣйшемъ изложеніи подъ іонами слѣдуетъ разумѣть составныя части растворовъ электролитовъ (если только не сдѣланы какія нибудь особыя оговорки).

Кислоты, основанія и соли являются тѣми веществами, съ которыми приходится наиболѣе встрѣчаться въ неорганической химіи при аналитическихъ реакціяхъ. Ионная теорія даетъ намъ объясненіе для своеобразнаго явленія, съ которымъ мы вполне сроднились, почему каждый металлъ во всѣхъ своихъ соляхъ, или кислотный остатокъ во всѣхъ своихъ соединеніяхъ\*\*), даютъ однѣ и тѣ же реакціи. Такъ, на примѣръ, на первыхъ порахъ кажется страннымъ, почему въ хлористомъ натріи и соляной кислотѣ, столь различныхъ по своимъ свойствамъ, заключающійся въ нихъ хлоръ можно узнать по одинаковой осаждаемости азотносеребряной солью. Только при помощи теоріи электролитической диссоціаціи это явленіе становится вполне понятнымъ. Осаждаются азотносеребряной солью не хлоръ въ недиссоціированной поваренной соли и недиссоціированной соляной кислотѣ, а разложившіяся на іоны соединенія. Оба вещества отщепляютъ іонъ хлора, т. е. содержатъ одинаковую составную часть въ свободномъ состояніи; естественно, что одно и то же вещество, присутствующее въ свободномъ состояніи, должно давать всегда однѣ и тѣ же реакціи, независимо отъ остального состава раствора. Это вполне подтверждается фактическимъ матеріаломъ; извѣстно, что въ хлороформѣ и четыреххлористомъ углеродѣ хлоръ не осаждается растворомъ азотносеребряной соли. Такія вещества, какъ хлороформъ или четыреххлористый

\*) А б е г гъ, Zeitschr. f. anorg. Chem. 30 (1904) 330; Videnskabselskabets skrifter, Mathem.-naturw. Klasse, Христианія 1902; Аррениусъ, Теорія Химіи, Лейпцигъ, 1906 (см. русскій переводъ изданіе Риккера 1908 г., переводъ Д. Д. Гарднера стран. 62-76; Ш п и г е л ь Zeitschr. f. anorg. Chem. 29 (1902) 365.

\*\*) Относительно ненормальныхъ реакцій смотри ниже на стр. 42.

углеродъ, не проводятъ электрическаго тока, т. е. не содержатъ іоновъ, а потому и не получается реакціи на іонъ хлора.

Преобладающее число реакцій кислотъ, основаній и солей въ ихъ водныхъ растворахъ представляютъ собою іонныя реакціи; и дѣйствительно, аналитическая химія упрощаетъ изученіе реакцій, такъ какъ ознакомленіе съ реакціями всѣхъ кислотъ, основаній и солей, является излишнимъ, а вполне достаточно изучить реакціи катионовъ и анионовъ, независимо отъ отдѣльныхъ комбинацій соединеній.

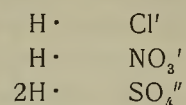
Эти разсужденія играютъ также роль при изученіи вопроса, какія соли содержатся въ анализируемомъ растворѣ солей, на примѣръ, въ минеральной водѣ; если найдено, что въ данномъ растворѣ содержатся опредѣленные количества магнія, калия и натрія съ одной стороны, хлора и сѣрной кислоты съ другой, то является вопросъ, имѣемъ ли мы въ данномъ растворѣ соли сѣрнокалиевую, поваренную и хлористый магній или какія нибудь инныя комбинаціи солей? На основаніи стехіометрическихъ отношеній пытались вычислить, какимъ солямъ наиболѣе соответствуетъ составъ раствора; но такія вычисленія всегда носятъ произвольный характеръ и покоятся на недоказанныхъ предположеніяхъ.

Ионная теорія учитъ, что такая постановка вопроса не представляетъ интереса, такъ какъ въ разбавленныхъ растворахъ присутствуютъ не опредѣленные соли, а свободные іоны, которые только аналитически и опредѣляются. При болѣе концентрированныхъ растворахъ получаютъ нѣкоторыя количества недиссоціированныхъ солей, причемъ изъ іоновъ образуются всевозможныя комбинаціи. Но и въ такомъ случаѣ только іоны являются дѣятельными агентами раствора, при химической же реакціи израсходованные свободные іоны вновь пополняются за счетъ диссоціаціи недиссоціированныхъ молекулъ. Поэтому, несправедливо при результатахъ анализа раствора солей приводить данныя въ видѣ формулъ солей, а достаточно только указать количества іоновъ. Если же еще желательно получить представленіе о приблизительномъ составѣ образовавшихся соединеній, то необходимо опредѣлить при этомъ еще электропроводность раствора и точку замерзанія.

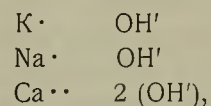
Ионная теорія даетъ возможность установить опредѣленія понятій для кислотъ, основаній и солей, между тѣмъ какъ по



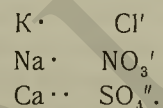
прежнимъ взглядамъ они являлись въ сущности опредѣленіями въ заколдованномъ кругѣ. Раньше говорили примѣрно такъ: кислоты представляютъ собою такія водородистыя соединенія, въ которыхъ водородъ способенъ замѣщаться металломъ и которыя образуютъ соли; основанія—это соединенія, содержащія гидроксильную группу и при дѣйствіи кислотъ дающія соли; наконецъ, соли—это производныя кислотъ, въ которыхъ водородъ замѣщенъ металломъ. Если вникнуть въ эти опредѣленія, то оказывается, что каждое понятіе опредѣляется остальными, т. е. предполагается извѣстнымъ то, что еще требуетъ опредѣленія. Теорія диссоціаціи въ этомъ отношеніи даетъ болѣе точныя опредѣленія. Если сопоставить формулы кислотъ по ихъ продуктамъ диссоціаціи, то получимъ:



гдѣ у всѣхъ кислотъ имѣется общій іонъ водорода. Поэтому, понятно, что свойства, характерныя для всѣхъ кислотъ, слѣдуетъ приписать іону водорода, содержащемуся во всѣхъ кислотахъ, т. е. характерной особенностью кислотъ является іонъ водорода. Аналогичное сопоставленіе основаній даетъ:



гдѣ общимъ является іонъ гидроксила. Соли же получаются при исчезновеніи іоновъ водорода и гидроксила, т. е. когда присутствуютъ тѣ іоны, которые не характерны для кислотъ и основаній, какъ-то:



Отсюда получаемъ опредѣленія: кислоты—это такія соединенія, которыя способны отщеплять іоны водорода; основанія—соединенія, способныя отщеплять іоны

гидроксила; соли—это всѣ остальные соединенія, образующія іоны \*).

Но теорія диссоціаціи не только даетъ возможность точнаго опредѣленія кислотъ и основаній, но также разрѣшаетъ вопросъ о силѣ или слабости этихъ классовъ веществъ. Всѣ химическіе процессы указываютъ на то, что различныя кислоты имѣютъ различную способность реагировать; напримѣръ, уксусная кислота слабѣе азотной. Однако, въ прежнее время вопросъ объ относительной силѣ различныхъ кислотъ различными учеными разрѣшался различно; современная химія объективно разрѣшила этотъ вопросъ.

Такъ какъ кислоты характеризуются іонами водорода, то природа кислоты должна выступать тѣмъ рельефнѣе, чѣмъ большее количество іоновъ водорода заключается въ опредѣленномъ объемѣ. Опредѣленіе количества іоновъ водорода въ растворѣ производится опытнымъ путемъ, а потому возможно выразить силу различныхъ кислотъ въ цифрахъ, ясно устанавливая такимъ путемъ опредѣленіе для силы или слабости кислотъ, а также и основаній. Если принять силу соляной кислоты за 100, то сила нижеприведенныхъ кислотъ выразится цифрами \*\*).

соляная кислота . . . . .	100,00
бромисто-водородная кислота . .	101,00
азотная кислота . . . . .	99,60
сѣрная кислота . . . . .	65,10
щавелевая кислота . . . . .	19,70
фосфорная кислота . . . . .	7,27
мышьяковая кислота . . . . .	5,38
уксусная кислота. . . . .	0,42

\*) На стран. 30 указано, что, подобно типичнымъ электролитамъ, диссоциируютъ и нѣкоторыя другія соединенія, какъ, напримѣръ, сахаръ, хотя и въ очень ничтожной мѣрѣ. Въ сахарѣ можно доказать присутствіе очень малыхъ концентрацій іоновъ водорода. Согласно вышеприведенному опредѣленію, сахаръ является кислотой, но, конечно, чрезвычайно слабой, что соотвѣтствуетъ его ничтожной диссоціаціи. При послѣдовательномъ проведеніи этой точки зрѣнія, всѣ соединенія придется въ концѣ концовъ включить въ одинъ изъ трехъ классовъ соединеній (кислоты, основанія, соли).

\*\*) В. Оствальдъ, Lehrb. d. allg. Ch. 1893. Bd. II, S. 650



моно-хлоро-уксусная кислота . . .	4,90
ди-хлоро-уксусная кислота . . .	25,30
три-хлоро-уксусная кислота . . .	62,30

Соотвѣтственно индивидуальной природѣ различныхъ элементовъ и группъ, различно и сродство къ электрическимъ зарядамъ. Силу, съ которой электрическіе заряды удерживаются іонами, называютъ ихъ электрическимъ сродствомъ \*). Введеніе этого понятія очень удобно для объясненія различныхъ явленій. Можно различать вещества съ большимъ электрическимъ сродствомъ (сильные іоны) и съ малымъ электрическимъ сродствомъ (слабые іоны). Тѣ соединенія, іоны которыхъ при диссоціаціи сильны, вообще говоря легко растворимы, такъ какъ электрическое сродство вполне дѣйствуетъ только въ растворенномъ состояніи; напротивъ того, вещества, іоны которыхъ имѣютъ слабое электрическое сродство, имѣютъ малую склонность къ дѣятельности наличныхъ іоновъ, а потому относительно мало растворимы. На этомъ основаніи, на примѣръ, соли щелочныхъ металловъ съ большимъ электрическимъ сродствомъ почти всѣ легко растворимы, тогда какъ тяжелые металлы съ меньшимъ электрическимъ сродствомъ образуютъ многочисленныя мало растворимыя соединенія. Эти соотношенія еще яснѣе выступаютъ при разсмотрѣніи отдѣльныхъ случаевъ. Въ ряду щелочныхъ металловъ электрическое сродство увеличивается съ повышеніемъ атомнаго вѣса; поэтому соединенія цезія наиболѣе растворимы, тогда какъ угле-литіевая и фосфорно-литіевая соли трудно растворимы. Бодлэндеръ \*\*) на основаніи опыта установилъ правило, что въ ряду солей съ одинаковымъ катиономъ растворимость идетъ параллельно электрическому сродству аніоновъ, а въ ряду солей съ одинаковымъ аніономъ растворимость идетъ параллельно электрическому сродству катионовъ.

Соотвѣтственно величинѣ электрическаго сродства происходятъ также извѣстные процессы между іонами и неэлектрическими элементами. Если элементъ съ большимъ электрическимъ

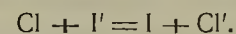
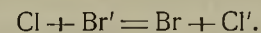
\*) Аберггъ и Бодлэндеръ, Zeitschr. f. anorg. Chem. 20 (1899) 453. Über Electroaffinität.

\*\*) Бодлэндеръ, Zeitschr. f. anorg. Chem. 27 (1898), 68.

сродствомъ въ недиссоціированномъ состояніи встрѣчается со слабыми іонами, то онъ отнимаетъ электрическій зарядъ у слабыхъ іоновъ; поэтому, послѣдній осаждается въ видѣ свободнаго элемента, тогда какъ первоначально неэлектрическій элементъ переходитъ въ іонное состояніе, т. е. переходитъ въ растворъ. Это имѣетъ мѣсто при образованіи такъ называемаго свинцоваго дерева. Какъ извѣстно, цинковая палочка растворяется въ растворѣ соли свинца, причемъ на ея поверхности осаждаются большіе кристаллы свинца. Въ основѣ этой реакціи лежитъ то обстоятельство, что цинкъ имѣетъ большее электрическое сродство, чѣмъ свинецъ, почему неэлектрическій цинкъ отнимаетъ у іоновъ свинца ихъ электричество:



Аналогичнымъ образомъ можно представить примѣняемую въ анализѣ реакцію вытѣсненія брома или іода въ ихъ соединеніяхъ свободнымъ хлоромъ. Электрическое сродство хлора больше, чѣмъ у обоихъ другихъ галоидовъ, которые, поэтому, отдаютъ свои іонные заряды неэлектрическому хлору:



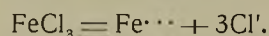
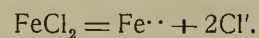
Въ тѣсной связи съ электрическимъ сродствомъ находится и то, что для каждаго рода іоновъ необходимо опредѣленное напряженіе для осажденія ихъ въ видѣ неэлектрическихъ составныхъ частей на электродахъ. Мы не ошибемся, если это различіе въ напряженіи объяснимъ примѣненіемъ различной величины работы для отнятія у различныхъ іоновъ ихъ электрическихъ зарядовъ. Это обстоятельство имѣетъ важное аналитическое значеніе, такъ какъ электролитическія опредѣленія и отдѣленія металловъ стали возможны только послѣ познанія тѣхъ различныхъ напряженій, которыя потребны при выдѣленіи различныхъ іоновъ (упругость разложенія \*).

Іонная теорія простымъ образомъ объясняетъ различное отношеніе въ анализѣ отдѣльныхъ ти-

\*) Упругость разложенія зависитъ не только отъ рода іоновъ, но и отъ концентраціи и температуры.



повъ солей одного и того же металла. Такъ, напри- мѣръ, хлористое желѣзо ( $\text{FeCl}_2$ ) и хлорное желѣзо ( $\text{FeCl}_3$ ) даютъ различныя реакціи при опредѣленіи въ нихъ же- лѣза, тогда какъ содержаніе хлора опредѣляется однимъ и тѣмъ же осажденіемъ. Такое аналитическое свойство основано не на вещественномъ различіи желѣза, такъ какъ вѣдь изъ обоихъ соединеній можетъ быть получено одно и то же желѣзо, и одно и то же желѣзо можетъ быть превращено въ обѣ эти соли. Различіе заключается въ томъ, что закисная и окисная соли содержатъ различныя іоны; смотря по различному составу полу- чаемъ два разныхъ случая диссоціаціи:



Оба іона желѣза отличаются на одинъ электрическій зарядъ и, вслѣдствіе разнаго содержанія энергіи, обладаютъ различными свойствами. Іоны хлора, которые въ обоихъ случаяхъ присут- ствуютъ въ одинаковомъ состояніи, хотя и въ разныхъ количе- ствахъ, даютъ одинаковую реакцію.

Отклоненіемъ отъ обычного образованія іоновъ объясняются и такъ-называемыя аномальныя реакціи нѣкоторыхъ со- единеній. Красная и желтая синильныя соли (желѣзо-сине- родная и желѣзисто-синеродистая соль калия) содержатъ желѣзо, которое, однако, не открывается реакціями на закисное и окисное желѣзо. Прежде это объясняли особо прочной «органической» связью, которая маскировала способ- ность желѣза къ реакціямъ. На мѣсто этого неопредѣленного толкованія іонная теорія выставила вполне опредѣленную точку зрѣнія. Электролизъ растворовъ синильныхъ солей показываетъ, что при прохожденіи тока желѣзо направляется къ положитель- ному электроду вмѣстѣ съ ціаномъ; итакъ, растворъ не содержитъ іоновъ желѣза, а іоны желѣзо-синеродные или желѣзисто-сине- родистые, обладающіе совершенно иными реакціями, чѣмъ іоны же- лѣза. Аналогичнымъ путемъ объясняются и другіе примѣры ано- мальныхъ реакцій, которыхъ такъ много въ аналитической химіи.

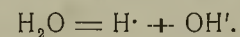
Подобно желѣзу и ціанъ образуетъ самостоятельныя іоны; тѣмъ не менѣе въ синильныхъ слояхъ мы встрѣчаемся съ болѣе сложнымъ іономъ. Такіе «комплексные» іоны образуются

обычно въ тѣхъ случаяхъ, когда составныя части обладаютъ не- достаточнымъ электрическимъ сродствомъ. Слабые іоны часто повышаютъ свое электрическое сродство за счетъ образованія болѣе сложной группы и суммированія ихъ электрическаго срод- ства. Получаемые при этомъ «комплексные іоны» сильнѣе своихъ составныхъ частей и обладаютъ, соотвѣтственно сказан- ному на страницѣ 43, большей растворимостью въ своихъ сое- единеніяхъ.

Часто комплексные іоны образуются также путемъ комбина- ціи іона съ такой молекулой, которая самостоятельно не можетъ существовать въ видѣ іона.

Такъ, напримѣръ, растворимость многихъ гидратовъ окисей металловъ въ амміакѣ объясняется образованіемъ комплексныхъ металлоамміачныхъ катионовъ, которые прочнѣ іоновъ металла, а потому и переходятъ въ растворъ.

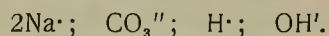
Наконецъ, пояснимъ еще съ точки зрѣнія іонной теоріи инте- ресное явленіе, что нѣкоторыя соли, вопреки обычнымъ свой- ствамъ этого типа соединенія, не нейтральны, а даютъ реакцію кислую или основную. Извѣстно, что угленатріевая соль ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) въ водномъ растворѣ имѣетъ щелочную реакцію, хотя формула этой соли не даетъ въ этомъ смыслѣ никакихъ указа- ній; откуда-же получается щелочность, объясняемая лишь нали- чностью гидроксильныхъ іоновъ? Здѣсь приходятъ на помощь слѣ- дующіе факты и соображенія: чистая вода является очень дур- нымъ проводникомъ электричества; но при точныхъ установкахъ опыта удалось показать, что даже наиболѣе тщательно очищен- ная вода все-же имѣетъ очень ничтожную электропроводность. По- этому, въ водѣ должны присутствовать небольшія количества іоновъ, причемъ диссоціація воды выражается уравненіемъ:



Противъ такой формулировки можно было бы прежде всего возразить, что вода въ такомъ случаѣ отщепляетъ кислотные и основные іоны, тогда какъ на самомъ дѣлѣ она не обладаетъ ни кислой, ни щелочной реакціей. Однако, при такомъ замѣчаніи упускалась изъ виду способность одновременнаго образованія кислотныхъ и основныхъ іоновъ, дѣйствіе которыхъ взаимно па- рализуется. Впрочемъ, вода не представляетъ собою единственное вещество, способное отщеплять одновременно іоны водорода и

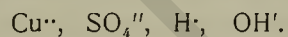


гидроксиды, а существуетъ цѣлый классъ подобныхъ соединений, извѣстныхъ подъ названіемъ амфотерныхъ электролитовъ. Такъ, на примѣръ, на подобномъ амфотерномъ свойствѣ гидрата окиси алюминія основана растворимость его въ щелочномъ кали, съ образованіемъ алюмината. Подобно всѣмъ прочимъ іонамъ, іоны воды также способны къ реакціямъ и, несмотря на привычку считать воду въ достаточной мѣрѣ индифферентнымъ веществомъ, придется все же встрѣтиться съ нѣкоторыми случаями, когда вода реагируетъ въ замѣтной мѣрѣ, какъ электролитъ. Такой примѣръ имѣемъ въ растворѣ угленатріевой соли, въ которомъ—если оставить въ сторонѣ иныя возможныя усложненія—имѣемъ іоны:



Углекислота ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) очень слабая кислота, т. е. наряду съ іонами  $\text{CO}_3''$  могутъ существовать только небольшія количества іоновъ  $\text{H}\cdot$ . Тамъ, гдѣ эти два вида іоновъ встрѣчаются въ большихъ количествахъ, образуются недиссоциированныя молекулы, такъ какъ всѣ слабыя кислоты имѣютъ незначительную степень диссоціаціи. Поэтому, іоны водорода воды въ значительной степени (такъ какъ, конечно, и углекислота отчасти диссоциирована) реагируютъ съ аніонами угленатріевой соли, причемъ остаются свободные іоны гидроксиды, наличностью которыхъ и объясняется щелочная реакція. Такое дѣйствіе воды извѣстно подъ названіемъ гидролиза или гидролитическаго отщепленія\*).

Вода дѣйствуетъ и на цѣлый рядъ другихъ солей, производныхъ отъ слабыхъ кислотъ, какъ на угленатріевую соль, причемъ водный растворъ имѣетъ щелочную реакцію. Такимъ же образомъ объясняется также кислая реакція солей слабыхъ оснований. Растворъ мѣднаго купороса имѣетъ всегда кислую реакцію, хотя іоны соли не даютъ возможности образованія іоновъ водорода. Но, кромѣ того, въ растворѣ находятся еще іоны воды, т. е. присутствуютъ:

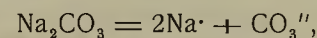


Гидратъ окиси мѣди слабое основаніе, т. е. основаніе съ малой степенью диссоціаціи. Изъ іоновъ образуется недиссоциированное

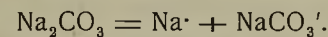
\*) Укажемъ здѣсь только на различные взгляды на гидролизъ Вернера и Пфейфера. См., напр., *Ber. d. chem. Ges.* 40 (1907), стр. 4036.

соединеніе  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , причемъ іоны водорода, которые уже не компенсируются, обуславливаютъ кислую реакцію. И здѣсь образованіе гидрата окиси мѣди происходитъ только по столько, по скольку это допустимо на основаніи его диссоціаціи (такъ какъ это соединеніе все же немного диссоциировано). Степень такого гидролитическаго дѣйствія воды можно вычислить, о чемъ подробнѣе будетъ изложено въ одной изъ слѣдующихъ главъ (см. главу 10). При болѣе высокой температурѣ вода сильнѣе диссоциирована, соотвѣтственно чему при нагрѣваніи увеличивается ея гидролитическое дѣйствіе.

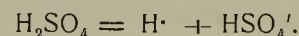
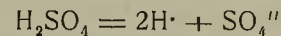
Выше было упомянуто, что при образованіи іоновъ угленатріевой соли имѣемъ іоны  $2\text{Na}\cdot$  и  $\text{CO}_3''$ , «кромѣ возможныхъ иныхъ усложненій». Такія усложненія при образованіи іоновъ этой соли, дѣйствительно, встрѣчаются, такъ какъ кромѣ уравненія диссоціаціи



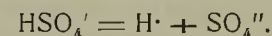
имѣемъ еще иное:



У всѣхъ тринарныхъ электролитовъ встрѣчается подобное разнообразіе при диссоціаціи. Сѣрная кислота ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) даетъ два уравненія диссоціаціи:



Болѣе подробное изслѣдованіе показываетъ, что въ разбавленномъ растворѣ сѣрной кислоты диссоціація происходитъ по первому уравненію; въ концентрированныхъ растворахъ преобладаетъ второе уравненіе. Мы можемъ себѣ представить реакцію такъ, что продуктъ диссоціаціи  $\text{HSO}_4'$  при разбавленіи концентрированнаго раствора распадается по уравненію:



Согласно другимъ даннымъ и здѣсь получается, что диссоціація происходитъ тѣмъ значительнѣе, чѣмъ разбавленнѣе растворъ. Подобная форма диссоціаціи называется постепенной диссоціаціей.

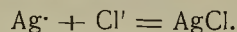
Всѣ эти данныя можно, на основаніи результатовъ наблюдаемыхъ явленій, формулировать слѣдующимъ образомъ: хими-



ческія особенности солей, кислотъ и основаній выражаются суммой свойствъ ихъ іоновъ. Ионныя реакціи управляютъ аналитической химіей неорганическихъ соединений; этотъ фактъ необходимо имѣть въ виду при формулировкѣ всякихъ аналитическихъ превращеній. Такъ, напримѣръ, при осажденіи хлора въ растворѣ поваренной соли дѣйствіемъ раствора азотносеребряной соли, слѣдуетъ избѣгать уравненія:



такъ какъ реакцію обусловливаютъ іоны серебра и хлора, а не диссоціированная поваренная соль или диссоціированная азотносеребряная соль. Не играютъ также роли при этой реакціи натрій и группа  $\text{NO}_3$ , а потому реакцію правильнѣе выразить такъ:



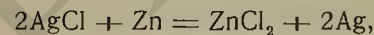
Въ пользу стараго способа изображенія можно было бы, пожалуй, привести то обстоятельство, что диссоціация никогда не представляетъ нацѣло протекающей реакціи, т. е. что въ растворахъ на ряду съ іонами присутствуютъ также и недиссоціированныя молекулы, наличие которыхъ не выражена въ іонной реакціи. Но зато слѣдуетъ отмѣтить, что въ данномъ случаѣ химически реагируютъ только іоны. Когда, согласно іонному уравненію, іоны хлора и серебра соединяются съ образованіемъ хлористаго серебра, то первоначально недиссоціированныя количества хлористаго натрія и азотносеребряной соли уже не остаются въ растворѣ безъ измѣненія, но для постояннаго сохраненія степени диссоціации, отвѣчающей раствору, продолжаютъ распадаться, пока все количество соли не прореагируетъ въ видѣ іоновъ (см. также на стр. 32).

Выше уже было указано, что іонная теорія способна къ дальнѣйшему расширенію, если обратить вниманіе на аналогичныя электрохимическія соотношенія и для недиссоціированныхъ молекулъ. При такомъ условіи оказывается возможнымъ подвести подъ новую общую точку зрѣнія реакціи окисленія и восстановленія. Термины «окисленіе» и «восстановленіе» сначала производили отъ кислородныхъ соединений при условіи увеличенія или уменьшенія въ нихъ количества кислорода. Позднѣе эти понятія были примѣнены и для болѣе широкаго круга явленій, когда ки-

слородъ даже не играетъ роли, но когда, по представленію химика, имѣются вполне аналогичные процессы. Такъ, напримѣръ, говорятъ объ окисленіи при переходѣ хлористаго желѣза въ хлорное:



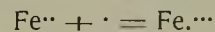
или говорятъ о восстановленіи, при полученіи серебра изъ хлористаго серебра вытѣсненіемъ цинкомъ:



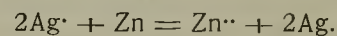
хотя въ обоихъ случаяхъ кислородъ и не входитъ въ реакцію. Термины «окисленіе» и «восстановленіе» въ данномъ и въ аналогичныхъ случаяхъ являются понятными лишь въ томъ смыслѣ, что хлористое желѣзо представляетъ собою соль закиси желѣза, а хлорное желѣзо соль окиси желѣза, основная же реакція идетъ по типу:



Такимъ же образомъ названіе «восстановленіе» при полученіи серебра изъ хлористаго серебра является понятнымъ, если представить процессъ формулой, содержащей окись серебра. Нѣтъ сомнѣнія, что такое толкованіе пространно и неудобно: мы придерживаемся его только въ силу привычки. Тѣмъ не менѣе, типичныя реакціи окисленія и восстановленія аналогичны вышеприведеннымъ іоннымъ реакціямъ; это обстоятельство даетъ намъ право разсматривать и эти явленія съ точки зрѣнія теоріи электролитической диссоціации, такъ какъ такимъ путемъ всѣ эти и аналогичные случаи приводятся къ одной общей точкѣ зрѣнія. Во всѣхъ подобныхъ реакціяхъ рѣчь идетъ объ измѣненіяхъ въ значности (валентности), или, иначе говоря, объ измѣненіяхъ въ числѣ связанныхъ количествъ электричества. Если представить переходъ хлористаго желѣза въ хлорное желѣзо или закиси желѣза въ окись, не обращая вниманія на электроотрицательную часть формулы, то оба процесса выразятся однимъ уравненіемъ:



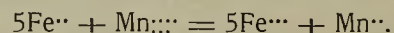
Аналогично для полученія металлическаго серебра имѣемъ:



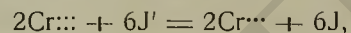


Въ первомъ случаѣ, при окисленіи, рассматриваемое вещество принимаетъ положительные заряды, во второмъ случаѣ, при восстановленіи, теряются положительные заряды, причемъ подобное соотношеніе является общимъ для всѣхъ подобныхъ реакцій. Болѣе общее разсмотрѣніе процессовъ окисленія и восстановленія приводитъ къ новымъ опредѣленіямъ: при окисленіи прибавляются положительные заряды (или, что то же самое, отнимаются отрицательные заряды), при восстановленіи прибавляются отрицательные заряды или отнимаются положительные заряды.

Эти опредѣленія удачно приложимы и къ болѣе сложнымъ процессамъ. Окислительное дѣйствіе марганцовокаліевой соли основано на слѣдующемъ: марганецъ въ марганцовокаліевой соли семиатоменъ; при реакціи въ кислой средѣ эта соль раскисляется до соли закиси, гдѣ марганецъ двуатоменъ; при этомъ выдѣляются пять положительныхъ зарядовъ. Отсюда одна часть  $\text{KMnO}_4$  можетъ превратить пять молекулъ закиси желѣза въ соль окиси желѣза, такъ какъ каждый іонъ закиснаго желѣза принимаетъ одинъ положительный зарядъ. Въ этомъ случаѣ окисленіе протекаетъ по уравненію:



Аналогичнымъ образомъ можно объяснить окислительное дѣйствіе двухромовокаліевой соли, содержащей шестивалентный хромъ, переходящій въ трехвалентный. Одна молекула двухромовокаліевой соли ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) даетъ  $2 \times 3 = 6$  положительныхъ зарядовъ. Поэтому, при полученіи іода изъ іодистаго калия при дѣйствіи двухромовокаліевой соли въ кислому растворѣ одна часть  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  окисляетъ шесть молекулъ іодистаго калия:



такъ какъ шесть положительныхъ зарядовъ, отданныхъ двухромовокаліевой солью, уничтожаются шестью отрицательными зарядами, принадлежавшими іонамъ іода. Путемъ такихъ соображеній возможно весьма наглядно представить многія явленія, на что, на примѣръ, особенно ясно указываетъ примѣненіе этого разсужденія при оксидиметрическихъ процессахъ объемнаго анализа \*).

\*) А Беггъ «Anleitung zur Berechnung volumetrischer Analysen. Breslau, 1900.

## ГЛАВА VI.

### Ионизація и физическія свойства. Цвѣтъ. Вращеніе плоскости поляризаціи. Законъ термонеutrальности. Теплота нейтрализаціи.

Іонная теорія по праву имѣла бы только часть своей цѣнности, если бы она была примѣнима только къ химическимъ свойствамъ растворовъ. Однако, простое изложеніе показываетъ, что и физическія свойства раствора наглядно объясняются этой теоріей. Іонная теорія прежде всего примѣняется при опредѣленіи электропроводности растворенныхъ электролитовъ, и для объясненія ихъ осмотическихъ свойствъ; на страницѣ 33 уже указывалось, что степень диссоціаціи можетъ быть опредѣлена по обоимъ этимъ методамъ, причемъ получается хорошее согласіе. Согласованіе электрическихъ и осмотическихъ явленій послужило первымъ основаніемъ принятія іонной теоріи. Въ дальнѣйшемъ изложеніи покажемъ, что и другія физическія свойства растворовъ могутъ быть объяснены теоріей электролитической диссоціаціи, причемъ остановимся на двухъ большихъ классахъ свойствъ, на оптическихъ и тепловыхъ свойствахъ.

Наряду съ формой, являющейся несущественной для изотропнаго состоянія, для каждаго тѣла прежде всего бросается въ глаза его цвѣтъ. У твердыхъ тѣлъ и жидкостей взаимоотношеніе между цвѣтомъ и химическими свойствами тѣлъ въ общемъ еще мало изучено \*); для растворенныхъ же тѣлъ такое соотношеніе можетъ быть установлено.

Для объясненія сказаннаго остановимся, на примѣръ, на соединеніяхъ мѣди, богатыхъ различными оттѣнками цвѣтовъ; въ растворахъ всѣ эти соединенія легко объяснимы основами іонной теоріи.

Мѣдь—краснаго цвѣта; твердое соединеніе мѣди имѣетъ различную окраску: окись мѣди чернаго цвѣта, закись мѣди—краснаго, безводная сѣрномѣдная соль—бѣлаго цвѣта, безводная хлор-

\*) Для «органическихъ» красокъ въ собственномъ смыслѣ этого слова уже неоднократно предлагалась систематика. Однако, эти попытки, при всей ихъ важности, не привели еще къ какой-нибудь окончательной точкѣ зрѣнія, а потому несравнимы съ тѣмъ простымъ объясненіемъ, которое даетъ іонная теорія для растворенныхъ электролитовъ.



ная мѣдь—желтовато-коричневаго цвѣта. Какъ видно, особой правильности не наблюдается. Если же растворить сѣрномѣдную соль и хлорную мѣдь въ достаточномъ количествѣ воды, или же растворить окись мѣди въ какой-либо кислотѣ для полученія разбавленнаго раствора, — то всегда получается жидкость синяго цвѣта. Различіе окраски исходнаго вещества исчезаетъ, причемъ получается растворъ однообразнаго цвѣта. Въ то время, какъ цвѣтъ твердыхъ тѣлъ зависитъ отъ ихъ индивидуальнаго состава, у разбавленныхъ растворовъ этого уже не наблюдается, такъ какъ въ нихъ уже не встрѣчаются соли, какъ таковыя, а только ихъ іоны. Іонъ хлора, группы  $\text{NO}_3$  или  $\text{SO}_4$  не имѣетъ вліянія на окраску, такъ какъ эти іоны во всѣхъ растворахъ безцвѣтны. Итакъ, всѣ разбавленные растворы солей мѣди содержатъ въ качествѣ красящаго начала только іоны мѣди \*), а потому всѣ растворы солей мѣди должны быть одного и того же цвѣта, причемъ изъ опыта извѣстно, что этотъ цвѣтъ синій, не слишкомъ темнаго оттѣнка.

Въ предыдущемъ всегда опредѣленно говорилось о разбавленныхъ растворахъ, такъ какъ только въ нихъ, какъ уже указывалось, іоны составляютъ существенную часть раствореннаго вещества. Чѣмъ концентрированнѣе становится растворъ, тѣмъ меньше его степень диссоціаціи, т. е. тѣмъ больше присутствуетъ недиссоціированныхъ молекулъ. Поэтому, не слѣдуетъ ожидать, что всѣ концентрированные растворы солей мѣди будутъ одного и того же синяго цвѣта. Безъ сомнѣнія, даже самые концентрированные растворы сѣрномѣдной соли синяго цвѣта, такъ какъ недиссоціированная молекула безцвѣтна и не принимаютъ активнаго участія въ окрашиваніи. Напротивъ, концентрированный растворъ хлорной мѣди уже не синяго цвѣта, а зеленаго; въ этомъ случаѣ синій цвѣтъ іоновъ мѣди смѣшивается съ окрашиваніемъ растворенной желтовато-коричневой недиссоціированной хлорной мѣди, причемъ получается зеленое смѣшанное окрашиваніе \*\*).

Съ этими указаніями на первыхъ порахъ, повидимому, не согласуется тотъ фактъ, что разбавленные растворы мѣдныхъ

\*) Новыя изслѣдованія даютъ основаніе предположить, что іоны мѣди образуютъ комплексные іоны съ молекулами воды, которыми и объясняется окрашиваніе.

\*\*) Можетъ быть здѣсь вліяетъ также образованіе комплексныхъ іоновъ.

солей иногда имѣютъ совершенно иное окрашиваніе. Такъ, въ анализѣ часто примѣняется слѣдующая реакція, служащая для отдѣленія кадмія отъ мѣди: обезцвѣчиваютъ синій растворъ соли мѣди посредствомъ раствора ціанистаго калия, причемъ уже не происходитъ осажденія мѣди при дѣйствіи сѣрводорода. Согласно вышеизложенному, въ безцвѣтномъ мѣдномъ растворѣ не должно болѣе быть іоновъ мѣди, что вполне согласуется съ только что указаннымъ, т. е. что этотъ растворъ болѣе не осаждается сѣрводородомъ, тогда какъ въ синихъ растворахъ происходитъ такое осажденіе. Итакъ, существуетъ полнѣйшій параллелизмъ между химическими и физическими свойствами. При болѣе тщательномъ изслѣдованіи происшедшаго измѣненія убѣждаемся, что въ безцвѣтномъ растворѣ мѣдь содержится въ видѣ комплексныхъ аніоновъ синеродистой мѣди, обладающихъ особымъ цвѣтомъ. Аналогичное явленіе наблюдается и при темносинихъ мѣдныхъ растворахъ, получающихся при прибавленіи амміака къ раствору мѣдной соли до растворенія первоначально появляющагося осадка, или же при дѣйствіи ѣдкаго натра на растворъ мѣдной соли въ присутствіи винной кислоты (Фелингова жидкость). Получаются комплексные іоны мѣдноамміачные и винномѣдные, обусловливающіе иныя окрашиванія, чѣмъ іоны мѣди. Измѣняется при этомъ и химическій характеръ вещества, такъ какъ въ этихъ случаяхъ не наблюдается осажденія мѣдныхъ іоновъ посредствомъ гидроксильныхъ іоновъ. Правда, что въ темносинихъ растворахъ не вполне исчезаютъ іоны мѣди; амміачномѣдные іоны распадаются въ слабой степени, такъ что изъ нихъ сѣрводородъ еще способенъ осаждать мѣдь въ видѣ сѣрнистой мѣди.

Цѣлый рядъ другихъ цвѣтныхъ явленій лучше всего пояснить на примѣрѣ солей окиси желѣза. Растворы хлорнаго желѣза или желѣзныхъ квасцовъ (наиболѣе извѣстныя соли окиси желѣза) желтаго или коричневаго цвѣта, и потому естественно предположить, что эти цвѣта присущи іонамъ окиси желѣза. Однако, спеціальныя изслѣдованія показали, что іоны окиси желѣза почти безцвѣтны, и что коричневый цвѣтъ растворовъ въ большей степени зависитъ отъ гидролитическаго разложенія соли при образованіи раствореннаго гидрата окиси желѣза (или же основныхъ солей). Мы здѣсь встрѣчаемся съ явленіями, вполне аналогичными съ описанными на страницѣ 44 относительно гидрата



окси мѣди; но при объясненіи окраски мѣдныхъ растворовъ намъ нѣтъ надобности принимать во вниманіе гидrolитическаго разложенія солей. При растворахъ же съ почти безцвѣтными іонами можетъ появиться окрашиваніе вслѣдствіе гидrolитическаго разложенія.

При прибавленіи безцвѣтнаго раствора роданистаго калия къ желтоватокоричневому раствору соли окиси желѣза получается кровавокрасное окрашиваніе. Какъ извѣстно, это одна изъ наиболѣе чувствительныхъ реакцій на соли желѣза. Новое окрашиваніе указываетъ на новое вещество, такъ какъ оно не можетъ принадлежать раствору желѣза или безцвѣтнымъ іонамъ роданистой соли. Новое вещество представляетъ собою недиссоціированное родановое желѣзо  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ , имѣющее подобное красное окрашиваніе. Реакціи осажденія въ аналитической химіи основаны на образованіи осадковъ, т. е. недиссоціированныхъ трудно растворимыхъ соединеній; цвѣтныя же реакціи наблюдаются при образованіи недиссоціированныхъ, хотя и растворимыхъ соединеній.

Зависимость оптическихъ свойствъ растворовъ отъ присутствія іоновъ можно гораздо точнѣ установить при помощи спектроскопическаго испытанія, чѣмъ посредствомъ упомянутыхъ цвѣтныхъ реакцій. Оствальдъ \*) при изслѣдованіи большого числа примѣровъ показалъ, что спектры поглощенія разбавленныхъ растворовъ различныхъ солей однородны для одноцвѣтныхъ іоновъ. Аналогичнымъ образомъ показали Гладстонъ\*\*), Канонниковъ \*\*\*) и Лебланъ \*\*\*\*), что молекулярное преломленіе разбавленнаго раствора составляется изъ преломляющаго дѣйствія іоновъ. Отмѣтимъ наконецъ, что согласно іонной теоріи вполне подтверждается законъ Удеманса-Ландольта \*\*\*\*\*) о круговой поляризаціи или вращеніи плоскости поляризаціи въ растворахъ. Извѣстно, что большое количество веществъ обладаетъ способностью въ растворѣ вращать поляризованный лучъ свѣта, что

\*) Оствальдъ, Zeitschr. f. phys. Chem. IX (1892) 579.

\*\*) Гладстонъ, Phil. Mag. [4] 36 (1868) 311.

\*\*\*) Канонниковъ, Journ. f. pract. Chem. [2] 31 (1885) 321.

\*\*\*\*) Лебланъ, Journ. f. physik. Chem. 4 (1889) 553.

\*\*\*\*\*) Ландольтъ, Ber. d. Chem. Ges. 6 (1873) 1073; Удемансъ, Ann. d. Physik. Beiblätter 9 (1885) 635.

принято называть оптической активностью. Ввиду того, что это свойство зависитъ отъ концентраціи раствора, оно получило примѣненіе для количественнаго опредѣленія нѣкоторыхъ соединеній, напримѣръ, сахара. Оба упомянутыхъ ученыхъ нашли, что разбавленные растворы всѣхъ солей оптически дѣятельнаго основанія или оптически дѣятельной кислоты въ эквивалентныхъ концентраціяхъ имѣютъ одинаковое вращеніе. Эта правильность была отмѣчена до построенія іонной теоріи, а на основаніи ея было доказано, что вращеніе въ этихъ растворахъ обусловливается только однимъ изъ іоновъ. Такъ, напримѣръ, винная кислота принадлежитъ къ оптически дѣятельнымъ веществамъ. Растворъ соли винной кислоты—при достаточномъ разбавленіи—диссоціируетъ на катионы натрія (калія, аммонія и т. п.) и на оптически дѣятельные аніоны винной кислоты; послѣдніе и являются дѣятельными и одинаково встрѣчаются во всѣхъ растворахъ солей, а потому, безъ различія катионовъ, вращеніе во всѣхъ растворахъ солей одно и то же.

Способность къ оптической дѣятельности можетъ появиться и у такихъ жидкостей или растворовъ, которые не обладаютъ сами по себѣ этимъ свойствомъ, если помѣстить ихъ въ магнитное поле; это было доказано Фарадземъ еще въ 1843 году.

Подобная магнитная вращательная способность разбавленнаго раствора также является результатомъ дѣйствія іоновъ \*).

Подобно оптическимъ свойствамъ растворовъ, и термическія свойства также просто объясняются іонной теоріей.

Химическіе процессы обычно сопровождаются тепловыми эффектами; очевидно они должны происходить и для растворенныхъ веществъ. Уже давно извѣстно, что при сливаніи разбавленныхъ растворовъ солей не наблюдается температурныхъ измѣненій. То же самое справедливо и для взаимодѣйствія разбавленныхъ растворовъ кислотъ или оснований \*\*). Это явленіе вполне объясняется іонной теоріей, между тѣмъ какъ прежнія воззрѣнія совершенно не освѣщали его. Если, напримѣръ, слить растворы азотнатріевой соли и хлористаго барія, то по общимъ

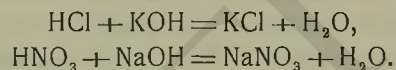
\*) Янъ, «Ann. d. Physik.» 43 (1892) 280.

\*\*\*) Гессъ «Ann. d. Physik.» 52 (1841) 79.



законамъ химическихъ реакцій \*) приходится допустить частичное превращеніе соединеній  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{BaCl}_2$  въ соединенія  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{NaCl}$ , сопровождающееся тепловымъ эффектомъ. Согласно іонной теоріи разбавленные растворы до и послѣ сливанія содержатъ только свободные іоны, которые не претерпѣваютъ никакихъ измѣненій, такъ что возможность теплового эффекта тѣмъ самымъ исключается. Однако, іонная теорія позволяетъ предвидѣть исключенія изъ этого закона термонейтральности. Если вмѣсто вышеуказанныхъ растворовъ хлористаго барія и азотнатріевой соли первоначально взяты растворы такихъ электролитовъ, которые при взаимодействіи даютъ трудно растворимые продукты, то термическія измѣненія наблюдаются. Такъ какъ тепловые эффекты обуславливаются превращеніями въ растворѣ, то приходится признать, что тепловой эффектъ равенъ отрицательной теплотѣ растворенія образовавшихся веществъ.

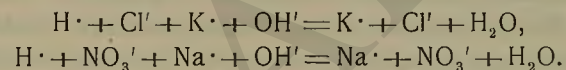
Аналогичнымъ образомъ объясняется также законъ одинаковой теплоты нейтрализаціи сильныхъ кислотъ и оснований. При взаимодействіи кислоты и основанія происходитъ химическій процессъ, который называютъ нейтрализаціей. Онъ, конечно, сопровождается тепловымъ эффектомъ. Еще въ срединѣ истекшаго столѣтія Гессъ открылъ замѣчательное явленіе, что тепловой эффектъ всегда одинаковъ, если взять разбавленные растворы любыхъ сильныхъ кислотъ и оснований. Если представить химическій процессъ нейтрализаціи по прежнимъ взглядамъ, то явленіе это совершенно непонятно. Остановимся для примѣра на растворахъ соляной кислоты и ѣдкаго кали, а также азотной кислоты и ѣдкаго натра; тогда получаемъ нижеслѣдующія реакціи при допущеніи, что эти вещества въ растворѣ дѣйствительно имѣютъ принятыя формулы:



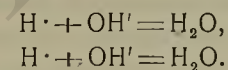
Оба эти уравненія показываютъ образованіе и превращеніе различныхъ веществъ, а потому невѣроятно, что эти различные процессы сопровождаются одинаковыми тепловыми эффектами. Если же принять существованіе іоновъ въ растворѣ, то изъ

\*) См. ниже главу 9 и 10.

всѣхъ реагирующихъ веществъ только вода, какъ весьма плохой проводникъ тока, является недиссоціированной; оба же вышеприведенныхъ уравненія выразятся такимъ образомъ:



Въ этихъ уравненіяхъ различные іоны по обѣимъ сторонамъ остались безъ измѣненія, т. е. не играютъ никакой роли при реакціи. Если ихъ оставить въ сторонѣ, то уравненія сократятся такъ:



Другими словами: химическій процессъ въ обоихъ случаяхъ одинаковъ, а потому и соотвѣтственные тепловые эффекты также должны быть одинаковыми.

Отклоненія получаются въ тѣхъ случаяхъ, когда изслѣдуются слабыя основанія и кислоты или образуются нерастворимыя соли, такъ какъ въ этихъ случаяхъ происходятъ измѣненія въ химическомъ составѣ или диссоціаціи, обуславливающія различные тепловые эффекты. Изслѣдованія вполнѣ соотвѣтствуютъ требованіямъ іонной теоріи.

Теорія электролитической диссоціаціи полностью обнимаетъ всѣ химическія и физическія свойства растворенныхъ электролитовъ. Но слѣдуетъ все таки отмѣтить, что при точномъ количественномъ изслѣдованіи нѣкоторыхъ положеній іонной теоріи иногда наблюдаются незначительныя, но все же существенныя отклоненія, причѣмъ послѣднія становятся тѣмъ замѣтнѣе, чѣмъ концентрированнѣе растворы; для устраненія такихъ недоразумѣній придется признать химическое взаимодействіе между растворителемъ и раствореннымъ веществомъ. Тѣ явленія, количественное изученіе которыхъ не всегда согласуется съ іонной теоріей, представляютъ особый интересъ, такъ какъ случаи несовпаденія теоріи и опыта всегда являются лучшимъ импульсомъ къ дальнѣйшему развитію науки.



## ГЛАВА VII.

**Коллоидальные растворы. Скорость диффузии. Оптическія свойства. Молекулярные вѣса. Электрическія свойства. Полученіе коллоидальныхъ растворовъ. Осажденіе коллоидальныхъ растворовъ. Гидрозоли. Гидрогель.**

Въ особомъ разсмотрѣніи нуждаются своеобразно-мутные «коллоидальные» растворы, хорошо извѣстные каждому химику. Для уясненія особенностей этихъ растворовъ остановимся на слѣдующемъ разсужденіи. Въ типичномъ прозрачномъ растворѣ молекулы и іоны раствореннаго вещества распределяются и разносятся растворителемъ. Если величина частичекъ, распределенныхъ растворителемъ, значительно возрастаетъ, то получается въ результатѣ взвѣшенное состояніе, т. е. отдѣльные частички становятся видимыми. Мы имѣемъ дѣло уже не съ молекулами, а съ большими или меньшими частями твердаго или жидкаго вещества. Вслѣдствіе тяжести суспендированныя, т. е. взвѣшенныя частички постепенно опускаются на дно сосуда; для грубыхъ частей осадка это опусканіе протекаетъ довольно быстро, но чѣмъ меньше частички, тѣмъ медленнѣе идетъ это осажденіе; когда частички чрезвычайно мелки, то процессъ опусканія становится едва замѣтнымъ. Между типичными растворами и осадками, взвѣшенными растворителемъ, находятся коллоидальные растворы. Здѣсь мы имѣемъ дѣло съ веществами, образующими очень большія молекулы или очень мелко взвѣшенныя скопленія, а потому близко стоящими по своимъ свойствамъ какъ съ типичными растворами, такъ и съ такъ называемыми взвѣшенными веществами. Различные коллоидальные растворы измѣняются по своимъ свойствамъ въ зависимости отъ величины ихъ мельчайшихъ частичекъ, такъ что одни ближе подходятъ къ типичнымъ растворамъ, другіе же къ взвѣшеннымъ веществамъ. Между типичными и коллоидальными растворами и мелкими суспензіями нѣтъ принципиальной границы, существуютъ только количественныя различія, которыя, впрочемъ, иногда довольно значительны; между типичными растворами и типичными суспензіями существуютъ всевозможныя переходныя формы.

Изъ свойствъ вещества въ коллоидальныхъ растворахъ наиболее типичной является ихъ неспособность диффундировать, на что еще въ 1862 было указано Грэмомъ \*). Если помѣстить типичный растворъ, напримѣръ, растворъ поваренной соли, въ сосудъ закрытый снизу пористымъ слоемъ (напримѣръ, слоемъ пергаментной бумаги) и поставить его въ большій сосудъ съ водой (діализаторъ), то растворенная поваренная соль диффундируетъ черезъ пергаментную бумагу въ воду наружнаго сосуда (діализъ). Растворъ клея въ этихъ условіяхъ не показываетъ диффузии. Грэмъ на основаніи подобнаго различія классифицировалъ вещества на диффундирующіе кристаллоиды и недиффундирующіе коллоиды; онъ допускалъ наличность принципиальнаго различія въ ихъ вещественной природѣ. Однако это несправедливо, что вытекаетъ уже изъ сказаннаго на страницѣ 18 объ осмосѣ: тамъ было указано, что скорость диффузии зависитъ отъ различныхъ обстоятельствъ, въ особенности же отъ строения пористой перегородки. Къ тому же болѣе точныя изслѣдованія показали, что даже въ отношеніи пергаментна вышеприведенное выраженіе «неспособность коллоидовъ диффундировать», несправедливо, что даже клей слегка диффундируетъ, хотя, правда, въ ничтожной степени. Эти соображенія лучше всего выражаются нежеприводимыми числами, дающими относительныя времена диффузии нѣкоторыхъ кристаллоидныхъ и коллоидныхъ веществъ:

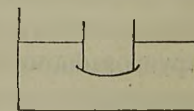


Рис. 4.

	Время диффузии.
Соляная кислота . . . . .	1
Поваренная соль . . . . .	2.3
Сахаръ . . . . .	7
Сѣрномагніевая соль . . . . .	7
Бѣлокъ . . . . .	49
Карамель . . . . .	98

Не подлежитъ сомнѣнію, что значительныя различія въ скорости диффузии \*\*) покоятся на различіи въ величинѣ частичекъ,

\*) Graham, «Ann. d. Chemie» 121 (1862) 1.

\*\*) См. О. Герцогъ, Zeitschr. f. Electrochem. 13 (1907) 533; Герцогъ и Казарновскій, Biochem. Zeitschr. II (1908) 172.



и что большія молекулы коллоидальныхъ веществъ обладаютъ лишь ничтожной подвижностью.

Всѣ коллоидальные растворы болѣе или менѣе мутны \*). Немыслимо въ коллоидальномъ растворѣ разсмотрѣть отдѣльныя самостоятельныя частички безъ спеціальныхъ приспособленій, такъ какъ, несмотря на значительный размѣръ, коллоидальныя молекулы все же еще слишкомъ малы; если же смотрѣть черезъ слой коллоидальнаго раствора, то совокупность коллоидальныхъ молекулъ производитъ впечатлѣніе мутной среды. Болѣе точное оптическое изслѣдованіе подробнѣе объясняетъ природу и причину мутности въ коллоидальныхъ растворахъ. При прохожденіи интенсивнаго луча свѣта черезъ коллоидальный растворъ получается впечатлѣніе суммы коллоидальныхъ частицъ, подобно тому какъ можно прослѣдить частички пыли въ воздухѣ при прохожденіи солнечнаго луча. Этотъ методъ изслѣдованія недавно получилъ новую возможность примѣненія благодаря конструированному Зидентопфомъ и Зигмонди \*\*) ультрамикроскопу, въ которомъ посредствомъ системы линзъ одновременно концентрируется свѣтъ и достигается увеличеніе. При помощи подобной комбинаціи во многихъ случаяхъ удается различить отдѣльныя частички коллоидальнаго раствореннаго вещества. Посредствомъ ультрамикроскопа возможно также опытнымъ путемъ доказать выше уже упомянутое положеніе, что существуютъ всевозможные переходы \*\*\*) между типичными растворами и настоящими суспензіями; въ промежуткѣ между ними и находятся различные коллоидальные растворы.

Можно составить рядъ растворовъ, начиная съ типичныхъ растворовъ, прозрачныхъ подъ ультрамикроскопомъ; далѣе обнаруживаются уже ясныя неоднородности, хотя отдѣльныя самостоятельныя частички незамѣтны; у коллоидальныхъ растворовъ замѣтны и отдѣльныя частички. Самостоятельное существованіе ихъ видно и изъ того обстоятельства, что прошедшій черезъ коллоидальные растворы лучъ свѣта поляризованъ, что можетъ быть объяснено только длительнымъ отраженіемъ въ растворѣ.

\*) Въ отдѣльныхъ случаяхъ помутненіе столь ничтожно, что едва замѣтно.

\*\*) Зидентопфъ и Зигмонди, Ann. d. Physik. (4) 10 (1903) 1.

\*\*\*) См. Лобри де Брюнъ и Вольфъ, Rec. trav. chim. Pays-Bas 23 (1904) 155; Михаэлисъ Zeitschr. f. angew. Chem. 19 (1906) 948.

Большинство подобныхъ оптическихъ феноменовъ извѣстно подъ общимъ названіемъ «эффекта Тиндаля».

Что частички коллоидальныхъ растворовъ очень малы, видно уже изъ того факта, что большинство подобныхъ мутныхъ жидкостей не удается получить прозрачными путемъ фильтрованія черезъ обычный фильтръ. Эти растворы по большей части проходятъ черезъ фильтръ столь же мутными, какъ и до фильтрованія. Это явленіе особенно хорошо извѣстно и неприятно аналитику и обычно наблюдается при растворахъ основной уксусно-желѣзной соли или же при выдѣленіи сѣры при кипяченіи съ соляной кислотой растворовъ, содержащихъ сѣрнистый аммоній \*). Непосредственные опыты опредѣленія молекулярнаго вѣса показываютъ, что коллоидальныя молекулы имѣютъ относительно весьма большіе вѣса: эта точка зрѣнія господствовала и прежде. Вѣсъ растворенныхъ молекулъ легко устанавливается посредствомъ метода опредѣленія пониженія температуры замерзанія или повышенія температуры кипѣнія, причемъ, согласно уравненіямъ на стр. 22 и 23, величина молекулярнаго вѣса обратно пропорціональна величинѣ наблюдаемаго измѣненія при замерзаніи или кипѣніи. Опыты, поставленные для коллоидальныхъ растворовъ, показали ничтожныя разности между точками кипѣнія или замерзанія растворителей и соотвѣтствующихъ растворовъ; иначе говоря, молекулярные вѣса этихъ веществъ весьма велики. Для различныхъ коллоидовъ получены величины, иногда доходящія до 100.000, т. е. величины въ 50.000 разъ большія, чѣмъ молекулярный вѣсъ водорода. Впрочемъ, является вопросомъ, можно ли придавать реальное значеніе этимъ величинамъ. Уже было упомянуто, что наблюдаемыя разности температуры очень малы, а потому всѣ источники ошибокъ при примѣненіи этихъ методовъ для опредѣленія молекулярнаго вѣса въ данномъ случаѣ особенно ярко бросаются въ глаза. Отмѣтимъ въ особенности, что минимальныя загрязненія примѣсью электролитовъ, отъ которыхъ почти невозможно вполнѣ предохранить всякій растворъ, въ особенности коллоидальный (см. стр. 65), вполнѣ достаточны для обнаруженія малыхъ температурныхъ

\*) Бехгольдъ показалъ, что нѣкоторые коллоиды фильтруются и даже отдѣляются другъ отъ друга при помощи фильтровъ изъ желатины, студня и т. д. Zeitschr. f. physik. Chem. 60 (1907) 257.



разностей. Поэтому, нѣкоторые авторы приписываютъ наблюдаемая ничтожныя измѣненія точки кипѣнія или замерзанія исключительно присутствію загрязненій и утверждаютъ, что растворенные коллоиды не имѣютъ никакого вліянія на точку кипѣнія или замерзанія. Авторъ книги не придерживается послѣдняго взгляда, въ особенности потому, что для коллоидальныхъ веществъ можно обнаружить осмотическое давленіе, при измѣреніи котораго подмѣсь электролитовъ не оказываетъ вліянія ввиду ихъ легкаго диффундированія черезъ взятая перепонки. Но вмѣстѣ съ тѣмъ онъ полагаетъ, что вычисленіе молекулярныхъ вѣсовъ нѣкоторыхъ молекулярныхъ коллоидовъ является весьма произвольнымъ, такъ что примѣненіе опредѣленія молекулярнаго вѣса даетъ лишь сужденіе о томъ, что мы имѣемъ дѣло съ очень большими молекулами.

Наконецъ, важно еще отмѣтить фактъ, указанный Квинке \*), что растворенные коллоиды при пропусканіи черезъ нихъ электрическаго тока направляются къ электродамъ. Преобладающее число коллоидовъ электрически отрицательно, хотя нѣкоторые коллоиды, какъ, напримѣръ, коллоидальный гидратъ окиси желѣза или алюминія—положительны. Электрическая природа коллоидовъ, вѣроятно, является слѣдствіемъ тренія между коллоидомъ и растворителемъ \*\*). Съ этимъ обстоятельствомъ вполне согласуется и то, что большинство коллоидовъ отрицательно. Физиками же установлено, что при треніи обыкновенно вещество съ болѣе высокой діэлектрической постоянной заряжается положительно, а съ менѣе высокой—отрицательно. На страницѣ 31-й уже было упомянуто, что вода имѣетъ очень высокую діэлектрическую постоянную, а потому она при треніи съ большинствомъ веществъ заряжается положительно, а соответствующія вещества—отрицательно. Электрическими свойствами растворителя и раствореннаго коллоида объясняется также и тотъ фактъ, что тяжелыя молекулы коллоидовъ увлекаются растворителемъ и только чрезвычайно медленно осаждаются вслѣдствіе ихъ тяжести, а иногда и вовсе не осаждаются.

\*) Квинке, Ann. d. Physik (2) 113 (1862) 513.

\*\*\*) Что такія тренія дѣйствительно имѣются въ наличности, показываютъ изслѣдованія о такъ называемыхъ «Брауновскихъ» молекулярныхъ движеніяхъ.

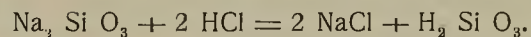
Отмѣтимъ, наконецъ, что коллоидальные растворы образуются не только въ водѣ, но и въ другихъ растворителяхъ (спиртъ, глицеринъ).

Однако же, трудно дать точный отвѣтъ на вопросъ, какія вещества способны образовать коллоидальные растворы. Большую склонность къ образованію подобныхъ растворовъ имѣютъ прежде всего вещества съ сложнымъ химическимъ составомъ, напримѣръ, бѣлковыя вещества, для которыхъ анализъ приводитъ къ формуламъ, отвѣчающимъ большому молекулярному вѣсу. Впрочемъ, при особыхъ условіяхъ, вѣроятно, всѣ вещества (элементы, соли, индифферентныя вещества) способны переходить въ коллоидальные растворы. Эти условія можно отчасти выяснитъ при описаніи обычныхъ методовъ полученія коллоидальныхъ растворовъ.

Остановимся на способѣ полученія коллоидальной кремневой кислоты, такъ какъ примѣняемая при этомъ постановка опыта является наиболѣе распространенной.

Во внутреннемъ сосудѣ діализатора (см. стр. 57) помѣщаютъ натронное стекло ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) и прибавляютъ соляной кислоты.

Происходящій при этомъ процессъ можетъ быть выраженъ слѣдующимъ уравненіемъ:



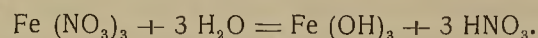
Образующаяся кремневая кислота полимеризуется въ  $(\text{H}_2\text{SiO}_3)_n$  и остается въ такомъ видѣ въ растворѣ. Посредствомъ діализа, послѣ многократнаго сливанія воды во внѣшнемъ сосудѣ, образовавшаяся поваренная соль постепенно удаляется, равно какъ и избытокъ соляной кислоты, а во внутреннемъ сосудѣ остается коллоидальный растворъ кремневой кислоты.

Аналогичнымъ путемъ В. Бильцу \*) удалось получить коллоидальные растворы гидратовъ окисей металловъ (желѣза, висмута, хрома и др.). Какъ уже было упомянуто при обсужденіи явленій гидролиза, всѣ водные растворы солей мѣди и желѣза содержатъ гидраты окисей этихъ металловъ. Эти гидраты окисей однако не выпадаютъ, а удерживаются въ растворѣ, который, поэтому, слѣдуетъ считать коллоидальнымъ. Такое гидролитическое расщепленіе происходитъ и у солей нѣ-

\*) В. Бильцъ, Ber. d. Chem. Ges. 35 (1902) 4431.



которых другихъ металловъ; разложеніе это идетъ по слѣдующей схемѣ:



Изъ этого раствора только коллоидальный гидратъ окиси желѣза не диффундируетъ изъ внутренняго сосуда діализатора, между тѣмъ какъ остальные составныя части удаляются, а подъ конецъ во внутреннемъ сосудѣ остается только коллоидальный растворъ гидрата окиси металла.

Отмѣтимъ еще нѣкоторые интересные примѣры. По Паалю \*) коллоидальную поваренную соль можно получать при взаимодействіи хлороуксусной кислоты и натріймалонового эфира:

$$\text{CClH}_2\text{COOH} + (\text{COOH})_2\text{CHNa} = \text{CNa} + (\text{COOH})_2\text{CHCH}_2\text{COOH}.$$

Коллоидальные растворы металловъ получаютъ при осторожной обработкѣ растворовъ солей металловъ восстановителями. Для полученія такихъ растворовъ даны многочисленныя указанія въ литературѣ, перечисленіе которыхъ здѣсь излишне. Такъ, на примѣръ, при обработкѣ разбавленнаго раствора азотносеребряной соли желѣзнымъ купоросомъ въ присутствіи лимоннатріевой и уксусонатріевой солей получается коллоидальное серебро; коллоидальный растворъ висмута получается при восстановленіи слабосолянокислаго раствора висмута фосфорноватистой кислотой ( $\text{H}_3\text{PO}_2$ ).

Сейчасъ еще преждевременно рѣшать, что есть общаго между этими и многими другими реакціями, ведущими къ образованію коллоидальныхъ растворовъ, и почему вещество получается въ коллоидальной формѣ. Мы можемъ только отмѣтить, что извѣстны многія реакціи, при которыхъ вещества не образуютъ твердыхъ осадковъ, а коллоидальные растворы \*\*), т. е. образуются, согласно вышеуказанному, переходныя формы между типичными растворами и суспензіями.

Иногда коллоидальные растворы образуются при дѣйствіи чистой воды, когда, кромѣ реагирующихъ веществъ, нѣтъ постороннихъ примѣсей. Такъ, сѣроводородъ изъ солянокислаго раствора мышьяковистой кислоты осаждаетъ желтый осадокъ сѣрнистаго мышьяка; изъ раствора же мышьяковистой кислоты въ

\*) Пааль, Ber. d. Chem. 39 (1906) 1436, 2859.

\*\*) См. Лоттермозеръ, Zeitschr. f. physik. Chem. 60 (1907) 451.

чистой водѣ осадокъ не выпадаетъ, а получается болѣе или менѣе мутный желтый растворъ, содержащій сѣрнистый мышьякъ въ коллоидальномъ состояніи, какъ это показали Ф. Кюстеръ и Дамеръ \*). На этомъ основаніи, для промыванія осадковъ не слѣдуетъ примѣнять чистую воду, а растворъ электролитовъ, такъ какъ многіе осадки при обработкѣ чистой водой отчасти растворяются коллоидально.

Очень часто вещества получаютъ въ коллоидальномъ видѣ въ томъ случаѣ, если работать въ очень разбавленныхъ водныхъ растворахъ или растворить въ водѣ другія коллоидальныя вещества, какъ то камедь, клей и т. п., называемыя защитными коллоидами (Schutzkolloide). Вліяніе ихъ, вѣроятно, объясняется усиленной вязкостью среды, суспензирующее дѣйствіе которой при этомъ повышается; возможно и то, что мы имѣемъ здѣсь дѣло съ болѣе специальнымъ дѣйствіемъ (химическимъ или поверхностнымъ) при взаимодействіи обоихъ коллоидовъ. На этомъ основаніи для полученія коллоидальныхъ растворовъ очень пригодны вязкіе растворители, на примѣръ, глицеринъ.

Для ознакомленія съ коллоидальными растворами металловъ большое значеніе имѣетъ также различно видоизменяемый методъ Бредига \*\*). Если подъ водой устроить электрическую дугу сравнительно высокаго напряженія между двумя концами металлической проволоки, то металлъ у катода распыляется столь мелко, что распространяется черезъ всю жидкость въ коллоидальномъ видѣ. Свойства этихъ коллоидальныхъ растворовъ металловъ, полученныхъ электрическимъ путемъ, вполне отвѣчаютъ соответственнымъ соединеніямъ, полученнымъ химическими методами.

Наконецъ, отмѣтимъ интересную работу Сведберга \*\*\*), которому удалось посредствомъ ультрафіолетовыхъ лучей перевести металлы въ жидкостяхъ въ коллоидальное состояніе.

Въ большинствѣ случаевъ вещества, находящіяся въ коллоидальномъ растворѣ, можно осаждаютъ въ твердомъ видѣ, или свертывать ихъ. Это достигается нѣсколькими способами. Очень часто прибѣгаютъ къ простому нагрѣванію, причемъ кол-

\*) Ф. Кюстеръ и Дамеръ, Zeitschr. f. anorg. Chem. 33 (1903) 105.

\*\*) Бредигъ, Zeitschr. f. Electrochem. 4 (1897) 514; Zeitschr. f. angew. Chem. Oktober 1898.

\*\*\*) Ber. d. Chem. Gesells. 42 (1909) 4375.



лоидальные частицы въ растворѣ собираются въ комки вслѣдствіе ихъ повышенной подвижности; при этомъ частицы становятся столь большими, что уже болѣе не удерживаются жидкостью, а потому выпадаютъ. На этомъ способѣ основана часто примѣняемая въ анализѣ реакція осажденія нѣкоторыхъ бѣлковыхъ соединений посредствомъ нагрѣванія. Однако, способность выпаденія въ видѣ хлопьевъ не можетъ служить для принципиальнаго расчлененія типичныхъ и коллоидальныхъ растворовъ; извѣстны коллоидальные растворы, которые необычайно постоянны въ отношеніи нагрѣванія; въ свою очередь извѣстны также типичные растворы, изъ которыхъ растворенное вещество выпадаетъ при нагрѣваніи, на примѣръ, маслянокальціевая соль; эта реакція позволяетъ аналитически отличать масляную кислоту отъ изомазляной.

Выдѣленіе коллоидальныхъ веществъ въ видѣ хлопьевъ основано также на ихъ способности передвигаться съ электрическимъ токомъ. Большинство коллоидовъ при отрицательномъ зарядѣ направляются къ положительному электроду; немногіе положительно заряженные коллоиды идутъ къ отрицательному полюсу. Подобное выдѣленіе отчасти аналогично электролизу, хотя въ данномъ случаѣ, повидимому, непримѣнимъ законъ Фарадея.

На электрическихъ свойствахъ коллоидальныхъ частицъ основано также выпаденіе ихъ въ видѣ хлопьевъ при прибавленіи электролитовъ или же при содѣйствіи нѣкоторыхъ твердыхъ коллоидныхъ веществъ. При введеніи въ коллоидальный растворъ электролитъ расщепляется на катионы и анионы. Такъ какъ большинство коллоидовъ заряжены отрицательнымъ электричествомъ, то дѣйствительно реагирующими становятся положительные іоны электролита, и только въ немногихъ случаяхъ, когда коллоиды сами заряжены положительно, приходится принимать во вниманіе анионы. Вслѣдствіе большого электрическаго заряда анионовъ коллоидъ съ противоположнымъ электрическимъ зарядомъ группируется вокругъ отдѣльныхъ іоновъ; наконецъ, вокругъ нихъ накапливаются столь большія количества вещества, что образуется осадокъ\*). Итакъ, дѣйствіе іона зависитъ отъ его электрическаго заряда и

\*) Wiener. Akad.-Ber, (1902) 111, 1393, (1904) 113, 1159.

растетъ съ увеличеніемъ послѣдняго \*). Поэтому, обыкновенно, однозначные іоны слабѣе двузначныхъ, а послѣдніе слабѣе трехзначныхъ и т. д. Наряду съ этимъ физическимъ дѣйствіемъ мы встрѣчаемся также съ чисто химическими явленіями, вслѣдствіе чего нѣкоторые электролиты особенно сильно или наоборотъ слабо осаждаютъ данные коллоиды. На этомъ свойствѣ осажденія коллоидальныхъ растворовъ основано упомянутое на стр. 63 правило: для аналитическихъ цѣлей слѣдуетъ промывать осадки не чистой водой, а растворами электролитовъ, благодаря чему устраняется возможность образованія коллоидальныхъ растворовъ. Выдѣленіе коллоидовъ въ видѣ хлопьевъ происходитъ не только при помощи іоновъ съ противоположнымъ электричествомъ, но также и при помощи другого коллоида обратнаго электрическаго характера \*\*). Реакція протекаетъ аналогично вышеописанной реакціи іоновъ и типична для реакцій коллоидовъ, на примѣръ, для бѣлковыхъ веществъ и для окрашиванія тканей.

Вещества, выдѣлившіяся изъ коллоидальныхъ растворовъ въ видѣ хлопьевъ, тверды, аморфны, т. е. не имѣютъ кристаллическаго строенія, типичнаго для обычныхъ твердыхъ веществъ. Они почти никогда не бываютъ однородными, обычно въ различныхъ количествахъ содержатъ воду и вещество, вызвавшее образованіе хлопьевъ \*\*\*). Поэтому, невозможно указать ихъ опредѣленный химическій составъ \*\*\*\*), а свойства ихъ отчасти различны въ зависимости отъ способа полученія. По мнѣнію ванъ-Беммелена \*\*\*\*\*), давшаго многочисленныя пространныя изслѣдованія по вопросу о коллоидахъ, коллоидъ лучше всего можно сравнить съ структурой пчелинаго сота, стѣнки котораго состоятъ изъ твердаго вещества, а пустыя пространства выполнены водой

\*) Шульце, Journ. f. prakt. Chem. (2) 32 (1885) 390; Гарди, Ber. d. chem. Ges. 37 (1909) 95; Фрейндлихъ Zeitschr. f. physik. Chem. 44 (1903) 129; Перренъ Compt. rend. 137 (1903) 564.

\*\*) Бильцъ, Ber. d. Chem. Ges. 37 (1904) 1095. См. также Лоттермозеръ. Неорганическіе коллоиды. Собр. Аренса. 1901 г.

\*\*\*) См. недавно появившіяся работы Жордиса, Zeitschr. f. Electrochemie 13 (1907) 525 и Лоттермозеръ, Zeitschr. f. physik. Chem. 60 (1907) 451.

\*\*\*\*) См. гл. 12 о распредѣленіи веществъ.

\*\*\*\*\*) Ванъ Беммеленъ, многочисленныя работы въ Zeitschr. f. anorgan. Chem.



и впитаннымъ веществомъ. Вслѣдствіе постепеннаго исчезновенія воды, измѣненія строенія поверхности, сморщиванія самой основы сота, постепенно появляется измѣненіе въ свойствахъ коллоида, называемое «созрѣваніемъ». Вообще созрѣвшіе коллоиды становятся менѣе растворимыми; съ этимъ явленіемъ часто приходится встрѣчаться и при анализѣ, когда нѣкоторыя вещества (напримѣръ, гидраты окисей, сѣрнистыя соединенія) становятся труднѣе растворимыми послѣ фильтрованія и сушенія, чѣмъ во влажномъ видѣ.

Наконецъ, скажемъ еще нѣсколько словъ относительно номенклатуры коллоидовъ. Коллоидальные растворы сокращенно называются «золями» (отъ слова *solutum*, что значитъ растворенный), выдѣлившіеся въ видѣ хлопьевъ твердые коллоиды называютъ «гелями» (отъ слова *gelatum*, что значитъ застывшій). Гели дѣлятся на два класса: къ первому классу относятся тѣ гели, которые при обработкѣ первоначальнымъ растворителемъ снова переходятъ въ растворъ, а потому могутъ быть названы «обратимыми гелями»; ко второму классу относятся тѣ вещества, которыя послѣ выдѣленія въ видѣ хлопьевъ становятся нерастворимыми; процессъ выдѣленія необратимый. Кромѣ того примѣняются выраженія «гидрозоль» и «гидрогель», которыя, впрочемъ, иногда примѣняются съ недостаточною послѣдовательностью; въ общемъ, эти термины обозначаютъ то же самое, что обратимые и необратимые коллоиды \*).

\*) Ученіе о коллоидахъ, въ особенности за послѣдніе годы, стало предметомъ подробныхъ и интересныхъ изысканій. Установлены многіе существенные факты; впрочемъ, объясненіе и связь между отдѣльными явленіями не всегда ясна. Поэтому, вполне возможно, что нѣкоторымъ изъ вышеприведенныхъ возрѣній въ будущемъ суждено претерпѣть различныя измѣненія. Изъ болѣе пространной литературы по этимъ вопросамъ отмѣтимъ: Лоттермозеръ, неорганическіе коллоиды, собр. Аренса 1901 года; Бредигъ, Неорганическіе ферменты, Лейпцигъ 1901 года; Зигмонди, къ вопросу о коллоидахъ, Іена 1905 года; А. Мюллеръ, общая химія коллоидовъ, Лейпцигъ 1907 года; Во. Оствальдъ, основныя черты коллоидальной химіи, Дрезденъ 1909 г.; Фрейндлихъ, капиллярная химія, Лейпцигъ, 1909 г.

Болѣе короткія сообщенія: В. Бильцъ *Chem. Zeit.* 29 (1905) 325; Бехгольдъ, *Chem. Zeitschr.* 5 (1905) 169; Лоттермозеръ, *Zeitschr. f. p. Electrochem.* 12 (1906) 624. См. также журналъ, появившійся въ октябрѣ 1906 г. въ Дрезденѣ: «*Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide*».

## ГЛАВА VIII.

### Твердые растворы. Диаграммы плавкости. Опредѣленіе соединеній.

При замерзаніи раствора обычно осаждается чистый растворитель, причемъ изъ наблюдаемой точки замерзанія можно вычислить молекулярный вѣсъ раствореннаго вещества, согласно законамъ, описаннымъ на стр. 22. Однако въ отдѣльныхъ случаяхъ застываетъ не только чистый растворитель, но смѣсь растворителя и раствореннаго вещества; при этихъ условіяхъ наблюдаемая пониженія точки замерзанія меньше, чѣмъ при кристаллизаціи чистаго растворителя. Это обстоятельство становится само собою понятнымъ, если принять во вниманіе, что при замерзаніи чистаго растворителя остающаяся жидкость должна стать болѣе концентрированной, чѣмъ если растворитель и растворенныя вещества выдѣляются одновременно. Пониженіе точки замерзанія прямо пропорціонально концентраціи; а потому слишкомъ малымъ пониженіямъ точки замерзанія должны соответствовать слишкомъ высокіе молекулярные вѣса.

Эти однородныя твердыя смѣси, образующіяся при одновременномъ замерзаніи растворителя и раствореннаго вещества, вантъ Гоффа \*) назывались твердыми растворами. Подобно тому, какъ растворенное вещество распредѣляется и удерживается жидкимъ растворителемъ, и твердый растворитель обладаетъ въ одинаковой степени распредѣлительнымъ и удерживательнымъ дѣйствіемъ. Позднѣе было доказано, что твердые растворы получаютъ обыкновенно тогда, когда растворитель и растворенное вещество аналогичны по составу.

Точка зрѣнія вантъ Гоффа оказалась справедливой не только качественно, но и количественно. Бекманъ и Штокъ \*\*) по наблюденіи точки замерзанія опредѣлили количество вещества въ растворѣ; количество же вещества, находящагося въ твердомъ растворѣ, опредѣлялось по разности между полученнымъ и дѣйствительно взятымъ количествомъ раствореннаго вещества. Сра-

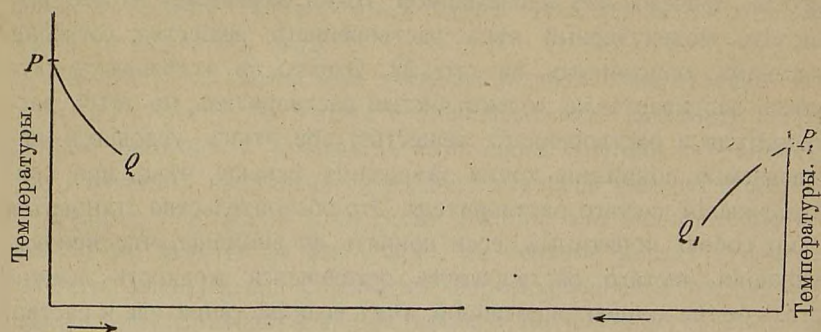
\*) Вантъ Гоффа, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 5 (1890) 323.

\*\*) Бекманъ и Штокъ, *Zeitschr. f. phys. Chem.* 17 (1895) 120, 22 (1897) 612; Брунъ, *Gaz. Chim. ital.* 1898, 1 259, 277.



внение результатовъ вычисления съ данными количественнаго опредѣленія дало удовлетворительное совпаденіе.

Опредѣленіе точки замерзанія очень существенно при изслѣдованіи плавленія. Если прибавить къ веществу А вещество В, то точка замерзанія смѣси лежитъ ниже, чѣмъ у чистаго вещества А. Температура замерзанія тѣмъ ниже, чѣмъ концентрированнѣе растворъ В въ А. Если въ системѣ координатъ нанести



Увеличивающіяся количества В.

Рис. 5.

Увеличивающіяся количества А.

Рис. 6.

на горизонтальную ось увеличивающееся количество В, а на ординатной оси температуры замерзанія, соответствующія данному прибавленію В, то получается картина, изображенная на рис. 5.

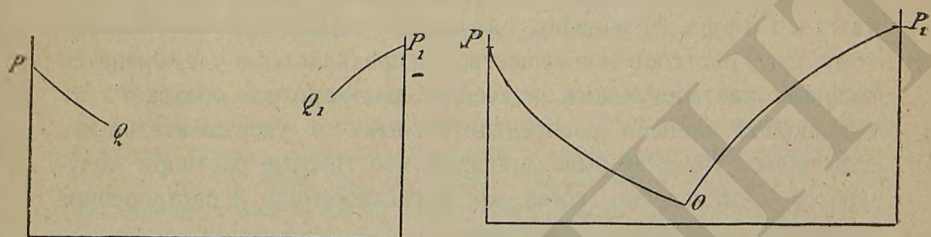


Рис. 7.

Рис. 8.

Р изображаетъ точку замерзанія чистаго А. Наоборотъ, точка замерзанія вещества В также понижается, если къ нему прибавлено вещество А, причемъ получаемъ рис. 6, гдѣ помѣчена та же кривая, но направленная обратно. Если обѣ кривыя помѣстить на одномъ рисункѣ, то получается схема рис. 7. Когда оба вещества обладаютъ способностью въ достаточной степени растворяться другъ въ другѣ, то обѣ кривыя пересѣкутся при ихъ продолженіи (рис. 8).

Иное отношеніе между составомъ и точкой замерзанія (діаграмма плавкости), получается, когда вещества А и В даютъ между собою химическое соединеніе. Точка плавленія этого соединенія лежитъ выше или ниже, чѣмъ точки плавленія А и В въ отдѣльности. Когда образовавшееся химическое соединеніе содержитъ одинаковое число атомовъ, т. е. отвѣчаетъ формулѣ АВ, то его точка плавленія лежитъ надъ серединой горизонтальной оси, примерно въ  $s$  или  $s_1$  (рис. 9), если въ діаграммахъ нанесены количества въ атомныхъ процентахъ.

Кромѣ пониженій точекъ замерзанія, наблюдаемыхъ для веществъ А и В при ихъ различныхъ соотношеніяхъ, приходится также обратить вниманіе на пониженіе точки замерзанія соединенія АВ при прибавленіи къ нему А или В, причемъ діаграмма плавкости получаетъ видъ, изображенный на рис. 10, въ зависимости отъ положенія точки плавленія въ  $S$  или  $S_1$ . Для каждаго новаго соединенія между А и В получается новая точка въ діаграммѣ плавкости.

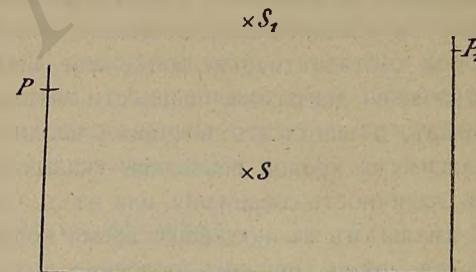


Рис. 9.

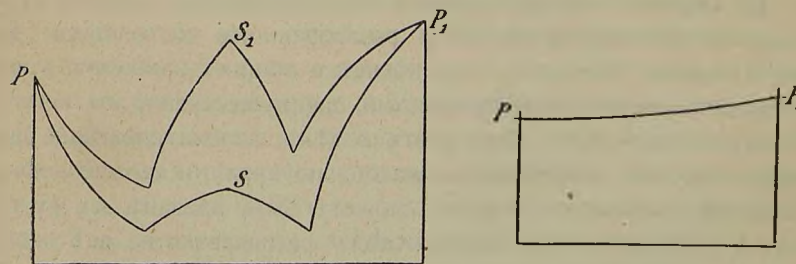


Рис. 10.

Рис. 11.

Возможенъ еще третій видъ діаграммы плавкостей, когда оба вещества А и В кристаллизуются во всевозможныхъ отношеніяхъ, образуя смѣшанные кристаллы. Тогда изъ каждой смѣси образуются кристаллы опредѣленнаго состава; однако же этотъ составъ измѣняется съ измѣненіемъ состава расплавленнаго вещества. Кривая застыванія не имѣетъ перерыва. (Рис. 11).



Аналитику иногда приходится считаться съ вышеуказанными соображеніями для рѣшенія вопроса, представляетъ ли изслѣдуемое вещество смѣсь или соединеніе; на этотъ вопросъ не всегда можно отвѣтить на основаніи свойствъ вещества; онъ особенно важенъ при изслѣдованіи металлическихъ сплавовъ. Результаты количественнаго анализа не всегда позволяютъ рѣшить вопросъ о томъ, имѣемъ ли мы дѣло съ соединеніемъ; возможно, что передъ нами смѣсь, которой соотвѣтствуетъ болѣе или менѣе сложная формула. Изслѣдованія діаграммы плавкости металловъ, образующихъ данный сплавъ, рѣшаетъ этотъ вопросъ вполне опредѣленно на основаніи максимума кривой плавленія, указываютъ ли результаты анализа на наличность соединенія, или нѣтъ. Область сплавовъ металловъ и амальгамъ въ новѣйшее время подвергается изученію съ этой точки зрѣнія, причемъ особенно интересны изслѣдованія Тамана \*) и его учениковъ.

## ГЛАВА IX.

**Отдѣлъ химической механики. Однородныя и разнородныя системы. Химическое равновѣсіе. Законъ активныхъ массъ. Приложение его къ диссоціаціи газовъ.**

Въ первыхъ восьми главахъ описаны явленія, опредѣляющія вещества въ газообразномъ и растворенномъ состояніяхъ. Въ дальнѣйшемъ изложеніи мы коснемся общихъ законовъ, управляющихъ химическими процессами, преимущественно въ области газовъ и растворовъ. Весь этотъ отдѣлъ, разсматривающій движеніе частицъ химическихъ массъ, по аналогіи съ ученіемъ о движеніи физическихъ массъ, можетъ быть названъ химической механикой; этотъ отдѣлъ распадается на двѣ части: на химическую динамику или кинетику, обнимающую законы теченія реакціи, и на химическую статику, разсматривающую конечные пункты наблюдаемыхъ реакцій.

Прежде всего отмѣтимъ слѣдующее. Реагирующія вещества часто смѣшиваются во всѣхъ пропорціяхъ, образуя вполне однородную смѣсь. Такая однородная смѣсь получается, напримѣръ,

\*) Многочисленныя изслѣдованія сплавовъ по методу термического анализа, см. Zeitsch. f. anorg. Chem.

при взаимодействіи водорода съ парами іода, образующихъ іодистый водородъ. Совокупность веществъ, реагирующихъ въ данномъ случаѣ, называютъ системой; разсматриваемый случай и ему подобные представляютъ однородную (гомогенную) систему. Если же разсматриваемыя вещества распредѣляются не вполне однородно, то говорятъ о системѣ неоднородной (гетерогенной); напримѣръ, при взаимодействіи газообразнаго сѣрнистаго ангидрида и жидкой воды, когда въ растворѣ образуется сѣрнистая кислота. Законы химической кинетики и статики примѣняются для системъ однородныхъ и неоднородныхъ въ различной степени; для наглядности отдѣловъ химической механики устанавливается слѣдующая схема:

### Химическая механика:

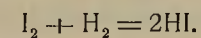
#### I. Химическая статика:

- a) однородныя системы,
- b) неоднородныя системы.

#### II. Химическая кинетика:

- a) однородныя системы,
- b) неоднородныя системы.

Изъ дидактическихъ соображеній начнемъ съ изложенія химической статики для однородныхъ системъ. При взаимодействіи паровъ іода и водорода получается реакція:



Образованіе газообразнаго іодистаго водорода не идетъ, однако, до конца, когда все количество водорода и іода прореагируетъ; по истеченіи нѣкотораго времени реакція прекращается. Нѣкоторое количество водорода и іода превращается въ іодистый водородъ, остальная же часть ихъ не соединяется и остается свободной. Подобная реакція, легко обнаруживаемая для іода и водорода, всегда наблюдается въ томъ случаѣ, когда реакціи протекаютъ въ однородныхъ системахъ. Подобная реакція никогда не заканчивается сполна, до полного израсходования реагирующихъ веществъ, но останавливается на нѣкоторомъ моментѣ, такъ что продуктъ реакціи и исходныя вещества существуютъ одновременно.

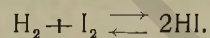
Для объясненія этого факта можно воспользоваться слѣдующимъ соображеніемъ. Каждое вещество обладаетъ стремленіемъ къ химической дѣятельности; а поэтому не только іодъ и водородъ стремятся къ соединенію, но и образующійся іодистый во-



дородъ способенъ распадаться. Пока послѣ смѣшенія паровъ іода и водорода ихъ количества относительно велики, а количество іодистаго водорода еще мало, стремленіе исходныхъ веществъ къ соединенію возьметъ верхъ надъ стремленіемъ продукта реакціи къ распаденію. Но по мѣрѣ того, какъ увеличивается количество іодистаго водорода, т. е. расходуются свободные іодъ и водородъ, увеличивается и стремленіе іодистаго водорода къ распаденію. Значитъ, стремленіе къ соединенію іода и водорода постепенно уменьшается, а стремленіе іодистаго водорода къ распаденію увеличивается, пока, наконецъ, не наступитъ такое состояніе, когда оба стремленія становятся равными, т. е. когда въ каждую единицу времени образуется и распадается одинаковое количество молекулъ іодистаго водорода. Съ этого момента реакція уже не идетъ далѣе, а исходныя вещества и продукты реакціи остаются въ неизмѣнномъ взаимоотношеніи. Отсюда слѣдуетъ, что въ результатѣ мы получаемъ не состояніе покоя, а равновѣсіе между двумя противоположными реакціями; это и будетъ химическое равновѣсіе.

Всѣ реакціи, протекающія въ однородныхъ системахъ, отвѣчаютъ упомянутому примѣру. Въ отдѣльныхъ случаяхъ равновѣсіе сдвигается къ одному изъ концовъ превращенія столь сильно, что реакція почти протекаетъ до конца; подробное изслѣдованіе показываетъ, что въ однородныхъ системахъ всѣ процессы могутъ направляться въ обѣ стороны химическаго превращенія. Такъ какъ всѣ газы образуютъ однородныя смѣси, то при всякихъ газовыхъ реакціяхъ наблюдается равновѣсіе. Тоже самое наблюдается для жидкостей и растворовъ, смѣшивающихся во всѣхъ пропорціяхъ и образующихъ однородныя системы. Такимъ образомъ, химическое равновѣсіе соответствуетъ условіямъ многочисленныхъ процессовъ.

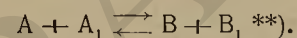
Для выраженія обратимости этихъ реакцій, ведущихъ къ равновѣсію, ихъ обозначаютъ не знакомъ равенства, а двумя стрѣлками, идущими въ противоположныя стороны:



Образованіе химическаго равновѣсія возможно выразить точной формулой. Эти реакціи опредѣляются закономъ, впервые выраженнымъ еще Бертолле \*), но позднѣе разработаннымъ

\*) Бертолле, «Essai d'une statique chimique», 1803.

Гульдбергомъ и Вооге \*); это такъ называемый законъ химическаго дѣйствія массъ, который гласитъ: химическое дѣйствіе вещества пропорціонально его концентрации. Общій случай реакціи въ однородной системѣ можетъ быть выраженъ такъ:



Скорость взаимодѣйствія веществъ A и A<sub>1</sub> пропорціональна соответствующимъ концентраціямъ a и a<sub>1</sub>. Кромѣ того скорость зависитъ еще отъ такъ называемаго коэффициента сродства, т. е. отъ различнаго вліянія тепла, свѣта, растворителя, вообще всей физической природы, окружающей реагирующую систему, а также и отъ индивидуальной природы реагирующихъ веществъ. Для случая реакціи между A и A<sub>1</sub> этотъ коэффициентъ, вполне постоянный для каждаго отдѣльнаго случая, обозначимъ черезъ K. Тогда скорость реакціи выразится уравненіемъ:

$$V = K \cdot a \cdot a_1.$$

Аналогичное отношеніе получается и для обратной реакціи между B и B<sub>1</sub>. При соответствующемъ обозначеніи получается:

$$v_1 = k_1 \cdot b \cdot b_1.$$

Равновѣсіе достигается когда обѣ скорости равны, т. е.:

$$v = v_1$$

и

$$k \cdot a \cdot a_1 = k_1 \cdot b \cdot b_1.$$

При дѣленіи уравненіе видоизмѣнится такъ:

$$\frac{a \cdot a_1}{b \cdot b_1} = \frac{k_1}{k}$$

Обѣ константы на правой сторонѣ при дѣленіи всегда даютъ величину постоянную и могутъ быть замѣнены новой константой K:

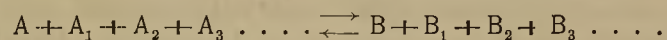
$$\frac{a \cdot a_1}{b \cdot b_1} = K.$$

\*) Гульдбергъ и Вооге, «Etudes sur les affinités 1867; Journ. f. pract. Chem. 19 (1879), 69.

\*\*) Подробнѣе о скорости реакціи см. далѣе глава 13.



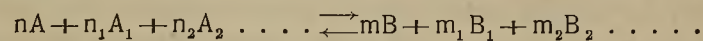
Эти разсужденія могутъ также быть примѣнены и въ томъ случаѣ, когда реагируютъ многія вещества. Превращенію



отвѣчаетъ уравненіе химическаго равновѣсія:

$$\frac{a \cdot a_1 \cdot a_2 \cdot a_3 \dots}{b \cdot b_1 \cdot b_2 \cdot b_3 \dots} = K.$$

Въ этихъ примѣрахъ въ реакціи участвовали одинаковыя количества молекулъ. Если же въ химическомъ превращеніи участвуютъ различныя количества молекулъ, то уравненіе принимаетъ нѣсколько иной видъ; въ этомъ случаѣ имѣемъ общую формулу:  $\ddagger$



Въ этомъ случаѣ скорость реакціи не будетъ пропорціональна концентраціямъ  $a, a_1, a_2$  и т. д., а  $n, n_1, n_2 \dots$  -ымъ степенямъ, такъ что уравненіе равновѣсія принимаетъ окончательную форму:

$$\frac{a^n \cdot a_1^{n_1} \cdot a_2^{n_2} \dots}{b^m \cdot b_1^{m_1} \cdot b_2^{m_2} \dots} = K.$$

Приведенный выше примѣръ образованія іодистаго водорода приводитъ къ равновѣсію, выражаемому формулой:

$$\frac{[H_2] \cdot [I_2]}{[HI]^2} = K;$$

здѣсь концентраціи веществъ выражены символами, заключенными въ скобки. При одинаковыхъ условіяхъ достигнутое состояніе равновѣсія будетъ зависѣть отъ полученныхъ концентрацій, причемъ каждому взятому количеству іода и водорода будетъ соответствовать определенное количество іодистаго водорода; отношеніе концентрацій исходныхъ веществъ и полученныхъ всегда должно выражаться одной и той же величиной  $K$ , которую называютъ постоянной равновѣсія.

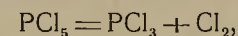
Для газовъ важно знать, мѣняется ли равновѣсіе съ измѣненіемъ давленія. Отвѣтъ на этотъ вопросъ получается разный для различныхъ реакцій: по закону Бойль-Мариотта

съ измѣненіемъ давленія концентраціи всѣхъ газовъ измѣняются одинаково; для случая съ іодистымъ водородомъ концентраціи измѣняются въ  $[nH_2]$ ,  $[nI_2]$  и  $[nHI]$ , такъ что новое уравненіе равновѣсія будетъ таково:

$$\frac{[nH_2] \cdot [nI_2]}{[nHI]^2} = K$$

$$\frac{n^2 [H_2] [I_2]}{n^2 [HI]^2} = K.$$

Сокративъ числитель и знаменатель на  $n^2$ , получаемъ снова прежнее уравненіе, т. е. равновѣсіе осталось тѣмъ же. Эта независимость отъ давленія справедлива только въ тѣхъ случаяхъ, когда при реакціи не происходитъ ни расширенія, ни сжатія. Если это не такъ, то равновѣсіе измѣняется съ давленіемъ. Разсмотрѣнная выше диссоціація паровъ пятихлористаго фосфора \*)



выразится слѣдующимъ уравненіемъ равновѣсія:

$$\frac{[PCl_3] [Cl_2]}{[PCl_5]} = K.$$

Если концентраціи измѣняются съ давленіемъ въ  $n$  разъ, то получимъ:

$$\frac{n [PCl_3] \cdot n [Cl_2]}{n [PCl_5]} = K,$$

или, послѣ сокращенія на  $n$ , имѣемъ:

$$\frac{n [PCl_3] [Cl_2]}{[PCl_5]} = K,$$

т. е:

$$\frac{[PCl_3] [Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{K}{n}.$$

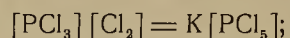
Постоянная равновѣсія, а съ нею и само равновѣсіе, измѣняется съ измѣненіемъ давленія.

Простое соображеніе показываетъ далѣе, что не безразлично, происходитъ ли испареніе пятихлористаго фосфора въ обыкно-

\*) Всѣ случаи диссоціаціи газовъ представляютъ собою состоянія равновѣсія. См. стр. 13.



венномъ воздухѣ, или же въ атмосферѣ, уже содержащей свободный хлоръ. Диссоціація пятихлористаго фосфора всегда происходитъ по уравненію:

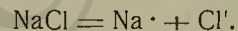


отсюда произведеніе концентрацій треххлористаго фосфора и хлора равно постоянной, помноженной на концентрацію неразложившагося пятихлористаго фосфора. Въ обыкновенномъ воздухѣ получаются соотвѣтствующія количества молекулъ хлора и треххлористаго фосфора. Въ атмосферѣ, содержащей съ самаго начала свободный хлоръ, дѣло обстоитъ иначе, такъ какъ одинъ изъ продуктовъ диссоціаціи уже имѣется въ системѣ и участвуетъ въ установленіи равновѣсія. За счетъ присутствующаго съ самаго начала хлора увеличивается количество хлора въ лѣвой части уравненія; чтобы факторъ равновѣсія  $K$  оставался безъ измѣненія, необходимо, чтобы либо уменьшилось количество свободного треххлористаго фосфора, либо увеличилось количество недиссоціированнаго пятихлористаго фосфора. Въ обоихъ случаяхъ получается одинаковый результатъ, а именно, что пятихлористый фосфоръ въ атмосферѣ хлора распадается меньше, чѣмъ въ воздухѣ. Итакъ: диссоціація вещества въ присутствіи одного изъ продуктовъ диссоціаціи уменьшается.

## ГЛАВА X.

**Законъ дѣйствія массъ и электролитическая диссоціація. Пониженіе диссоціаціи при прибавленіи электролитовъ съ тѣми же іонами. Произведеніе растворимости. Уменьшеніе растворимости при прибавленіи электролитовъ съ тѣми же іонами. Степень гидролиза.**

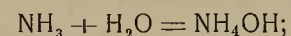
Наличность степени диссоціаціи при распаденіи соединеній въ однородной системѣ соотвѣтствуетъ образованію химическаго равновѣсія. Съ этой точки зрѣнія возможно разсматривать не только диссоціаціи газовъ, но также и диссоціаціи электролитовъ. Такъ, напримѣръ, при раствореніи поваренной соли получается вполне однородная система раствора поваренной соли, въ которой получаемъ распаденіе:



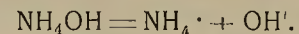
Въ отношеніяхъ равновѣсія ничего не измѣняется отъ того, что мы имѣемъ дѣло съ распаденіемъ на іоны, въ виду того, что, какъ уже выше было упомянуто, іоны должны имѣть ту же свободу существованія, какъ и молекулы. Законы химическаго равновѣсія поэтому справедливы и для случаевъ электролитической диссоціаціи.

Покажемъ на нѣкоторыхъ примѣрахъ, какимъ образомъ комбинація теоріи электролитической диссоціаціи съ ученіемъ о равновѣсіи является научной основой большого числа явленій, имѣющихъ весьма важное значеніе для аналитической химіи.

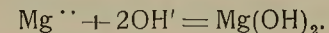
Всякому аналитику хорошо извѣстно, что соли магнія (а также соли закиси марганца, соли цинка, закиси желѣза и др.) не вполне осаждаются амміакомъ, а по прибавленіи амміачныхъ солей совершенно не осаждаются амміакомъ. Амміакъ ( $\text{NH}_3$ ) съ водой отчасти образуетъ гидратъ окиси аммонія



полученное соединеніе отчасти диссоціировано:



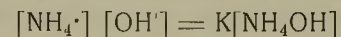
Этимъ и объясняется, что водный растворъ амміака, вслѣдствіе присутствія небольшого количества іоновъ гидроксила, имѣетъ слабый основной характеръ. Если прибавить этого раствора къ раствору соли магнія, то наступаетъ такая реакція между іонами магнія и гидроксила:



Образовавшійся гидратъ окиси магнія трудно растворимъ, а потому выдѣляется въ твердомъ видѣ. По прибавленіи раствора амміачной соли такое осажденіе совершенно не наблюдается. Амміачная соль, напримѣръ, нашатырь, въ растворѣ сильно диссоціирована:



Іоны аммонія нарушаютъ равновѣсіе диссоціаціи

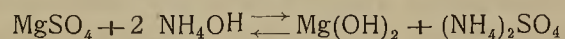


такимъ образомъ, что при увеличеніи концентраціи іоновъ аммонія уменьшается другой факторъ равновѣсія—іоны гидроксила:



только при этихъ условіяхъ константа равновѣсія амміака останется неизмѣнной. Осажденіе же зависитъ именно отъ іоновъ гидроксила, такъ что при достаточномъ прибавленіи амміачной соли количество этихъ іоновъ уменьшится на столько, что выпаденіе гидрата окиси магнія совершенно прекращается. Этимъ и объясняется, что осажденіе солей магнія амміакомъ никогда не доходитъ до конца. При осажденіи соли магнія амміакомъ, іоны аммонія образуютъ съ аніонами соли магнія растворъ амміачной соли, противодѣйствующій, какъ уже было доказано, осажденію магнія.

Эти соображенія подтверждаются не только качественными, но и количественными данными; для ихъ провѣрки остановимся на слѣдующемъ разсужденіи. Равновѣсію



соотвѣтствуютъ уравненія закона дѣйствія массъ:

$$[\text{NH}_4 \cdot] [\text{OH}'] = K_1 [\text{NH}_3]$$

$$[\text{Mg} \cdot\cdot] [\text{OH}']^2 = K_2 [\text{Mg}(\text{OH})_2] = K_3 *$$

$$[\text{OH}'] = \frac{K_1 [\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4 \cdot]}$$

$$[\text{Mg} \cdot\cdot] \frac{K_1^2 [\text{NH}_3]^2}{[\text{NH}_4 \cdot]^2} = K_3$$

$$\frac{[\text{Mg} \cdot\cdot] [\text{NH}_3]^2}{[\text{NH}_4 \cdot]^2} = \frac{K_3}{K_1^2} = K.$$

Если въ различныхъ примѣрахъ извѣстны соотвѣтствующія величины концентрацій амміака, іоновъ магнія и аммонія, то ихъ взаимоотношеніе, на основаніи приведенныхъ уравненій, всегда

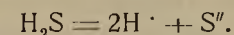
\*) Такъ какъ при прибавленіи амміака къ раствору соли магнія осаждается  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , то соприкасающийся съ нимъ растворъ всегда насыщенъ гидратомъ окиси магнія. Поэтому, при опредѣленныхъ условіяхъ, количество этого вещества въ насыщенномъ растворѣ всегда постоянно, такъ что въ уравненіи равновѣсія концентрація  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  является постоянной. При перемноженіи двухъ константъ получаемъ новую константу, обозначенную выше чрезъ  $K_3$ . См. произведеніе растворимости на стр. 81.

выразится одною и тою же величиною; это требованіе вполнѣ подтверждается на опытѣ \*).

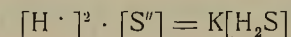
Изъ этого частнаго случая можно сдѣлать общій выводъ, что всѣ слабыя основанія въ присутствіи одноименныхъ катионовъ являются еще болѣе слабыми. У крѣпкихъ основаній эти отношенія не такъ существенны, такъ какъ ихъ диссоціація очень значительна, а потому уменьшеніе іоновъ гидроксила отъ прибавленія сильно диссоціированной соли съ одинаковымъ катиономъ незначительно. Равнымъ образомъ и всѣ слабыя кислоты становятся еще слабѣе отъ прибавленія къ нимъ соли съ одинаковымъ аніономъ.

Уменьшеніе концентраціи іоновъ отъ прибавленія электролитовъ съ тѣми же іонами играетъ очень важную роль въ аналитической химіи.

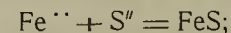
Сѣрководородъ въ водномъ растворѣ мало диссоціированъ:



Онъ представляетъ собою кислоту, но очень слабую, такъ какъ количество диссоціированныхъ іоновъ водорода очень незначительно. Количество іоновъ сѣры все же является достаточнымъ для выдѣленія, напримѣръ, желѣза изъ нейтральныхъ растворовъ его солей въ видѣ сѣрнистаго желѣза. Подобное частичное осажденіе для хода анализа нераціонально, такъ какъ въ такомъ случаѣ желѣзо получалось бы и въ осадкѣ, и въ фильтратѣ. Поэтому, съ практической точки зрѣнія необходимо сполна устранить осажденіе желѣза; этого можно достигнуть путемъ прибавленія небольшого количества соляной кислоты. За счетъ іоновъ водорода соляной кислоты въ уравненіи равновѣсія сѣрководорода



увеличивается первый членъ въ лѣвой части уравненія; значитъ, для достиженія тождества концентрація іоновъ сѣры должна уменьшиться. Но эти іоны и вызываютъ осажденіе:

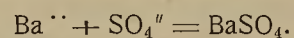


\*) Ловэнъ, Zeitschr. f. anorg. Chem. 11 (1896) 404; Тредъуэлль, тамъ же 37 (1903) 326; Герцъ и Мусъ, тамъ же 38 (1904) 138. См. также Герцъ, Zeitschr. f. anorg. Chem. 21 (1899) 243, 22 (1900) 279, 23 (1900) 222, 24 (1900) 123.

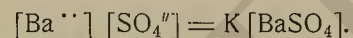


это уменьшеніе можетъ достигнуть такихъ размѣровъ, что осажденіе желѣза прекращается. Только тѣ металлы, сѣрнистыя соединенія которыхъ требуютъ для осажденія самыхъ незначительныхъ концентрацій іоновъ сѣры, осаждаются сѣрководородомъ изъ кислаго раствора.

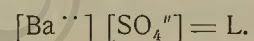
Исходя изъ этихъ соображеній, весьма важно отмѣтить тѣ условія, при которыхъ іоны даютъ осадки. Если встрѣчаются іоны  $SO_4$  и іоны барія, то образуется сѣрнобаріевая соль:



Но сѣрнобаріевая соль растворима весьма мало; поэтому, большія количества іоновъ и продукта реакціи въ растворѣ не могутъ существовать въ состояніи равновѣсія. Какъ только въ растворѣ образуется нѣкоторое количество недиссоциированной соли, она осаждается и выдѣляется изъ однородной системы раствора. Поэтому, оба іона соединятся вновь и снова образуется сѣрнобаріевая соль, которая опять таки выпадаетъ въ видѣ твердаго осадка. Это образованіе и осажденіе будетъ продолжаться до тѣхъ поръ, пока не прореагируютъ всѣ іоны барія и  $SO_4$ . Подъ конецъ реакціи на днѣ скопляется твердая сѣрнобаріевая соль, надъ которой находится прозрачная жидкость, сохраняющая равновѣсіе между веществами  $Ba^{++}$ ,  $SO_4^{--}$  и  $BaSO_4$  въ тѣхъ ничтожныхъ количествахъ, какія отвѣчаютъ минимальной растворимости сѣрнобаріевой соли, такъ какъ и сѣрнобаріевая соль все же нѣсколько растворима, подобно всѣмъ другимъ веществамъ, обычно называемымъ «нерастворимыми». Такое равновѣсіе растворенныхъ веществъ, хотя и находящихся въ ничтожныхъ концентраціяхъ, должно удовлетворять условію равновѣсія:

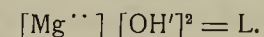


Такъ какъ растворимость сѣрнобаріевой соли при опредѣленной температурѣ вполнѣ постоянна, то на правой сторонѣ уравненія будетъ постоянна не только величина  $K$ , выражающая постоянныя равновѣсія, но и концентрація растворенной сѣрнобаріевой соли. Но при перемноженіи двухъ константъ получается снова постоянная величина, а потому, обозначая чрезъ  $L$  эту постоянную произведенія, получимъ:

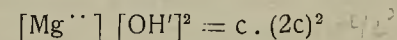


Слѣдовательно, если выпадаетъ осадокъ сѣрнобаріевой соли, то для взятаго раствора произведеніе концентрацій іоновъ имѣетъ опредѣленную величину. Тѣ же соображенія справедливы, конечно, и для образованія другихъ осадковъ: въ присутствіи осадка произведеніе концентрацій іоновъ въ растворѣ постоянно; эта константа называется произведеніемъ растворимости.

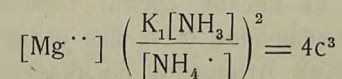
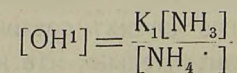
Но можно сказать и наоборотъ: образованіе осадка возможно только въ томъ случаѣ, когда необходимые для того іоны присутствуютъ въ такомъ количествѣ, что произведеніе ихъ концентрацій по меньшей мѣрѣ равно произведенію растворимости, т. е. равно величинѣ, характерной для даннаго вещества. Что для образованія осадковъ потребны нѣкоторыя минимальныя концентраціи осаждающихъ растворовъ, не является чѣмъ либо новымъ; уже давно извѣстно, что чѣмъ труднѣе растворимо образующееся вещество, тѣмъ разбавленнѣе должны быть растворы, дающіе осадки. Разсмотрѣнное нами отношеніе произведенія растворимости даетъ только точное выраженіе для зависимости растворимости отъ концентрацій іоновъ; оно является весьма точнымъ, такъ что его можно примѣнить для вычисленія растворимостей. Въ подробно разсмотрѣнномъ нами случаѣ осажденія магнія амміакомъ (стр. 77) произведеніе растворимости выразится такъ:



Въ насыщенномъ водномъ растворѣ  $Mg(OH)_2$ , количество іоновъ магнія равно половинѣ числа іоновъ гидроксила. Если обозначить концентрацію первыхъ черезъ  $c$ , вторыхъ черезъ  $2c$ , то получаемъ:



На страницѣ 78 имѣли:





Отсюда:

$$c = \sqrt[3]{[\text{Mg}^{..}] \left( \frac{K_1[\text{NH}_3]}{2[\text{NH}_4^{\cdot}]} \right)^2};$$

$c$ —растворимость гидрата окиси, которая, по вычисленію Ловэна на основаніи указанного разсужденія, равна  $3.7 \times 10^{-4}$ .

Если въ данной жидкости присутствуютъ нѣсколько іоновъ, дающихъ различныя трудно растворимыя соединенія, то преимущественно образуется то соединеніе, произведеніе растворимости котораго является наименьшимъ. Если же имѣется возможность одновременнаго образованія нѣсколькихъ соединеній съ приблизительно равнымъ произведеніемъ растворимости, то всѣ они образуются одновременно. Растворъ соды содержитъ іоны карбоната и гидроксила (см. стр. 44), которые и могутъ реагировать съ катиономъ металла. На этомъ основаніи нѣкоторые металлы при дѣйствіи соды выпадаютъ въ видѣ углекислыхъ соединеній, другіе въ видѣ гидратовъ окисей, наконецъ, нѣкоторые одновременно выпадаютъ въ видѣ смѣси углекислыхъ соединеній и гидратовъ окисей.

На основаніи различія произведеній растворимости покоится также аналитическое раздѣленіе тяжелыхъ металловъ на группы, осаждаемая сѣроводородомъ и сѣрнистымъ аммоніемъ. Произведеніе растворимости сѣрнистаго марганца

$$[\text{Mn}^{..}] [\text{S}^{..}] = L$$

такъ велико, что незначительная концентрація іоновъ сѣры въ сѣроводородѣ при нормальныхъ условіяхъ недостаточна для того, чтобы при умноженіи ея на величину концентраціи іоновъ марганца получилось это произведеніе. Только большія концентраціи іоновъ сѣры раствора сѣрнистаго аммонія даютъ въ данномъ случаѣ желательный результатъ. Напротивъ того, произведеніе растворимости нѣкоторыхъ другихъ соединеній, напримѣръ, сѣрнистаго свинца, столь незначительно, что количество іоновъ сѣры сѣроводорода (даже въ кислой средѣ) совершенно достаточно для достиженія этой величины, т. е. для осажденія.

Интересны въ этомъ отношеніи изслѣдованія Бруни и Па-

доа \*); они показали, что при увеличеніи концентрацій іоновъ сѣры сѣроводорода посредствомъ давленія, происходитъ осажденіе сѣроводородомъ и большинства металловъ группы сѣрнистаго аммонія \*\*).

На измѣненіи концентрацій іоновъ основано также пониженіе растворимости, при взаимодействіи электролитовъ съ одинаковымъ іономъ. Приведемъ для примѣра общій случай вещества АВ, распадающагося на іоны  $A^{\cdot}$  и  $B'$ , къ которому прибавленъ электролитъ АС. Диссоціаціи перваго вещества въ насыщенномъ водномъ растворѣ отвѣчаетъ условіе равновѣсія:

$$[A^{\cdot}] [B'] = K[AB].$$

Число іоновъ  $A^{\cdot}$  и  $B'$  и недиссоціированныхъ молекулъ АВ вмѣстѣ составляетъ количество насыщеннаго вещества. Отъ прибавленія къ этому раствору вещества АС, расщепленнаго на іоны  $A^{\cdot}$  и  $C'$ , увеличивается количество іоновъ  $A^{\cdot}$ . Для сохраненія равновѣсія такое увеличеніе іоновъ  $A^{\cdot}$  должно обусловить уменьшеніе іоновъ  $B'$ . Но такое уменьшеніе можетъ имѣть мѣсто только тогда, когда іоны  $A^{\cdot}$  и  $B'$  образуютъ недиссоціированныя молекулы АВ. Количество АВ становится больше, чѣмъ показано въ вышеприведенномъ уравненіи; но такъ какъ эта величина отвѣчаетъ уже количеству при насыщеніи, то вновь образовавшееся вещество АВ должно выдѣлиться въ видѣ осадка; слѣдовательно, растворимость при этомъ уменьшается.

Это положеніе можно подтвердить количественнымъ путемъ и притомъ точно на основаніи слѣдующаго разсужденія: если  $l$  есть растворимость бинарнаго электролита въ чистой водѣ,  $\alpha$  степень диссоціаціи его насыщеннаго раствора, то количество іоновъ въ насыщенномъ растворѣ будетъ  $l\alpha$ , а число недиссоціированныхъ молекулъ равно  $l(1-\alpha)$ . Въ присутствіи втораго электролита, содержащаго  $p$  молекулъ одного изъ видовъ іоновъ, уменьшенная растворимость будетъ  $l_1$  и степень диссоціаціи  $\alpha_1$ . Въ первомъ случаѣ равновѣсіе диссоціаціи будетъ:

$$[l\alpha]^2 = K [l(1-\alpha)],$$

\*) Бруни и Падоеа, Atti. Reale Accad. dei Lincei Roma 14 (1906) 525;

\*\*) См. также работа: Бруннера, Akad. Wissensch., Krakau 1906, 603; Гликселли, Zeitschr. f. anorg. Chem. 55 (1907) 297.



а во второмъ:

$$[l_1 \alpha_1] [l_1 \alpha + n] = K [l_1 (1 - \alpha_1)].$$

Такъ какъ уменьшеніе растворимости основано на измѣненіи концентраціи іоновъ, то количества недиссоціированныхъ молекулъ (т. е. правыя части обоихъ уравненій) въ обоихъ случаяхъ равны, откуда:

$$[l\alpha]^2 = l_1 \alpha_1 (l_1 \alpha_1 + n).$$

Отсюда получается новая величина растворимости:

$$l_1 = \frac{n}{2\alpha_1} \sqrt{1^2 \left(\frac{\alpha}{\alpha_1}\right)^2 + \frac{n^2}{4\alpha^2}}.$$

Значитъ, растворимость электролита въ растворѣ съ одинаковыми іонами можетъ быть вычислена изъ растворимости электролита въ чистой водѣ, изъ степеней диссоціаціи и изъ количества прибавленныхъ одинаковыхъ іоновъ. Испытанія этого уравненія показали хорошія совпаденія для найденныхъ и вычисленныхъ результатовъ.

Итакъ растворимость электролита уменьшается отъ прибавленія другого электролита съ тѣмъ же іономъ. На этомъ основано извѣстное изъ анализа обстоятельство, что хлористыя соединенія, напримѣръ, хлористый барій въ соляной кислотѣ труднѣ растворимы, чѣмъ въ водѣ, а равно и многіе другіе аналогичные случаи. Но возможенъ также и такой случай, что при прибавленіи электролита съ тѣмъ же іономъ растворимость повысится, если оба вещества реагируютъ между собою съ образованіемъ комплексныхъ іоновъ. Такъ, напримѣръ,  $\text{Co}(\text{CN})_2$  трудно растворимъ въ водѣ, но очень легко растворяется въ растворѣ ціанистаго калия, съ образованіемъ комплексныхъ іоновъ кобальта. Но въ такихъ случаяхъ всегда должна происходить химическая реакція.

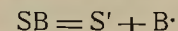
При послѣдовательномъ проведеніи вышеизложеннаго соображенія о вліяніи іоновъ на растворимость мы должны бы прійти къ заключенію, что неэлектролиты совсѣмъ не вліяютъ на величину растворимости. Дѣйствительно, во многихъ случаяхъ это отчасти справедливо; но все же подобнаго обобщенія дѣлать нельзя. Вѣроятно, это зависитъ главнымъ образомъ отъ

того, что на ряду съ физическими явленіями въ растворѣ всегда происходятъ также химическіе процессы между растворителемъ и раствореннымъ веществомъ, на что уже не разъ было указано раньше.

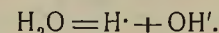
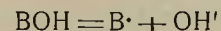
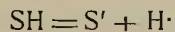
Весьма существенной въ этомъ отношеніи является работа Ротмунда \*), который показалъ, что, если вещество измѣняетъ растворимость другого, то и другое вліяетъ также на растворимость перваго.

Въ заключеніе остановимся еще на законахъ химическаго равновѣсія при процессахъ гидролиза для болѣе точнаго обоснованія этого понятія, уже разсмотрѣннаго на стран. 44, съ цѣлью опредѣленія отщепляющаго дѣйствія воды, т. е. степени гидролиза.

Электролитическая диссоціація воднаго раствора, содержащаго соль, кислоту или основаніе, можетъ быть выражена слѣдующимъ образомъ:



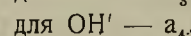
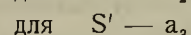
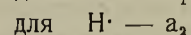
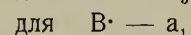
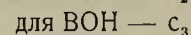
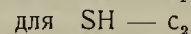
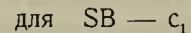
(S—кислотный остатокъ; B—основной остатокъ)



Гидролитическое расщепленіе выражается уравненіемъ:



Если обозначить концентраціи такъ:



\*) Ротмундъ, «Растворимость и вліяніе на растворимость», Лейпцигъ (1907 г.), 157.



то для вышеприведенныхъ пяти уравненій соотвѣтственно получаемъ 5 соотношеній закона дѣйствующихъ массъ:

$$\begin{aligned} \text{I. } K_1 c_1 &= a_3 a_4 \\ \text{II. } K_2 c_2 &= a_3 a_2 \\ \text{III. } K_3 c_3 &= a_1 a_4 \\ \text{IV. } K_4 (*) &= a_2 a_4 \\ \text{V. } K_5 c_1 (*) &= c_2 c_3, \end{aligned}$$

здѣсь  $K_1, K_2, K_3, K_4$  представляютъ собою константы диссоціаціи, а  $K_5$  константу гидролитическаго расщепленія. При умноженіи уравненія II на III и дѣленіи на I, получаемъ:

$$c_2 c_3 = c_1 \frac{K_1}{K_2 K_3} a_2 a_4.$$

Согласно IV имѣемъ:

$$a_2 a_4 = K_4;$$

отсюда:

$$c_2 c_3 = c_1 \frac{K_1 \cdot K_4}{K_2 \cdot K_3}.$$

Согласно V имѣемъ:

$$\frac{c_2 c_3}{c_1} = K_5,$$

откуда:

$$K_5 = \frac{K_1 \cdot K_4}{K_2 \cdot K_3}.$$

Степень гидролитическаго расщепленія можетъ быть вычислена изъ постоянныхъ диссоціаціи. Такъ, на примѣръ, для  $1/10$  нормальнаго раствора ціанистаго калия она равна 1.12; для соды—3.17; для буры—0.5 \*\*).

\*) Такъ какъ количество воды столь велико, что при реакціи оно измѣняется незначительно, то можно разсматривать его постояннымъ и ввести въ константу равновѣсія.

\*\*\*) Шильдзъ, Zeitschr. f. physik. Chem. 12 (1893 г.), 167.

## ГЛАВА XI.

### Разнородныя системы. Возможные случаи равновѣсія согласно правилу фазъ. Примѣненіе правила фазъ. Конденсированныя системы.

Химическія реакціи въ однородныхъ системахъ приводятъ къ состоянію равновѣсія, въ которомъ исходные матеріалы и продукты реакціи существуютъ одновременно другъ съ другомъ. Иначе обстоитъ дѣло, когда реагирующія вещества образуютъ разнородную систему. Въ этомъ случаѣ происходятъ многочисленные химическія превращенія, протекающія въ предѣлахъ возможности измѣренія до полного израсходования исходныхъ веществъ. Къ такимъ реакціямъ относятся, на примѣръ, осажденія, примѣняемая въ количественномъ анализѣ для опредѣленія веществъ. Образование химическаго равновѣсія въ однородной системѣ сводится къ стремленію образовавшихся соединений къ новому взаимодействию, результатомъ котораго являются исходныя вещества. Отличіе случаевъ разнородной системы заключается въ томъ, что разнородность препятствуетъ накопленію продуктовъ реакціи, такъ что ихъ стремленіе къ реакціи исключается. Если, на примѣръ, продуктъ реакціи представляетъ вещество газообразное, то оно удаляется изъ сферы дѣйствія и болѣе уже не оказываетъ вліянія; если этотъ продуктъ при данныхъ условіяхъ не растворимъ, то онъ выпадаетъ и, такимъ образомъ, также выходитъ изъ сферы реакціи. Отмѣтимъ еще, что не существуетъ абсолютной границы между разнородными и однородными системами; вѣдь всѣ вещества, болѣе или менѣе, растворимы, а потому, соотвѣтственно концентраціи ихъ насыщеннаго раствора, иногда весьма ничтожной, должны установиться состоянія равновѣсія \*).

Если въ разнородныхъ системахъ реакціи могутъ идти до конца, то отсюда еще не слѣдуетъ, что это всегда такъ должно быть; наоборотъ, извѣстны многочисленныя и при томъ очевид-

\*) См. также стран. 72 и 106: тамъ указано, что, наоборотъ, въ однородныхъ системахъ равновѣсіе можетъ быть иногда столь сильно сдвинуто въ одну сторону, что можно, въ дѣйствительности, принять, что реакція идетъ до конца.



ныя состоянія равновѣсія и въ разнородныхъ системахъ. Ученіе о равновѣсіи въ разнородныхъ системахъ теоретически можно разсматривать съ двухъ различныхъ точекъ зрѣнія; съ одной стороны, слѣдуетъ отвѣтить на вопросъ, при какихъ условіяхъ вообще возможно разнородное равновѣсіе, а съ другой,—какъ составлена въ отдѣльности каждая однородная часть разнороднаго равновѣсія.

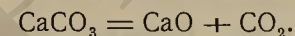
По поводу такой постановки вопроса укажемъ, что каждую разнородную систему нужно разсматривать состоящей изъ нѣсколькихъ однородныхъ частей, называемыхъ «фазами».

При смѣшеніи газовъ всегда получается только одна фаза, такъ какъ газы смѣшиваются во всѣхъ отношеніяхъ. Для жидкостей возможны случаи полного и неполнаго смѣшенія; жидкости перваго рода образуютъ только одну фазу, жидкости же втораго рода даютъ нѣсколько фазъ. Твердые вещества обыкновенно (за исключеніемъ смѣшанныхъ кристалловъ) образуютъ столько фазъ, сколько присутствуетъ веществъ.

Наконецъ, для системъ, образующихся при взаимодействіи различныхъ фазъ, справедливо положеніе, что состояніе равновѣсія между отдѣльными фазами не зависитъ отъ ихъ вѣсовыхъ количествъ. Съ точки зрѣнія молекулярной теоріи это положеніе объясняется слѣдующимъ образомъ: равновѣсіе не представляетъ полного прекращенія химическихъ превращеній, но указываетъ лишь на то состояніе, при которомъ превращеніе сдѣлалось одинаковымъ въ обѣ стороны въ каждый отдѣльный моментъ и въ каждой отдѣльной точкѣ. Силы, обуславливающія реакцію между двумя фазами, подобно всѣмъ молекулярнымъ силамъ, обладаютъ всего небольшою сферой дѣйствія и съ увеличеніемъ разстоянія быстро падаютъ до нуля. Обмѣнъ между молекулами происходитъ только за счетъ молекулярныхъ силъ, дѣйствующихъ въ непосредственной близи раздѣляющей поверхности двухъ фазъ; онъ вполне независимъ отъ формы и протяженія, присущихъ обѣимъ фазамъ по обѣ стороны раздѣляющей поверхности.

Эти соображенія приложимы какъ къ физическимъ, такъ и къ химическимъ явленіямъ. Разнородная «физическая» система получается при разсмотрѣніи одного вещества въ раз-

личныхъ агрегатныхъ состояніяхъ, какъ, напримѣръ, для воды и водяного пара. Устанавливающееся равновѣсіе измѣряется количествомъ образовавшагося водяного пара или давленіемъ пара; при этомъ оказывается, что при каждой опредѣленной температурѣ упругость водяного пара постоянна и независима какъ отъ массы воды, такъ и отъ величины газоваго пространства. Аналогичная этому физическому равновѣсію химическая система наблюдается при разложеніи углекальціевой соли:



Это разложеніе зависитъ только отъ температуры, причѣмъ и здѣсь каждой температурѣ соответствуетъ опредѣленное давленіе газа, совершенно независимо отъ размѣра фазъ.

Для рѣшенія вопроса о характерѣ разнороднаго равновѣсія имѣется правило, впервые разработанное Джиббсомъ \*), извѣстное подъ названіемъ правила фазъ. Разсмотримъ выводъ этого правила, какъ онъ предложенъ Нернстомъ \*\*): Пусть разсматриваемая разнородная система состоитъ изъ  $u$  фазъ, для построенія которой пошло  $n$  различныхъ видовъ молекулъ. Останемся на одной изъ фазъ, въ которой присутствуютъ всѣ  $n$  видовъ молекулъ, напримѣръ, возьмемъ жидкую фазу, содержащую каждый изъ видовъ молекулъ вслѣдствіе растворимости, хотя бы иногда и весьма незначительной; обозначимъ концентраціи  $n$  видовъ молекулъ въ этой фазѣ черезъ  $c_1, c_2$  и т. д. до  $c_n$ . Составъ фазы измѣняется вполне опредѣленно, когда измѣняются температура  $T$ , давленіе  $p$  или концентраціи. Поэтому, должно существовать уравненіе, связующее между собою величины  $c_1, c_2$  и т. д.,  $T$  и  $p$  такимъ образомъ, что измѣненіе одной изъ нихъ влечетъ за собою соотвѣтственное измѣненіе остальныхъ величинъ. Означивъ чрезъ  $F$ , символъ какой-либо функціи разсматриваемыхъ переменныхъ величинъ, получимъ:

$$F_1(c_1, c_2, \dots, c_n, p, T) = 0$$

Но составъ одной фазы вполне опредѣляетъ составъ всѣхъ остальныхъ фазъ, такъ какъ всѣ фазы, находящіяся съ первой

\*) Джиббсъ, Trans. Conn. Acad. 3 (1874—1878) 108 и 343. Нѣмецкій переводъ В. Оствальда.

\*\*) Нернстъ «Theoretische Chemie» 5 Aufl. (1907) 607. См. также русскій переводъ «Теоретической химіи».



въ равновѣсіи, должны находиться въ равновѣсіи и между собою, а это возможно только при опредѣленныхъ концентраціяхъ. Поэтому, составы всѣхъ фазъ должны быть въ свою очередь однозначными функциями одинаковыхъ переменныхъ, т. е. для всѣхъ остальныхъ фазъ также справедливо уравненіе:

$$F(c_1, c_2, \dots, c_n, p, T) = 0.$$

Такихъ уравненій мы имѣемъ столько, сколько участвуетъ въ равновѣсіи фазъ, т. е.  $u$  уравненій. Число переменныхъ величинъ  $c_1, c_2, \dots, c_n, p, T$  будетъ  $n + 2$ . Для однозначнаго опредѣленія  $n + 2$  переменныхъ изъ уравненій число уравненій должно равняться числу переменныхъ:

$$u = n + 2.$$

Это значитъ, что при реакціи  $n$  видовъ молекулъ въ  $n + 2$  фазахъ, равновѣсіе между ними можетъ существовать лишь при вполнѣ опредѣленныхъ условіяхъ давленія и температуры и при строго опредѣленныхъ условіяхъ концентраціи. Отсюда одновременное существованіе  $n + 2$  фазъ возможно только въ опредѣленной точкѣ.

Для существованія совершеннаго равновѣсія, т. е. для того, чтобы для каждаго конечнаго интервала каждой величинѣ температуры  $T$  соотвѣтствовала въ равновѣсіи опредѣленная величина давленія  $p$ , а также строго опредѣленный составъ отдѣльныхъ фазъ, необходимо, чтобы число уравненій было на одно меньше, чѣмъ число переменныхъ, т. е.:

$$u = n + 1.$$

Это уравненіе является математическимъ выраженіемъ правила фазъ: въ совершенномъ равновѣсіи число фазъ на единицу больше количества реагирующихъ видовъ молекулъ. Если наконецъ,

$$u < n + 1,$$

то при данныхъ условіяхъ давленія и температуры составъ всѣхъ фазъ является болѣе или менѣе неопредѣленнымъ, а возможность совершеннаго равновѣсія уже исключается.

Эти закономерности можно выразить еще слѣдующимъ обра-

зомъ:  $n$  веществъ могутъ образовать не болѣе  $n + 2$  фазъ; \*); но при этомъ количествѣ фазы могутъ одновременно существовать только при строго опредѣленныхъ величинахъ давленія, температуры и концентраціи. Та точка, при которой возможно подобное одновременное существованіе  $n + 2$  фазъ, называется точкой перехода. Такъ, напримѣръ, вода (1 вещество) можетъ дать максимумъ  $1 + 2 = 3$  фазы: ледъ, вода, паръ. Эти три фазы одновременно существуютъ только при строго опредѣленныхъ давленіи и температурѣ, т. е. при температурѣ  $0.0077^\circ$ , когда ледъ плавится при давленіи пара 4.57 мм.; только при этихъ условіяхъ тающій ледъ одновременно существуетъ съ замершей водой и водянымъ паромъ. Выше этой температуры ледъ исчезаетъ, ниже ея исчезаетъ вода. Если  $n$  веществъ образуютъ  $n + 1$  фазу, то фазы существуютъ одновременно при весьма многихъ температурахъ и давленіяхъ, но каждой температурѣ соотвѣтствуетъ опредѣленное давленіе (и наоборотъ). Если, напримѣръ, вода образуетъ двѣ фазы, то между водой и водянымъ паромъ при весьма многихъ температурахъ и давленіяхъ могутъ существовать равновѣсія, но каждой температурѣ соотвѣтствуетъ строго опредѣленное давленіе. Если  $n$  веществъ даютъ  $n$  фазъ и меньше, то равновѣсіе возможно при различныхъ давленіяхъ и температурахъ, а также при различныхъ концентраціяхъ.

Эти отношенія можно еще выразить такъ: Если  $n$  веществъ образуютъ  $n + 2$  фазы, то равновѣсіе вполнѣ этимъ опредѣлено; у насъ нѣтъ степени свободы. Если  $n$  веществъ даютъ  $n + 1$  фазу, то при равновѣсіи давленіе или температура могутъ произвольно варіировать; у насъ есть одна степень свободы. Если  $n$  веществъ имѣютъ  $n$  фазъ и менѣе, то число степеней свободы соотвѣтственно возрастаетъ.

Эти отношенія можно наглядно изобразить графически: въ системѣ координатъ на  $x$ —оси отложить величины температуръ, а на  $y$ —оси соотвѣтственные величины давленія, отвѣчающія одновременному существованію двухъ фазъ. При этомъ

\*) Лишняя фаза получается при наличности твердыхъ энантиоморфныхъ, оптически дѣятельныхъ веществъ. См. вантъ-Гоффа, *Ber. d. chem. Ges.* 35 (1902) 4452; Вершейдеръ, *Zeitschr. f. phys. Chem.* 43 (1903) 93. Бикъ, *Zeitschr. f. phys. Chem.* 45 (1903) 465.



для воды получаются три кривыя (пограничныя кривыя), изъ которыхъ одна даетъ границу между жидкой фазой и газообразной, вторая между твердой фазой и жидкой, третья—между твердой фазой и газообразной.

Эти три кривыя пересекаются въ точкѣ  $O$ , такъ называемой точкѣ перехода (рис. 12).

При подобномъ же разсужденіи убѣждаемся, что два вещества могутъ рядомъ существовать максимумъ въ четырехъ фазахъ; напр., для веществъ  $SO_2$  и  $H_2O$  была найдена точка перехода, гдѣ одновременно существуютъ всѣ четыре фазы: 1) твердая фаза  $SO_2 + 7H_2O$ ; 2) жидкая фаза, растворъ  $SO_2$  въ водѣ; 3) жидкая фаза, растворъ  $H_2O$  въ жидкомъ  $SO_2$ ; 4) газообразная фаза.

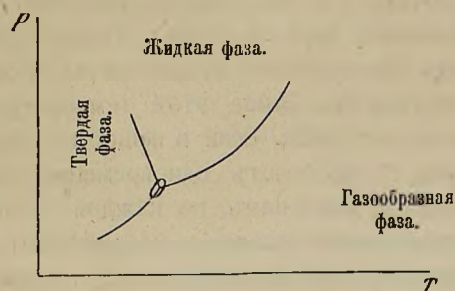


Рис. 12.

На основаніи правила фазъ просто объясняется фактъ, установленный Гольборномъ и Дземъ, что, въ противоположность золоту, серебро не имѣетъ определенной точки плавленія. Золото (одно вещество) можетъ дать максимумъ три фазы: твердую, жидкую и газообразную, хотя концентрація послѣдней фазы чрезвычайно мала. Существованію этихъ трехъ фазъ соотвѣтствуетъ строго определенная температура, при которой, какъ и у воды, одновременно существуютъ вышеупомянутыя три фазы. Для серебра дѣло обстоитъ иначе въ томъ смыслѣ, что жидкое серебро способно поглощать кислородъ воздуха. Поэтому, здѣсь приходится имѣть дѣло съ двумя веществами, которыя оба вмѣстѣ даютъ три фазы, такъ какъ жидкая фаза изъ серебра и кислорода однородна, подобно газообразной фазѣ, состоящей изъ кислорода и газообразнаго серебра. Если же два вещества образуютъ три фазы, то возможны многіе случаи равновѣсія, а потому для серебра и не существуетъ определенной точки плавленія \*).

Простымъ слѣдствіемъ изъ правила фазъ является и то

\*) Ричардсъ, Sill. J. Science [4] 13 (1902) 377.

обстоятельство, которое наблюдается на приведенныхъ на стран. 69 диаграммахъ плавкости. Когда два вещества въ жидкомъ состояніи смѣшиваются во всѣхъ отношеніяхъ, изъ сплава выдѣляется при нѣкоторой определенной температурѣ твердая смѣсь обоихъ веществъ совершенно определенного состава, одинаковаго съ составомъ жидкаго сплава. Прежде такія выдѣленія съ определенной точкой плавленія и постояннаго состава разсматривали, какъ химическія соединенія; это, однако же, несправедливо, какъ видно изъ слѣдующаго разсмотрѣнія (рис. 13). Пусть чертежъ представляетъ диаграмму плавкости обоихъ веществъ  $A$  и  $B$ ; въ точкѣ  $K$  происходитъ выдѣленіе постоянной смѣси. Въ этой точкѣ одновременно существуютъ оба твердыхъ вещества  $A$  и  $B$ , ихъ растворъ и паръ, присутствующій обычно въ очень незначительной концентраціи. Оба вещества образуютъ четыре фазы; слѣдовательно, здѣсь нѣтъ степени свободы, температура, давленіе и составъ имѣютъ строго определенные величины; тѣмъ не менѣе, несмотря на это постоянство, не можетъ быть и рѣчи о химическомъ соединеніи. Такая смѣсь съ постоянной точкой плавленія называется эвтектической смѣсью, а точка  $K$  эвтектической точкою \*).

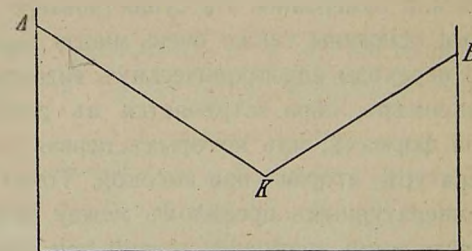


Рис. 13.

Особое мѣсто занимаютъ такъ называемыя «конденсированныя» системы, въ которыхъ обращаютъ вниманіе главнымъ образомъ на твердыя и жидкія фазы, но не на газо-

\*) Подобнымъ разсужденіемъ, безъ сомнѣнія, невозможно доказать отсутствіе въ эвтектической точкѣ химическаго соединенія. Дѣйствительно, если въ точкѣ  $K$  имѣемъ определенное химическое соединеніе, то только оно одно будетъ существовать въ трехъ фазахъ; характеръ же равновѣсія одного вещества въ трехъ фазахъ, и двухъ въ четырехъ фазахъ, будетъ одинаковъ. Отсутствіе химическаго соединенія въ эвтектической точкѣ доказывается лишь опытнымъ путемъ, главнымъ образомъ изслѣдованіемъ микроструктуры сплава.

Примѣчаніе редактора.



образныя. Отличіе этихъ системъ отъ остальныхъ не качественное, а только количественное; оно заключается въ томъ, что въ конденсированныхъ системахъ давленіе оказываетъ гораздо меньшее вліяніе на свойство системъ, чѣмъ въ тѣхъ системахъ, гдѣ присутствуютъ и газы. Въ системѣ вода—ледъ равновѣсіе должно существовать для очень многихъ соотвѣтствующихъ величинъ давленія и температуры; но вліяніе, оказываемое измѣненіями давленія на температуру, столь незначительно, что въ дѣйствительности имъ можно пренебречь; въ такомъ случаѣ точка плавленія является практически независимой отъ давленія. Поэтому, въ конденсированныхъ системахъ равновѣсія отдѣльныхъ фазъ отдѣлены другъ отъ друга температурной точкой, а на самомъ дѣлѣ слѣдовало бы ожидать кривую. Эта температурная точка называется точкой перехода, которая для фазъ твердой—жидкой одного вещества является точкой плавленія или замерзанія. На существованіи подобныхъ точекъ перехода основаны также очень многія химическія превращенія, какъ то переходы аллотропическихъ видоизмѣненій элементовъ. Такъ, напримѣръ, сѣра встрѣчается въ ромбической и одноклиномѣрной формахъ, изъ которыхъ первая постоянна при низкой температурѣ, вторая—при высокой. Точка перехода  $96.5^{\circ}$  является температурнымъ предѣломъ между обѣими формами; равновѣсіе между ними возможно только при этой температурѣ. Аналогичный температурный предѣлъ существуетъ также между образованіемъ и распаденіемъ двойныхъ солей, выше (или ниже) котораго существуютъ двойная соль или ея составныя части.

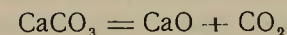
## ГЛАВА XII.

**Составъ отдѣльныхъ фазъ въ разнородной системѣ. Постоянство активныхъ массъ твердыхъ фазъ. Законъ поглощенія Генри. Законъ распредѣленія и его примѣненіе.**

До сихъ поръ мы рассматривали только возможность разнородныхъ равновѣсій и ихъ зависимость отъ давленія и температуры, не входя въ обсужденіе состава отдѣльной фазы въ самомъ равновѣсіи. Такъ какъ каждое твердое вещество образуетъ фазу, то для твердыхъ фазъ вопросъ рѣшается очень просто: пока существуетъ твердое вещество, оно образуетъ

фазу, отвѣчающую составу вещества. Итакъ, составъ твердой фазы не измѣняется, а потому является постояннымъ и то вліяніе, которое оказываетъ твердое вещество на равновѣсіе. Напротивъ того, жидкія и газообразныя фазы обнаруживаютъ измѣненія въ составѣ, такъ какъ различныя жидкости, равно какъ и различные газы, соотвѣтственно образуютъ только по одной фазѣ. Къ составу перемѣнныхъ газообразныхъ и жидкихъ фазъ также примѣнимъ законъ дѣйствующихъ массъ. Гульдбергъ и Вооге показали, что активная масса твердаго вещества, соприкасающагося съ перемѣнными фазами, постоянна\*).

Исходя изъ этой точки зрѣнія, разложеніе углекальціевой соли



выражается отношеніемъ:

$$p = K\pi_1,$$

гдѣ  $K$  обозначаетъ константу равновѣсія,  $\pi$  и  $\pi_1$  постоянныя вліянія твердыхъ фазъ  $\text{CaO}$  и  $\text{CaCO}_3$ ,  $p$ —концентрацію углекислаго газа:

$$p = \frac{K\pi_1}{\pi}$$

т. е.  $p$  является постояннымъ, такъ какъ  $K$ ,  $\pi$  и  $\pi_1$  постоянны. Для каждой температуры давленіе углекислаго газа постоянно.

Если изъ нѣсколькихъ твердыхъ веществъ образуется одинъ газъ, то его давленіе также постоянно для каждой температуры.

Выраженію



соотвѣтствуетъ уравненіе

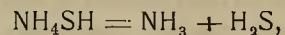
$$\pi\pi_1 = K\pi_2p,$$

гдѣ  $\pi$ ,  $\pi_1$  и  $\pi_2$  выражаютъ постоянныя вліянія трехъ твердыхъ фазъ  $\text{PbO}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{PbONCl}$ ,  $p$ —давленіе амміака.

\*) Это условіе уже рассматривалось выше въ 9-ой главѣ, напримѣръ, при вопросѣ о произведеніи растворимости.



Если изъ одного твердаго тѣла образуются два газа,



то произведеііе образовавшихся концентрацій газа постоянно, такъ какъ уравненію превращенія соотвѣтствуетъ формула закона дѣйствующихъ массъ

$$p p_1 = K \pi,$$

гдѣ  $p$  и  $p_1$  обозначаютъ концентрацію обоихъ газовъ, а  $\pi$  — постоянное вліяніе твердаго вещества  $\text{NH}_4\text{SH}$ .

Тѣ же разсужденія справедливы и для отщепленія кристаллизационной воды отъ гидратовъ солей. И здѣсь, наряду съ твердой фазой, для каждой температуры существуетъ опредѣленная концентрація водяного пара. Пока эта концентрація равновѣсія (упругость диссоціаціи или давленіе диссоціаціи) не достигнута въ окружающемъ пространствѣ газа, гидратъ продолжаетъ выдѣлять водяной паръ; поэтому, если газообразный продуктъ реакціи непрерывно удаляется вслѣдствіе циркуляціи воздуха, напр., въ открытыхъ сосудахъ, то отщепленіе воды непрерывно продолжается впредь до полного распада дѣиоціирующаго вещества. Если же, наоборотъ, въ окружающей атмосферѣ имѣется бѳльшая концентрація водяного пара, чѣмъ соотвѣтствующая упругость диссоціаціи, то получаемый избытокъ поглощается твердой фазой съ образованіемъ новыхъ количествъ твердаго гидрата. Извѣстное правило, въ силу котораго для удаленія воды нужно поддерживать опредѣленные высокія температуры, основано не на томъ, что отщепленіе начинается лишь при этой температурѣ, а на томъ, что вслѣдствіе содержанія влаги въ воздухѣ требуется значительная упругость диссоціаціи гидрата, которая преодолѣла бы упругость водяного пара въ воздухѣ. Поэтому, въ эксиккаторѣ, гдѣ воздухъ не содержитъ паровъ воды, часто происходитъ вывѣтриваніе уже при обыкновенной температурѣ. Примѣненіе высокіхъ температуръ рачіонально еще и потому, что въ такомъ случаѣ скорость диссоціаціи становится бѳльшей.

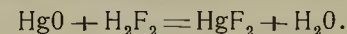
Аналогичныя разсужденія справедливы также для твердыхъ фазъ и жидкостей. Такой случай имѣетъ мѣсто, на примѣръ, при раствореніи твердаго вещества въ жидкости; при этомъ растворяющаяся твердая фаза переходитъ въ жидкую подобно тому,

какъ въ вышеприведенныхъ примѣрахъ летучее вещество изъ твердой фазы переходило въ газовое пространство. Подобно тому, какъ для веществъ, разлагающихся съ образованіемъ газа, каждой температурѣ соотвѣтствуетъ опредѣленная упругость испаренія, такъ и каждому твердому тѣлу отвѣчаетъ опредѣленная растворимость, такъ сказать опредѣленная упругость растворенія.

Если раствореніе твердыхъ тѣлъ въ жидкости сопровождается химическими процессами, то равновѣсіе въ жидкой фазѣ можетъ подлежать такому же учету на основаніи закона дѣйствующихъ массъ, какъ выше было указано для газообразныхъ фазъ; и здѣсь вліяніе твердыхъ фазъ нужно выразить въ видѣ постоянной величины. Примѣненіе такого учета сдѣлано Егеромъ \*) для рѣшенія вопроса, отвѣчаетъ ли плавиковой кислотѣ формула  $\text{HF}$  или  $\text{H}_2\text{F}_2$ . Для этой цѣли онъ опредѣлилъ растворимости окиси ртути въ водныхъ растворахъ плавиковой кислоты, встряхивая избытокъ окиси ртути съ плавиковой кислотой до насыщенія. Если бы формула плавиковой кислоты была  $\text{HF}$ , то процессъ растворенія долженъ бы выразиться уравненіемъ:



если же формула  $\text{H}_2\text{F}_2$ , то получаемъ:



Такъ какъ окись ртути присутствуетъ въ бѳльшихъ количествахъ, чѣмъ соотвѣтствуетъ ея растворимости, то концентрація ея, какъ твердой фазы, — постоянна; можно принять постоянную также концентрацію воды, такъ какъ вода въ качествѣ растворителя присутствуетъ въ большомъ количествѣ. Переменными являются только концентраціи плавиковой кислоты  $c$  и фторной ртути  $c_1$ . Первому изъ вышеприведенныхъ уравненій растворенія на основаніи закона дѣйствія массъ соотвѣтствуетъ уравненіе:

$$c_1 = Kc^2,$$

второму:

$$c_1 = Kc;$$

т.-е. если формула плавиковой кислоты  $\text{HF}$ , то полученное количество фторной ртути пропорціонально квадрату концентраціи

\*) Егеръ, Zeitschr. f. anorg. Chem. 27 (1901) 22.



кислоты; если же формула будетъ  $H_2F_2$ , то растворимость фтористой соли прямо пропорціональна концентраціи кислоты. При разсмотрѣніи опредѣленій растворимости по Егеру оказывается, что величины растворимости возрастаютъ приблизительно пропорціонально концентраціи плавикової кислоты; отсюда приходимъ къ формулѣ  $H_2F_2$ .

До сихъ поръ упоминались только системы съ одной перемѣнной фазой; не менѣе важны также системы съ нѣсколькими перемѣнными фазами. Если растворять газъ въ жидкости, то справедливъ для газовыхъ реакцій законъ Генри: газъ растворяется тѣмъ больше, чѣмъ больше давленіе газа надъ жидкостью. Эта зависимость для растворимости математически можетъ быть выражена такъ:

$$c = Kc_1,$$

гдѣ  $c$  и  $c_1$  концентраціи газа въ жидкой и газообразной фазахъ,  $K$  факторъ пропорціональности. Законъ Генри по молекулярной теоріи можно вывести слѣдующимъ образомъ: въ состояніи равновѣсія между жидкой и газообразной фазами число частицъ, переходящихъ изъ газообразной фазы въ жидкость, равно числу частицъ, идущихъ въ обратномъ направленіи. Количество частицъ, идущихъ въ томъ и другомъ направленіяхъ, пропорціонально концентраціямъ ихъ въ обѣихъ фазахъ, такъ что пропорціональность наблюдается и между концентраціями. Законъ Генри, впрочемъ, справедливъ только въ томъ случаѣ, если молекулярный вѣсъ газа въ обѣихъ фазахъ одинаковъ, такъ какъ иначе при переходѣ изъ обѣихъ фазъ происходятъ измѣненія числа молекулъ, которымъ отвѣчаютъ измѣненія концентрацій, а слѣдовательно, нарушается и пропорціональность. Законъ Генри простирается и на тотъ случай, когда нѣсколько видовъ молекулъ распредѣляются между растворомъ и газообразной фазой; тогда для каждаго вида молекулъ можетъ быть выведенъ законъ Генри; при этомъ мы приходимъ къ правилу распредѣленія, впервые предложенному Нернстомъ \*): при данной температурѣ для каждаго вида молекулъ существуетъ постоянное отношеніе распредѣленія между растворителемъ и газообраз-

\*) Нернстъ, Zeitschr. f. physik. Chem. 8 (1891) 110.

нымъ пространствомъ независимо отъ присутствія другихъ видовъ молекулъ и безразлично, даютъ ли онѣ съ ними химическія превращенія, или нѣтъ.

Система изъ двухъ перемѣнныхъ фазъ получается также при наслоеніи другъ на друга двухъ не вполне смѣшивающихся жидкостей, напримѣръ, воды и эфира. И здѣсь каждой температурѣ отвѣчаетъ опредѣленная взаимная растворимость обѣихъ жидкостей. Равнымъ образомъ, при равновѣсіи двухъ не вполне смѣшивающихся жидкостей и ихъ насыщенные пары находятся также въ равновѣсіи, такъ какъ иначе, вслѣдствіе дестилляціи, протекающей въ газообразной фазѣ, измѣнился бы и составъ жидкихъ фазъ.

Если къ двумъ жидкимъ фазамъ системы прибавить третье вещество, растворимое въ обѣихъ жидкостяхъ, то это третье вещество распредѣлится между обѣими фазами, причемъ для него справедливы тѣ же соображенія, которыя выше приведены для распредѣленія газа между газовымъ и жидкимъ пространствомъ и привели къ закону Генри и правилу распредѣленія. Если вещества одновременно растворяются въ двухъ жидкихъ слояхъ, то отношеніе при распредѣленіи, т. е. отношеніе его концентрацій въ обѣихъ фазахъ, постоянно. Если, напримѣръ, взбалтывать янтарную кислоту съ водой и эфиромъ, то кислота растворяется въ обѣихъ жидкостяхъ и распредѣляется между 10 куб. сант. воды и 10 куб. сант. эфира такимъ образомъ, что соотвѣтствующія концентраціи въ водѣ  $c_1$  и эфирѣ  $c_2$  будутъ:

$c_1$	$c_2$	$c_1 : c_2$
0.024	0.0046	5.2
0.070	0.013	5.2
0.121	0.022	5.4

Отсюда слѣдуетъ, что отношеніе концентрацій вещества при распредѣленіи, или коэффиціентъ распредѣленія, является постояннымъ \*).

Однако, иные результаты получаются при изученіи распредѣленія бензойной кислоты между водой и бензоломъ \*\*).

Здѣсь отношеніе концентрацій оказывается не постояннымъ,

\*) Бертелло и Юнгфлейшъ, Ann. chim-phys. [4] 26 (1872) 396, 408.

\*\*) Нернстъ, Zeitschr. f. physik.-Chem. 8 (1891) 110.



какъ видно изъ нижеприведенной таблицы, гдѣ  $c_1$  и  $c_2$  обозначаютъ концентраціи бензойной кислоты:

$c_1$	$c_2$	$c_1 : c_2$
0.0150	0.242	0.062
0.0195	0.412	0.048
0.0289	0.970	0.030

Это противорѣчіе легко устраняется тѣмъ соображеніемъ, что постоянство въ отношеніи распредѣленія наблюдается только тогда, когда растворимое вещество въ обѣихъ фазахъ содержитъ одинаковый молекулярный вѣсъ, подобно тому, какъ законъ Генри справедливъ только при этихъ условіяхъ. Изъ непосредственныхъ опредѣленій молекулярнаго вѣса извѣстно, что очень многія вещества въ бензольномъ растворѣ образуютъ двойныя молекулы; если это явленіе наблюдается и для бензойной кислоты, то причина отклоненія ясна. И, дѣйствительно, молекулярный вѣсъ бензойной кислоты въ бензолѣ двойной; поэтому, постоянная величина получится лишь въ томъ случаѣ, если по количеству двойныхъ молекулъ вычислить количество простыхъ и взять, на основаніи принципа распредѣленія, отношеніе концентраціи въ обѣихъ фазахъ только простыхъ молекулъ.

Такъ какъ двойная молекула состоитъ изъ двухъ простыхъ, то, по закону химическаго дѣйствія массъ, квадратъ концентраціи простыхъ молекулъ пропорціоналенъ концентраціи двойныхъ молекулъ; т.-е. для даннаго случая постоянно не отношеніе  $c_1 : c_2$ , а отношеніе  $c_1 : \sqrt{c_2}$ ; въ дѣйствительности такъ и наблюдается, такъ какъ для отношенія  $c_1 : \sqrt{c_2}$  имѣемъ:

0.0305
0.0304
0.0293.

Но такое отношеніе будетъ постояннымъ лишь въ томъ случаѣ, если бензольный слой содержитъ исключительно или почти исключительно двойныя молекулы. Согласно правиламъ для реакцій, справедливымъ въ однородныхъ системахъ, въ разбавленныхъ растворахъ слѣдуетъ ожидать замѣтную диссоціацію двойныхъ молекулъ на простыя, вслѣдствіе чего отношеніе  $c_1 : \sqrt{c_2}$  въ разбавленныхъ растворахъ не будетъ строго постояннымъ. Впро-

чемъ, справедливость нашего положенія и въ этомъ случаѣ подтверждается тѣмъ, что на основаніи закона дѣйствія массъ и правила распредѣленія можно вычислить и опытнымъ путемъ провѣрить \*) постоянную диссоціаціи двойныхъ молекулъ.

Если обозначить черезъ  $M_k$  концентрацію простыхъ молекулъ въ бензолѣ и  $M_w$  ихъ концентрацію въ водѣ, то по правилу распредѣленія имѣемъ:

$$\frac{M_k}{M_w} = k_v.$$

Пусть  $D$  обозначаетъ число двойныхъ молекулъ въ бензолѣ; тогда:

$$D = k M_k^2.$$

Изъ перваго уравненія имѣемъ:

$$M_k = M_w k_v,$$

т. е.

$$D = k k_v^2 M_w^2,$$

или же, такъ какъ  $k k_v^2$  равно новой константѣ  $K$ , то:

$$D = K M_w^2 \dots \dots \dots (1)$$

Далѣе непосредственнымъ анализомъ бензольнаго слоя установлена общая концентрація  $C_k$ , равная суммѣ простыхъ и двойныхъ молекулъ:

$$C_k = D + M_k$$

$$D = C_k - M_k$$

$$D = C_k - K_v M_w \dots \dots \dots (2)$$

Изъ (1) и (2) слѣдуетъ:

$$C_k - k_v M_w = K M_w^2$$

$$\frac{C_k - k_v M_w}{M_w^2} = K \dots \dots \dots (3)$$

Величины  $C_k$  и  $M_w$ , т. е. концентраціи бензойной кислоты въ бензолѣ и водѣ, могутъ быть опредѣлены посредствомъ анализа;

\*) Гендриксонъ, Zeitschr. f. anorg. Chem. 13 (1897) 73; Герцъ и Фишеръ, Ber. d. chem. Ges. 37 (1904) 4746, 38 (1905) 1138; Герцъ и Леви, Zeitschr. f. Electrochem. 10 (1905) 878; Ber. d. Schl. Ges. vaterl. Kultur. 1906 Naturw. Sektion, S. 1.



только величина  $k_v$ , истинный коэффициентъ распределенія простыхъ молекулъ въ бензолѣ и въ водѣ, не можетъ быть опредѣлена опытнымъ путемъ. Но эта величина съ нѣкоторой точностью получается путемъ пробной экстраполяціи изъ отношеній, непосредственно вычисленныхъ для наименьшихъ общихъ концентрацій, такъ какъ послѣднія отвѣчаютъ фазамъ бензола, уже содержащимъ много простыхъ молекулъ.

Пригодность этого вывода показываетъ, напримѣръ, нижеприведенная таблица, въ которой  $C_k$  даетъ концентрацію уксусной кислоты въ бензолѣ,  $M_w$  въ водѣ при 25°;  $K$  — константа диссоціаціи, вычисленная по формулѣ (3),  $k_v$  коэффициентъ распределенія простыхъ молекулъ, полученный путемъ экстраполяціи.

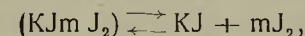
$C_k$	$M_w$	$C_k : M_w$	$\sqrt{C_k} : M_w$	$K (k_v = 0.02)$
0.159 . . .	5.793 . . .	0.0274 . . .	0.069 . . .	0.0012
0.261 . . .	8.557 . . .	0.0305 . . .	0.060 . . .	0.0012
0.554 . . .	13.821 . . .	0.0401 . . .	0.054 . . .	0.0015
1.075 . . .	20.543 . . .	0.0523 . . .	0.052 . . .	0.0016
1.580 . . .	25.867 . . .	0.0610 . . .	0.049 . . .	0.0016
1.928 . . .	28.926 . . .	0.0666 . . .	0.048 . . .	0.0016
2.559 . . .	32.984 . . .	0.0776 . . .	0.048 . . .	—
5.007 . . .	49.764 . . .	0.1006 . . .	0.045 . . .	—
7.586 . . .	63.660 . . .	0.1191 . . .	0.043 . . .	—
9.053 . . .	69.974 . . .	0.1294 . . .	0.043 . . .	—

Правило распределенія можетъ быть примѣнено для опредѣленій молекулярнаго вѣса, такъ какъ молекулярный вѣсъ раствореннаго вещества легко получается, если взять ту функцію отношенія при распределеніи, при которой наблюдаемыя концентраціи приводятъ къ постоянной величинѣ.

Равнымъ образомъ, и химическія равновѣсія могутъ быть изучены такимъ путемъ. Такъ, Яковкинъ \*) примѣнилъ правило распределенія для рѣшенія вопроса, въ видѣ какого соединенія іодъ находится въ растворѣ іода въ іодистомъ калии, а также насколько въ свою очередь диссоціировано новое соединеніе, получаемое при прибавленіи іода;

\*) Яковкинъ, Zeitschr. f. physik. Chem. 13 (1894) 539. Ж. Р. Х. О. 28 842 (1896).

аналитическое значеніе этого вопроса сейчасъ же очевидно, такъ какъ растворъ іода въ іодистомъ калии представляетъ собою главный растворъ при іодометрическомъ методѣ титрованія. При распределеніи іода между водою и сѣроуглеродомъ устанавливается постоянное отношеніе при распределеніи, легко опредѣляемое при титрованіи іода въ каждой фазѣ. Бертелло и Юнгфлейшъ \*) нашли, что всегда на 1 граммъ—молекулу (1 моль) іода въ водѣ приходится 410 молей въ сѣроуглеродѣ. Если же въ водѣ растворенъ іодистый калий, то при распределеніи наблюдается нарушеніе, такъ какъ іодъ съ іодистымъ калиемъ даютъ соединеніе, которое въ свою очередь снова отчасти диссоціируетъ на іодъ и іодистый калий. Этотъ диссоціировавшій іодъ не удастся опредѣлить непосредственнымъ титрованіемъ при помощи сѣрноватистонатріевой соли, такъ какъ вслѣдствіе нарушенія равновѣсія мало по малу отщепляются все новыя количества іода изъ соединенія его съ іодистымъ калиемъ; подъ конецъ титрованія все растворенное количество іода войдетъ въ реакцію съ сѣрноватистонатріевой солью. При взбалтываніи воднаго раствора іода въ іодистомъ калии съ сѣроуглеродомъ свободный іодъ, находящійся въ равновѣсіи, распределится между обоими слоями. Такъ какъ количество іода въ фазѣ сѣроуглерода легко можетъ быть опредѣлено титрованіемъ, а коэффициентъ распределенія іода между водою и сѣроуглеродомъ равенъ 410, можно вычислить и количество свободного іода въ водной фазѣ. Для примѣненія закона дѣйствія массъ Яковкинъ вводитъ слѣдующее разсужденіе: если принять, что въ растворѣ іодистаго калия содержится 1 молекула іода, причемъ  $x$  частей свободно, то  $1 - x$  частей связано съ іодистымъ калиемъ. Обозначивъ черезъ  $a$  все количество іодистаго калия (т. е. число молекулъ іодистаго калия на одну молекулу іода), получаемъ  $a - (1 - x)$  или  $a - 1 + x$  свободного іодистаго калия. Количество іодистаго калия, связаннаго съ іодомъ, будетъ  $1 - x$ . Если же въ растворѣ имѣемъ равновѣсіе:



то по закону дѣйствія массъ:

$$[KJ] [J_2]^m = k [KJmJ_2].$$

\*) Бертелло и Юнгфлейшъ, Ann. chim. phys. 26, (1872) 407.



Вставляя вышеприведенныя величины, получаемъ уравненіе диссоціаціи:

$$(a - 1 + x) \cdot x^m = k (1 - x).$$

Если  $m = 1$ , т. е. къ каждой молекулѣ іодистаго калия прибавляется одна молекула іода, то константа диссоціаціи:

$$k = \frac{(a - 1 + x) x}{(1 - x)}.$$

Количество свободнаго іода  $x$  опредѣляется опытнымъ путемъ, путемъ взбалтыванія раствора іода въ іодистомъ калии различныхъ концентрацій того и другого вещества съ сѣроуглеродомъ, и вычисляется по правилу распредѣленія; если вставить найденныя величины въ вышеприведенное уравненіе, то  $k$  дѣйствительно представитъ постоянную величину, что и служитъ доказательствомъ того, что въ растворѣ имѣемъ соединеніе  $KJ_3$  (т. е.  $KJ \cdot J_2$ ).

Интересныя заключенія сдѣлали также Гантшъ и его ученики \*) при разсмотрѣніи вопроса объ измѣняемости коэффициента распредѣленія. По мнѣнію Нернста, вліяніе температуры на коэффициентъ распредѣленія является ничтожнымъ, равно какъ и коэффициентъ поглощенія газовъ съ измѣненіемъ температуры въ общемъ мало варьируетъ, измѣняясь для отдѣльныхъ газовъ въ одинаковомъ направленіи.

Въ противоположность этимъ даннымъ Гантшъ и Зебальдъ, въ своей работѣ о состояніи растворовъ амміака и аминовъ, показали, что въ этихъ растворахъ измѣненіе температуры влечетъ за собою большія перемѣны въ коэффициентѣ распредѣленія. Исходя изъ этой зависимости, они допускаютъ измѣненія и въ соотвѣтствующихъ системахъ, излагая правило распредѣленія какъ бы въ обратномъ смыслѣ:

«Измѣненіе коэффициента распредѣленія при соотвѣтствующемъ вліяніи системы, является мѣрой измѣненія, претерпѣваемаго распредѣляемымъ веществомъ».

Въ связи съ этимъ, коэффициентъ распредѣленія, какъ показали ихъ опыты, только въ томъ случаѣ находится въ большой зависимости отъ температуры, когда однимъ изъ растворителей

\*) Гантшъ и его ученики, Zeitschr. f. physik. Chem. 30 (1899), 258; 38 (1901) 705.

будетъ вода или соединеніе типа воды (какъ то эфиръ, глицеринъ и т. п.), а другой растворитель—углеводородъ (толуоль или хлороформъ). Послѣ подробнаго изслѣдованія условій распредѣленія они приходятъ къ заключенію, что здѣсь растворенное вещество (амміакъ или аминъ) при взаимодействіи съ водою образуютъ гидраты, нерастворимые въ другихъ безводныхъ растворителяхъ; эти гидраты распадаются въ водномъ растворѣ съ повышеніемъ температуры, что и служитъ причиной уменьшенія ихъ растворимости въ водѣ и увеличенія ея въ другихъ растворителяхъ. Такимъ образомъ, это разложеніе является причиной сильной зависимости коэффициентовъ распредѣленія отъ температуры.

При распредѣленіи между двумя твердыми тѣлами наблюдается также опредѣленное отношеніе концентрацій. Это обстоятельство имѣетъ важное значеніе при данныхъ, приведенныхъ на страницѣ 64 и 65 о взаимномъ осажденіи коллоидовъ и выдѣленіи коллоидовъ въ видѣ хлопьевъ при дѣйствіи электролитовъ; при этомъ никогда не выдѣляется чистое вещество, а всегда къ осаждаемому веществу подмѣшивается осаждающее средство.

### ГЛАВА XIII.

**Скорость реакціи въ однородныхъ системахъ. Уравненіе мономолекулярныхъ и полимолекулярныхъ реакцій. Вліяніе температуры и растворителя на скорость реакціи. Катализъ.**

**Скорость реакціи въ разнородныхъ системахъ.**

Вторая часть химической механики, химическая кинетика, разсматриваетъ ученіе о процессахъ при реакціяхъ. Для изученія законовъ этого отдѣла слѣдуетъ сначала точно формулировать понятіе о скорости реакціи, подъ которымъ мы понимаемъ отношеніе превратившагося количества вещества ко времени, потребному для превращенія.

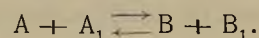
Скорость реакціи непрерывно измѣняется въ теченіе превращенія, такъ что общія закономерности могутъ быть установлены лишь для опредѣленнаго момента теченія реакціи. Въ такой моментъ рѣчь можетъ идти только о безконечно маломъ количествѣ превращающагося вещества и соотвѣтственно о ничтожно



маломъ времени; такія безконечно-малыя величины въ математикѣ называются дифференціалами (математическій знакъ  $d$ ), а ихъ отношеніе—производной дифференціаловъ. Скорость реакціи выражается въ видѣ производной превратившагося вещества  $x$  по времени  $t$ :

$$\frac{dx}{dt}$$

Остановимся сперва только на однородныхъ системахъ и рассмотримъ реакцію типа



Наблюдаемая скорость реакціи равна разности обѣихъ скоростей, съ которыми превращеніе идетъ слѣва направо и наоборотъ. Пусть начальныя концентрации на лѣвой сторонѣ будутъ  $a$  и  $a_1$ , на правой сторонѣ  $b$  и  $b_1$ , во время  $t$  превратилось количество  $x$  отъ  $A$  и  $A_1$ ; на основаніи закона дѣйствія массъ (стр. 73) скорость слѣва направо будетъ:

$$v = K(a - x)(a_1 - x),$$

а обратной реакціи

$$v_1 = K_1(b + x)(b_1 + x).$$

Тогда настоящая скорость реакціи равна разности этихъ двухъ уравненій, т. е.

$$\frac{dx}{dt} = K(a - x)(a_1 - x) - K_1(b + x)(b_1 + x).$$

Эти отношенія весьма сильно упрощаются при разсмотрѣніи реакцій, въ которыхъ равновѣсіе сдвинуто въ одну сторону на столько, что практически можно принять, что реакція протекаетъ до конца. Тогда вычитаемый членъ будетъ равенъ нулю, т. е. въ вышеприведенномъ уравненіи остается только первая часть правой стороны.

Самымъ простымъ случаемъ химической реакціи является тотъ, когда измѣняется только одно вещество; это—такъ называемыя мономолекулярныя реакціи. Для нихъ мы имѣемъ:

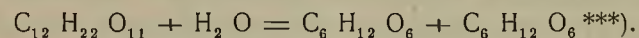
$$\frac{dx}{dt} = K(a - x).$$

Это уравненіе нельзя испытать экспериментально въ такомъ видѣ, такъ какъ  $dx$  и  $dt$  выражаютъ, строго говоря, безконечно малыя величины. Но такія дифференціальныя уравненія могутъ быть преобразованы при помощи высшей математики, именно такъ называемаго интегральнаго счисленія, такъ что эти безконечно малыя величины исчезаютъ; для разсматриваемаго случая \*) получается выраженіе:

$$\frac{1}{t} \log. \text{nat} \frac{a}{a - x} = \text{const.}$$

Это выраженіе можетъ быть провѣрено экспериментально, такъ какъ оно содержитъ опредѣлимыя величины  $x$ ,  $a$ , и  $t$ ; между ними существуетъ указанная зависимость, при которой для соответствующихъ величинъ въ вышеприведенномъ выраженіи получается одна и та же константа. Для вычисленія можно произвести упрощеніе путемъ замѣны натуральныхъ логариѣмовъ логариѣмами Бригга, такъ какъ мы имѣемъ дѣло съ испытаніемъ лишь постоянства выведенной формулы, а логариѣмы Бригга при умноженіи на одну и ту же величину, именно на 0.4343, даютъ натуральные логариѣмы \*\*).

Справедливость приведеннаго уравненія впервые доказана въ 1850 году Вильгельми, т. е. ранѣе строгаго обоснованія закона дѣйствія массъ, именно при количественномъ изслѣдованіи инверсии тростниковаго сахара, или его распада на два изомерныхъ сахара, декстроглюкозу и декстрофруктозу:



\*) Математика для даннаго и аналогичныхъ превращеній требуетъ, чтобы при  $t=0$  и  $x=0$ ; это предположеніе въ дѣйствительности справедливо для указанныхъ случаевъ, т. к. при началѣ реакціи еще не наступило никакого превращенія.

\*\*) Законъ теченія мономолекулярныхъ реакцій, или т. наз. логарифмическій законъ, можетъ быть выраженъ такъ: логарифмъ отношенія начальной концентрации превращаемаго вещества къ наблюдаемой чрезъ нѣкоторое время пропорціоналенъ протекшему отъ начала реакціи времени. При этомъ та или другая величина основанія логарифмовъ не имѣетъ значенія. Примѣч. редактора.

\*\*\*). Настоящее уравненіе превращенія, повидимому, является болѣе сложнымъ, что, однако-же, несущественно въ разсматриваемомъ случаѣ. Мейеръ, Zeitschr. f. phys. Chem. 62 (1908) 59.

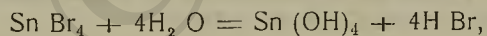


Противъ этой реакціи, какъ мономолекулярнаго процесса, можно возразить, что въ ней измѣняется не одно вещество, а два (тростниковый сахаръ и вода). Но такъ какъ эта реакція протекаетъ въ растворѣ сахара, гдѣ вода въ качествѣ растворителя всегда присутствуетъ въ большомъ избыткѣ, то, по сравненію съ большимъ количествомъ растворителя, незначительнымъ количествомъ вошедшей въ реакцію воды можно пренебречь и принять во вниманіе лишь измѣненіе концентраціи сахара. Въ слѣдующей таблицѣ, относящейся къ раствору сахара первоначальной концентраціи 65.45,  $t$  выражаетъ время превращенія въ минутахъ,  $x$ —превращенныя количества вещества,  $K$ —константы.

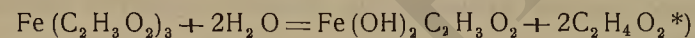
$t$	$x$	$K$
15	3.00	$1.33 \cdot 10^{-3}$
30	5.75	$1.34 \cdot 10^{-3}$
45	8.50	$1.33 \cdot 10^{-3}$
60	11.00	$1.34 \cdot 10^{-3}$
75	13.50	$1.36 \cdot 10^{-3}$
90	16.00	$1.35 \cdot 10^{-3}$
105	18.50	$1.37 \cdot 10^{-3}$
120	20.75	$1.37 \cdot 10^{-3}$

Величины рубрики  $K$  показываютъ справедливость нашего уравненія. Подобное же согласіе найдено и для многихъ другихъ реакцій.

Преобладающее количество фактическаго матеріала въ этой области взято изъ процессовъ органической химіи. Реакціи между неорганическими веществами, вообще говоря, мало пригодны для измѣренія скоростей реакцій, такъ какъ превращенія между іонами протекаютъ чрезвычайно быстро. Въ противоположность процессамъ органической химіи, въ неорганической химіи іонныя реакціи встрѣчаются весьма часто; существуетъ только крайне ограниченный циклъ процессовъ, въ которыхъ мы имѣемъ дѣло съ недиссоціированными или слабо диссоціированными веществами. Кромѣ газовыхъ реакцій сюда относятся также реакціи гидролиза, столь важныя для аналитика, какъ, напримѣръ, разложеніе солей олова водою:



или выпаденіе основной уксусножелезной соли при нагрѣваніи раствора средней соли;



Что и для этихъ случаевъ справедливо уравненіе мономолекулярныхъ реакцій, показана для перваго примѣра Р. Лоренцомъ\*\*), а для втораго В. Герцемъ\*\*\*).

Аналогичныя отношенія получаются для бимолекулярныхъ реакцій, т. е. такихъ, въ которыхъ въ химическую реакцію вступаютъ два вещества. Пусть начальныя концентраціи веществъ будутъ  $a$  и  $b$ ,  $x$ —количество вещества, превращенное во время  $t$ ; скорость реакціи пропорціональна произведенію концентрацій, т. е.:

$$\frac{dx}{dt} = K(a - x)(b - x).$$

Послѣ исключенія безконечно малыхъ величинъ путемъ интегрированія, уравненіе принимаетъ слѣдующій видъ:

$$\frac{1}{t(a - b)} \log. \text{nat.} \frac{b(a - x)}{a(b - x)} = \text{const.}$$

Если взяты эквивалентныя количества обоихъ реагирующихъ веществъ, то уравненіе:

$$\frac{dx}{dt} = K(a - x) \cdot (b - x)$$

превратится въ слѣдующее:

$$\frac{dx}{dt} = K(a - x)^2.$$

Послѣ интегрированія получаемъ:

$$\frac{x}{t(a - x)a} = \text{const.}$$

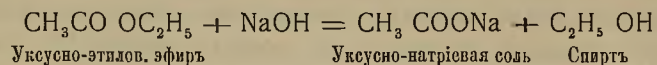
\*) И здѣсь превращеніе, повидимому, болѣе сложное, что, впрочемъ, безразлично для скорости реакціи. Вейнландъ и Гуссманъ, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 66 (1910) 157.

\*\*) Р. Лоренцъ, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 9 (1895) 369.

\*\*\*) В. Герцъ, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 20 (1899) 16.



Самый важный изъ сюда относящихся случаевъ былъ изслѣдованъ сначала Вардеромъ \*), а впослѣдствіи всесторонне разработанъ другими учеными; это—процессъ омыленія сложныхъ эфировъ.



Подробное изученіе этой реакціи подтверждаетъ правильность выведеннаго уравненія, справедливаго также для большого числа другихъ случаевъ.

Принципіальное различіе между уравненіями моно — и бимолекулярныхъ реакцій то, что константы первыхъ не зависятъ отъ выбора единицъ, въ которыхъ выражены концентраціи, между тѣмъ какъ во вторыхъ онѣ измѣняются съ измѣненіемъ единицъ.

Уравненіе мономолекулярной реакціи:

$$\frac{1}{t} \log. \text{nat.} \frac{a}{a-x} = \text{const.}$$

при измѣненіи единицъ концентраціи измѣняется въ  $n$  разъ, т. е.

$$\frac{1}{t} \log. \text{nat.} \frac{na}{na-nx} = \text{const.};$$

при этомъ, по сокращеніи на  $n$ , получается первоначальное уравненіе.

Уравненіе бимолекулярной реакціи.

$$\frac{1}{t(a-b)} \log. \text{nat.} \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = \text{const.}$$

при подобномъ же измѣненіи принимаетъ видъ:

$$\frac{1}{tn(a-b)} \log. \text{nat.} \frac{nbn(a-x)}{nan(b-x)} = \text{const.}$$

мы видимъ, что одно  $n$  въ знаменателѣ не сокращается, такъ что константы получаютъ иное значеніе.

Тримолекулярныя реакціи выражаются уравненіемъ:

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x)(b-x)(c-x).$$

\*) Вардеръ, Ber. d. Chem. Gesel. 14 (1881) 1361.

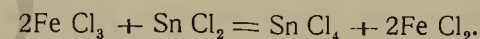
Въ наиболѣ простомъ случаѣ, когда реагирующія вещества присутствуютъ въ эквивалентныхъ количествахъ, это уравненіе измѣняется такъ:

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x)^2.$$

Эта формула по интегрированіи принимаетъ слѣдующее выраженіе:

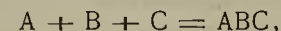
$$\frac{1}{t} \frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2} = \text{const.}$$

Примѣръ такого случая находимъ у Нойза \*) при восстановленіи хлорнаго желѣза хлористымъ оловомъ:

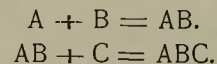


Константы, вычисленныя по данной формулѣ, дѣйствительно, постоянны. По схемѣ тримолекулярной реакціи протекаетъ весьма важная въ аналитической химіи реакція окисленія солей закиси желѣза бертолетовой солью \*\*).

Примѣры бимолекулярныхъ и мономолекулярныхъ процессовъ весьма многочисленны; количество же тримолекулярныхъ реакцій сравнительно невелико. Часто въ тѣхъ случаяхъ, когда можно предполагать наличность тримолекулярной реакціи, оказывается, что теченіе реакціи протекаетъ по формулѣ болѣе низкаго порядка, такъ какъ при вычисленіи уравненія по тримолекулярной реакціи нѣтъ постоянства, имѣющаго мѣсто при примѣненіи реакціи меньшей молекулярности. Отсюда приходимъ къ выводу, что вообще склонность химическихъ реакцій къ сложнымъ процессамъ невелика; тамъ, гдѣ можно ожидать сложной реакціи, явленіе упрощается, такъ какъ реакція протекаетъ постепенно. Такъ, тримолекулярная реакція:



можетъ быть выражена въ видѣ двухъ бимолекулярныхъ процессовъ:



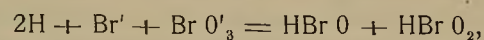
\*) Нойзъ, Zeitschr. f. physik. Chem. 16 (1895) 546.

\*\*) Нойзъ и Вэзонъ, Zeitschr. f. physik. Chem. 22 (1897) 210.



Такой случай подтверждается экспериментально.

Еще рѣже тримолекулярныхъ реакцій встрѣчаются тетрамолекулярныя реакціи. Все же нѣкоторые процессы, напримѣръ, возстановленіе бромноватой кислоты бромистымъ водородомъ



при нѣкоторыхъ условіяхъ протекаетъ по уравненію:

$$\frac{dx}{dt} = K (a - x) (b - x) (c - x) (d - x) *).$$

Болѣе высокія молекулярныя реакціи встрѣчаются еще рѣже.

Это явленіе можно болѣе наглядно представить по теоріи вѣроятности. Для появленія бимолекулярной реакціи необходима встрѣча двухъ молекулъ, что, конечно, происходитъ легко, а потому бимолекулярныя реакціи часто и наблюдаются. Для тримолекулярной реакціи необходима одновременная встрѣча трехъ молекулъ; она происходитъ значительно рѣже, а потому рѣдки и сами тримолекулярныя реакціи. Для реакцій большей молекулярности необходима одновременная встрѣча еще большаго числа молекулъ, что еще менѣе вѣроятно, а потому, повидимому, для сложныхъ процессовъ существуетъ нѣкоторый предѣлъ.

Для всѣхъ разсмотрѣнныхъ нами случаевъ справедливо предположеніе, сдѣланное на стран. 106, что реакціи, въ дѣйствительности, протекаютъ до конца въ одну сторону; для обратимыхъ же реакцій примѣняется болѣе сложная формула, а именно для мономолекулярныхъ реакцій:

$$\frac{dx}{dt} = K (a - x) - K_1 (b + x);$$

а для бимолекулярныхъ реакцій:

$$\frac{dx}{dt} = K (a - x) (a_1 - x) - K_1 (b + x) (b_1 + x)$$

и т. д. Эти уравненія въ интегральной формѣ также были изслѣдованы экспериментально; но эти реакціи не имѣютъ примѣненія въ анализѣ, вслѣдствіе чего мы не будемъ разсматривать этотъ вопросъ подробнѣе.

\*) Джудсонъ и Уокеръ, Journ. Chem. Soc. London 73 (1898) 410.

Какъ видно изъ приведенныхъ уравненій, скорость реакціи зависитъ отъ концентраціи реагирующихъ веществъ и отъ фактора, обозначаемого черезъ  $K$  и представляющаго собою коэффициентъ сродства (см. на стран. 73). Если нужно измѣнить скорость реакціи, то это достигается путемъ измѣненія концентрацій или величины  $K$ . Ясно, что концентраціи могутъ измѣняться только въ извѣстныхъ предѣлахъ, такъ что и измѣненіе скорости реакціи путемъ измѣненія концентрацій является также ограниченнымъ. Гораздо разнообразнѣе измѣненіе скорости отъ величины  $K$ ; укажемъ вкратцѣ на зависимость этого фактора отъ внѣшнихъ условій: растворителя, присутствія постороннихъ веществъ, температуры, свѣта и давленія.

Относительно вліянія растворителя Кохэнъ \*) показалъ, что въ газовыхъ реакціяхъ примѣсь индифферентныхъ газовъ не измѣняетъ скорости реакціи. Напротивъ, въ реакціяхъ жидкихъ системъ растворитель оказываетъ громадное вліяніе. Извѣстно, что твердыя тѣла въ полномъ сухомъ видѣ имѣютъ едва замѣтную скорость реакціи. При взаимодействіи, напримѣръ, вполнѣ безводнаго хлористаго барія и безводной соды превращеніе идетъ столь медленно, что его скорость практически можетъ быть принята равной нулю. При сливаніи же растворовъ хлористаго барія и соды немедленно выпадаетъ углебаріевая соль; скорость реакціи становится почти безконечно большой. Итакъ, посредствомъ растворителя является возможнымъ измѣнять скорость реакціи въ чрезвычайной степени. Это дѣйствіе растворителя объясняется съ одной стороны повышенной подвижностью реагирующихъ частицъ, а съ другой расщепленіемъ молекулъ путемъ растворенія на электрическіе іоны, способные къ реакціямъ.

Весьма интереснымъ является вліяніе, часто оказываемое на скорость реакціи присутствіемъ среди реагирующей системы ничтожныхъ количествъ постороннихъ веществъ. Описанная на стран. 107 инверсія тростниковаго сахара въ чистомъ водномъ растворѣ протекаетъ столь медленно, что ее нельзя даже надлежащимъ образомъ измѣрить; напротивъ того, (см. также на стран. 107) инверсія протекаетъ съ большой скоростью, если растворъ содержитъ немного кислоты. Кислота не

\*) Кохэнъ, Zeitschr. f. physik. Chem. 25 (1898) 383.



принимаетъ участія въ реакціи, такъ какъ по окончаніи инверсіи она остается въ такомъ же количествѣ, въ какомъ въ началѣ была прибавлена. Итакъ, кислота дѣйствуетъ ускоряющимъ образомъ только вслѣдствіе ея присутствія; такое дѣйствіе извѣстно подъ именемъ катализа, ускоряющее вещество называютъ катализаторомъ (или контактнымъ веществомъ).

Примѣры каталитическихъ процессовъ часто наблюдаются во всѣхъ областяхъ химіи. Упомянемъ, напр., о роли мелко раздробленной платины для самозажиганія свѣтильнаго газа, о контактномъ процессѣ для полученія сѣрной кислоты, о примѣненіи перекиси марганца при полученіи кислорода изъ бертолетовой соли, о примѣненіи ртути или окиси мѣди при опредѣленіи азота по способу Кьёлдаля, объ употребленіи хлористаго алюминія при многочисленныхъ органическихъ синтезахъ и т. п. Бываютъ случаи, когда малыя примѣси посторонняго вещества замедляютъ реакціи; тогда говорятъ объ отрицательномъ катализѣ и отрицательныхъ катализаторахъ; однако же ускоренія реакцій встрѣчаются чаще и болѣе извѣстны. Нерѣдко наблюдается, что реакціи, начинаются какъ бы только въ присутствіи катализаторовъ, такъ какъ въ ихъ отсутствіи скорость реакціи практически равна нулю; но, по принципамъ ученія объ энергіи, необходимо допустить, что катализаторы дѣйствуютъ лишь въ тѣхъ процессахъ, которые способны идти сами по себѣ, въ ихъ отсутствіи, хотя бы очень медленно. Величина каталитическаго дѣйствія болѣе или менѣе приближенно пропорціональна концентраціи катализатора. Каталитическое дѣйствіе одного катализатора въ присутствіи другого или увеличивается, или уменьшается, или остается безъ измѣненія. Объясненіе способа дѣйствія катализатора возможно только путемъ особаго изслѣдованія въ каждомъ отдѣльномъ случаѣ \*).

Температура вліяетъ на скорость реакціи въ общемъ одинаково: повышенію температуры отвѣчаетъ увеличеніе скорости реакціи. Опытъ показалъ, что, обыкновенно, при повышеніи температуры на 10°, скорость реакціи увеличивается въ два-три раза. Поэтому, скорость многихъ извѣстныхъ реакцій, изученныхъ при обыкновенной комнатной температурѣ, при низкихъ темпе-

\*) Подробности см. В. Герцъ «Катализъ», Собраніе Аренса, Штутгардтъ, 1906 г.

ратурахъ становится столь незначительной, что какъ будто реакція совершенно не идетъ.

Свѣтъ также оказываетъ вліяніе на скорость реакціи. Извѣстно ускоряющее дѣйствіе, производимое свѣтомъ при разложеніи солей серебра (фотографія). Скорости двухъ противоположныхъ реакцій, обусловливающихъ равновѣсіе, могутъ при дѣйствіи свѣта ускоряться или замедляться различно. Извѣстны реакціи, которыя одними лучами ускоряются, другими замедляются \*).

Вліяніе давленія на скорость реакціи для жидкихъ системъ весьма незначительно, такъ какъ вліяніе давленія на объемы жидкостей является ничтожнымъ. При газовыхъ реакціяхъ давленіе уже приходится принимать во вниманіе. Для молекулярныхъ газовыхъ реакцій типа

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x)$$

при измѣненіи давленія въ  $n$  разъ объ концентраціи также въ  $n$  разъ увеличиваются, такъ что нѣтъ измѣненія скорости реакціи. Для бимолекулярной газовой реакціи типа

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x)^2$$

измѣненія концентрацій при увеличеніи давленія въ  $n$  разъ увеличиваются въ  $n^2$  разъ, такъ что скорость реакціи увеличивается. Также и для болѣе высокихъ молекулярныхъ реакцій увеличеніе давленія влечетъ за собой увеличеніе скорости реакціи, такъ что можно вообще сказать, что при реакціи между  $m$  молекулами скорости относятся какъ  $m-1$ -ья степени давленія.

До сихъ поръ мы разсматривали только такія реакціи, которыя протекаютъ въ однородныхъ системахъ. О скоростяхъ реакцій въ разнородныхъ системахъ вообще можно лишь сказать, что въ нихъ огромное значеніе имѣютъ свойство поверхности и скорость диффузіи.

Если подвергнуть порошокъ металла дѣйствію кислоты, то раствореніе пойдетъ быстро, такъ какъ имѣются много точекъ,

\*) Траутцъ, Zeitschr. f. wissenschaftl. Photographie 4 (1906); Physik. Zeitschr. 7 (1906) 899.



въ которыхъ кислота можетъ начать реагировать. Сплошной кусокъ того же металла съ сравнительно незначительной поверхностью растворяется въ той же самой кислотѣ гораздо медленнѣе, такъ какъ поверхность соприкосновенія металла съ кислотой значительно меньше. Спрингъ \*) показалъ, что скорость растворенія кислотами прозрачнаго известковаго шпата различна даже для кристаллографически различныхъ поверхностей. Скорость реакции въ этихъ случаяхъ будетъ зависѣть не только отъ концентрацій и фактора К, но и отъ данной поверхности, вслѣдствіе чего получается общее уравненіе вида:

$$\frac{dx}{dt} = KO (a - x),$$

гдѣ О выражаетъ вліяніе поверхности. Постоянство можетъ имѣть мѣсто лишь до тѣхъ поръ, пока постоянно О, т. е. поверхность; такимъ образомъ, каждой поверхности соотвѣтствуетъ своя величина константъ; этимъ значеніе константъ реакціи замѣтно понижается \*\*).

На значеніе вліянія диффузіи на скорость реакцій въ однородныхъ системахъ за послѣднее время обратили вниманіе Нернстъ \*) и его ученикъ \*\*) Бруннеръ.

Если мы имѣемъ дѣло съ ионной реакціей между двумя фазами, которая, подобно большинству ионныхъ реакцій, протекаетъ чрезвычайно быстро, то, вслѣдствіе диффузіи реагирующихъ веществъ, скорость реакціи наблюдается у поверхности, такъ какъ только у поверхности, гдѣ оба слоя соприкасаются, можетъ между ними происходить реакція. Для медленно же протекающей химической реакціи наблюдаемая скорость одновременно опредѣляется какъ самой скоростью реакціи превращенія, такъ и скоростью диффузіи. Съ этой точки зрѣнія необходимо разсматривать также и скорости растворенія твердыхъ веществъ въ водѣ.

\*) Спрингъ, Zeitschr. f. physik. Chem. 1 ((1887) 209; 2 (1888) 13.

\*\*) Электрическіе мѣстные токи здѣсь также, повидимому, вліяютъ; но, вслѣдствіе сложности этихъ процессовъ, укажемъ лишь на работы Эриксона, Аурѣна, Палмера, Zeitschr. f. phys. Chem. 39 (1902) 1; 56 (1906) 689.

\*) Нернстъ, Zeitschr. f. physik. Chem. 47 (1904) 52.

\*\*) Бруннеръ, Zeitschr. f. physik. Chem. 47 (1904) 56. См. также статью Ф. Мейера, Zeitschr. f. Electrochem. 15 (1909) 249.

### Заключеніе.

Теоретическая разработка аналитическихъ проблемъ предполагаетъ знакомство со всѣми отдѣлами физической химіи, такъ какъ аналитическая химія примѣняетъ всѣ виды химическихъ процессовъ и всевозможныя химическія манипуляціи. Отсюда понятно, что и эта монографія, при всей намѣренной сокращенности матеріала, все же приняла характеръ учебника физической химіи.

Значеніе физической химіи для анализа заключается, во первыхъ, въ томъ, что такимъ путемъ устанавливаются общія точки зрѣнія и закономерности, объединяющія чрезвычайно обширный матеріалъ аналитическихъ реакцій, а во вторыхъ, въ томъ, что эти общія основы являются новымъ толчкомъ для аналитическихъ экспериментальныхъ исканій.

Общая химія на пути своего развитія безпрестанно черпала факты изъ области химическаго анализа. Теперь, когда физическая химія достигла замѣтной полноты знанія, она сама въ состояніи вернуть химическому анализу даже больше того, что она взяла. Эти обѣ отрасли химіи служатъ прекраснымъ примѣромъ той тѣсной связи, въ какой находятся всѣ отдѣльныя части нашей науки.



## ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ.

Числа обозначают страницы.

- Абегъ—36, 40, 48.  
Авогадро—5, 8, 9, 10, 11, 14, 20.  
Аренсъ—114.  
Аррениусъ—28, 29, 33, 36.  
Аурень—116.  
Бекманъ—23, 67.  
Бертело—99, 103.  
Бертоле—72.  
Бехгольдъ—59, 66.  
Бикъ—91.  
Бильцъ—61, 65, 66.  
Благденъ—21.  
Бодлэндеръ—40.  
Бойль—8, 19, 57, 74.  
Бредигъ—63, 66.  
Бриггъ—107.  
Бруни—82, 83.  
Бруниеръ—83, 116.  
Брувь—67.  
Вальденъ—30.  
Ванъ-Беммелонъ—65.  
Ванъ-дэръ-Ваальсъ—5, 15, 16, 21.  
Вантъ-Гоффъ—16, 18, 20, 21, 27, 31, 67.  
Вардеръ—110.  
Вегшейдеръ—91.  
Вейнландъ—109.  
Вернеръ—44.  
Вильгельми—107.  
Вольфъ—58.  
Воогъ—73.  
Вззонъ—111.  
Гантшъ—104.  
Гарди—65.  
Гарднеръ—36.  
Герцогъ—57.  
Герцъ—79, 101, 109, 114.  
Гельмгольцъ—35.  
Гендриксонъ—101.  
Генри—98, 99, 100.  
Гессъ—53, 54.  
Гитторфъ—32, 33.  
Гладстонъ—52.  
Гликселии—83.  
Гольборнъ—92.  
Гофманъ—10.  
Гремъ—57.  
Гульдбергъ—73, 95.  
Гуссманъ—109.  
Гэй-Люссакъ—5, 7, 8, 9, 10.  
Дальтонъ—5.  
Дамеръ—63.  
Джиббсъ—89.  
Джудсонъ—112.  
Дэй—92.  
Дюма—10.  
Егеръ—97, 98.  
Жордисъ—65.  
Зебальдъ—104.  
Земанъ—35.  
Зигмонди—58, 66.  
Зидентопфъ—58.  
Казарновскій—57.  
Капонниковъ—52.  
Квинке—60.  
Клаузиусъ—28.  
Кольраушъ—32, 33.  
Де-Коше—21.  
Кохенъ—113.  
Кюстеръ—23, 63.  
Ландольгъ—52.  
Лебланъ—52.  
Левъ—101.  
Левисъ—21.  
Леманъ—4.  
Лобри де Брюнь—58.  
Ловеласъ—17.  
Ловень—79, 82.  
Лоренцъ—109.



Лоттермозерь—62, 65, 66.  
 Мариоттъ—5, 7, 8, 74.  
 Мейеръ—107, 116.  
 Мейеръ-Викторъ—10, 14.  
 Морзе—17.  
 Музь—79.  
 Мюллеръ—66.  
 Нернстъ—4, 11, 31, 89, 98, 99, 116.  
 Нойзъ—111.  
 Ольшевскій—6.  
 Оствальдъ—2, 39, 66.  
 Палль—62.  
 Падов—82, 83.  
 Палмеръ—116.  
 Перренъ—65.  
 Пфейфферъ—44.  
 Пфефферъ—18.  
 Рауль—21.  
 Реньо—10.  
 Ричардъ—92.  
 Ротмундъ—85.  
 Рюдорфъ—21.  
 Сакоръ—21.  
 Сведбергъ—63.

Спрингъ—116.  
 Тамманъ—4.  
 Томсонъ—31.  
 Траубе—18.  
 Траутцъ—115.  
 Трэдъ-уэлъ—73.  
 Удеманъ—62.  
 Уокеръ—112.  
 Фарадэй—28, 53.  
 Фелингъ—51.  
 Фишеръ—101.  
 Фрейндлихъ—65, 66.  
 Фрззеръ—17.  
 Форлендеръ—4.  
 Цельсій—5, 6, 7, 19.  
 Шенкъ—4.  
 Шилдъ—86.  
 Шигель—36.  
 Штокъ—67.  
 Шульце—65.  
 Эриксонъ—116.  
 Юнгфлейшъ—99, 103.  
 Яковкинъ 102, 103.  
 Янь—53.

## АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ.

Числа обозначаютъ страницы.

Абсолютный нуль 6.  
 Абсолютная температура 6.  
 Авогадро законъ 8.  
 Агрегатное состояніе газообразное 2, 3, 4.  
 — состояніе жидкое 3.  
 — состояніе твердое 3.  
 Агрегатныхъ состояній измѣненія 2, 3, 4.  
 Активная масса 95.  
 Активности факторъ 27.  
 Активность оптическая 53.  
 Амальгамы 70.  
 Аморфныя вещества 3, 4, 65.  
 Анализ термическій 70.  
 Аннотированныя состоянія 4.  
 Аніонъ 28.  
 Анодъ 28.  
 Аномальная плотность пара 11.  
 Аномальныя реакціи 42.  
 Атомность 35.  
 Атомные вѣса 8, 9.  
 Атомы 9.  
 Бимолекулярная реакція 109, 110.  
 Бинарный электролитъ 30.  
 Бинарные соединенія 26, 30.  
 Бойль-Мариотта законъ 5.  
 Брауновскія молекулярныя движенія 60.  
 Валентность 35.  
 Вантъ-Гоффа законъ 18, 19.  
 Ванъ-дэръ-Ваальса уравненіе 16.  
 Вещества капельно-жидкія 4.  
 Восстановленія 46, 47, 48.  
 Вращеніе оптическое 52.  
 Вращенія магнитнаго способность 53.  
 Газовыя законы 5.  
 Газъ идеальный 14.  
 Газы 2, 3, 4.  
 Генри-законъ 98.  
 Гетерогенная система 71.  
 Гидраты 96.

Гидраты въ растворахъ по правилу распределенія 105.  
 Гидрогель 66.  
 Гидрозоль 66.  
 Гидролиза степень 85.  
 Гидролизъ 44.  
 Гидролитическая диссоціація 44, 85.  
 Гомогенная система 71.  
 Граммъ-молекула 11.  
 Гульдберга и Вооге законъ дѣйствія массъ 73.  
 Гэй-Люссана законъ 5.  
 — объемный законъ 8.  
 Гели 66.  
 Давленіе диффузій 17.  
 — пара 17.  
 — при раствореніи 17.  
 Двойныя молекулы 100.  
 Джиббса правило фазъ 89.  
 Динамика химическая 70.  
 Диссоціаціи продуктъ 76.  
 — степень для газовъ 12.  
 — степень для растворенныхъ веществъ 32.  
 Диссоціація теорія, электролитической 28.  
 — упругость гидратовъ солей 96.  
 Диссоціація газовъ 12.  
 — гидролитическая 44.  
 — растворенныхъ веществъ 28.  
 — постепенная 45.  
 — электролитическая 28.  
 Диффузіи давленіе 17.  
 Диффузія 57.  
 — коллоидовъ 57.  
 Диализаторъ 57.  
 Диализъ 57.  
 Доказательство химическихъ соединеній 70.  
 Диэлектрическая постоянная 31, 60.  
 Жидкіе кристаллы 4.



Жидкости 3, 4.  
 Законъ Авогадро 8.  
 — Бойль-Мариотта 5.  
 — вант-Гоффа 18, 19.  
 — газовъ 5.  
 — Генри 98.  
 — Гульдберга и Вооге 73.  
 — Гэй-Люссака 5, 8.  
 — Дальтона 5.  
 — Кольрауша 33.  
 — логарифмическій 107.  
 — одинаковой теплоты нейтрализа-  
 ции 54, 55.  
 Законъ термонеитральности 54.  
 — Фарадея 28.  
 — химическаго дѣйствія массъ 73.  
 — электронейтральности 34.  
 Законы Гэй-Люссака 5, 8.  
 Значность 35.  
 Золь 66.  
 Идеальный газъ 14.  
 Изосмотическіе растворы 20.  
 Изотоническіе растворы 20.  
 Изотропическое состояніе 4.  
 Изотропія 3.  
 Инверсія 107.  
 Ионизація 49.  
 Ионовъ комплексы 42, 84.  
 — реакціи 37.  
 — свободныхъ цвѣтъ 49.  
 — странствованіе 33.  
 Ионы 28.  
 Капельно-жидкое состояніе 4.  
 Катализаторъ 114.  
 — отрицательный 114.  
 Катализъ 114.  
 — отрицательный 114.  
 Каталитическое дѣйствіе 114.  
 Катіонъ 28.  
 Катодеъ 28.  
 Кинетика химическая 70.  
 Кинетическая теорія газовъ 14.  
 Кипѣнія точки 22, 23.  
 Кипѣнія точки новышеніе 22, 23.  
 Кислоты 38, 39, 40, 45.  
 — двусосновныя 27.  
 — крѣпость 39.  
 — одноосновныя 27.  
 — степень диссоціаціи 39.  
 Коллоидальные растворы 56.  
 Коллоидовъ молекулярный вѣсъ 59.  
 — осажденіе 63.  
 Коллоидъ защитный 63.  
 Коллоиды 57.  
 Кольрауша законъ 33.  
 Комплексные ионы 42, 84.  
 Конденсированная система 93.  
 Константа газовъ 7, 11.

Контактное вещество 114.  
 Контакторъ 114.  
 Коэффициентъ распредѣленія 103, 104.  
 Кривая пограничная 92.  
 Кристаллоиды 57.  
 Кристаллы 4.  
 — жидкіе 4.  
 — смѣшанные 69, 88.  
 Крѣпость 22.  
 Круговая поляризація 52.  
 Крѣпость кислоты 39.  
 — оснований 39.  
 Магнитная вращаемость 53.  
 Мариотта-Бойля законъ 5.  
 Массы активныя 95.  
 Массы химическое дѣйствіе 73.  
 Массъ дѣйствующихъ законъ Гульдберга  
 и Вооге 73.  
 Мембраны 17.  
 — полупроницаемыя 18.  
 Методъ крѣпоскопическій 22.  
 — абзукоскопическій 23.  
 Механика химическая 70.  
 Молекула 8.  
 Молекулярнаго вѣса опредѣленіе для га-  
 зовъ 10.  
 Молекулярнаго вѣса опредѣленіе для ра-  
 створенныхъ веществъ 21.  
 Молекулярнаго вѣса опредѣленіе по пра-  
 вилу распредѣленія 102.  
 Молекулярная теорія 8.  
 Молекулярный вѣсъ 8.  
 — коллоидовъ 59.  
 — ненормальный 12, 26.  
 — для ра-  
 створенныхъ веществъ 26.  
 Моль 11.  
 Мономолекулярная реакція 106.  
 Негомогенная система 71, 72.  
 Нейтрализаціи процессъ 54.  
 — теплота 54.  
 Нернста правило распредѣленія 98.  
 Нуль абсолютный 6.  
 Объемный законъ газовъ 7.  
 Однородныя системы 72.  
 Окисленія 46, 47, 48.  
 Оптическая активность 53.  
 — вращаемость 52.  
 Осадковъ нагрѣваніе 81.  
 — созрѣваніе 66.  
 Осмотическое давленіе 18.  
 Основаній крѣпость 39.  
 Основанія 38, 39, 40, 45.  
 — одноатомныя 27.  
 Отрицательный катализаторъ 114.  
 — катализъ 114.  
 Перехода точка 91, 94.  
 Плавкости диаграмма 69, 93.

Плавленія точка 66, 92.  
 Плотности пара опредѣленіе 10.  
 Плотность пара аномальная 11.  
 Подвижность ионовъ 33.  
 Полимолекулярная реакція 112.  
 Полупроницаемыя перегородки 17, 18.  
 Поляризація круговая 52.  
 Пониженіе концентраціи ионовъ при при-  
 бавленіи электролита съ тѣмъ же іо-  
 номъ 83.  
 Пониженіе точки замерзанія растворовъ 22.  
 Постороннихъ веществъ дѣйствіе 113.  
 Постоянная газовъ 7, 11.  
 Правило Джиббса 89.  
 Предѣльная величина электропроводности 33  
 Преломляемость въ растворахъ 52.  
 — молекулярная 52.  
 Проводимость удѣльная 32, 33.  
 — электрическая 32, 33.  
 Равновѣсіе въ газообразныхъ системахъ 72  
 — однородныхъ системахъ 72  
 — разнородныхъ системахъ 87  
 — растворахъ 77.  
 — несовѣренное 71.  
 — совершенное 71.  
 — химическое 72.  
 Равновѣсіа константа 74.  
 Разложенія упругость 41.  
 Разнородныя системы 72.  
 Разбавленные растворы 20.  
 Распредѣленія коэффициентъ 103, 104.  
 — правило 98.  
 — отношенія 99.  
 Растворенныхъ веществъ степень диссо-  
 ціаціи 32.  
 Растворенныя вещества 17.  
 Растворимости произведеніе 81.  
 Растворимость въ присутствіи электро-  
 лита 82.  
 Растворимость твердыхъ веществъ 77, 98.  
 Растворителя диссоціирующее дѣйствіе 31.  
 Растворовъ теорія 16.  
 Растворы 16.  
 — разбавленные 21.  
 — твердые 67.  
 Расширенія газовъ законъ 7.  
 Расщепленіе гидролитическое 44, 85.  
 Реакціи скорость 73, 105.  
 — влияние давленіе на 115.  
 — влияние постороннихъ  
 веществъ на 113.  
 Реакціи скорость, влияние растворителя  
 на 113.  
 Реакціи скорость, влияние свѣта на 115.  
 — температуры  
 на 114.  
 Реакціи скорость въ однородной системѣ 105

Реакціи скорость въ разнородной системѣ  
 115.  
 Реакція способность газовъ 20.  
 — ионовъ 46.  
 Реакція аномальная 42.  
 — бимолекулярная 109, 110.  
 — мономолекулярная 106.  
 — полимолекулярная 112.  
 Реакція ступеньчатая 111.  
 — тетрамолекулярная 112.  
 — тримолекулярная 110, 111.  
 Свободы 91.  
 Система конденсированная 93.  
 — однородная 71, 72.  
 — разнородная 71, 72.  
 Смѣси 70.  
 Смѣсь эвтектическая 93.  
 Смѣшанные кристаллы 69, 88.  
 Смѣшанный цвѣтъ растворовъ 49.  
 Скорость реакціи 73, 105.  
 Соединеніе бинарное 30.  
 — триарное 30.  
 Соединенія доказательство 70.  
 Созрѣваніе коллоидовъ 66.  
 Солей гвдратовъ, напряженіе диссоціаціи  
 для 96.  
 Соли 26.  
 Состояніе анизотропное 4.  
 — изотропное 4.  
 Спектры поглощенія въ растворахъ 52, 53.  
 Силы 70.  
 Средство электрическое 40.  
 Статика химическая 70.  
 Ступеньчатая диссоціація 45.  
 — реакція 111.  
 Суспензіи 56.  
 Твердые растворы 67.  
 Твердыхъ веществъ растворимость 78, 98.  
 Твердыя тѣла 3.  
 Температура абсолютная 6.  
 Тепловой эффектъ 53.  
 Теорія газовъ кинетическая 14.  
 — растворовъ 16.  
 — электролитической диссоціаціи 28.  
 Термонеитральность 54.  
 Тетрамолекулярная реакція 112.  
 Тиндала эффектъ 59.  
 Точка замерзанія 22, 67.  
 — перехода 91, 94.  
 — плавленія 68, 92.  
 — эвтектическая 93.  
 Тримолекулярная реакція 110, 111.  
 Триварные электролиты 30.  
 Триварныя соединенія 27.  
 Упругости пара уменьшеніе 24.  
 Упругость диссоціаціи 96.  
 — пара 4.  
 — разложенія 41.



Удѣльность растворенія 97.  
Уравненіе ванъ-деръ-Ваальса 16.  
— состоянія газовъ 7.  
— — модифицированное 16  
Фазы 89.  
Фазъ правило Джиббса 89.  
Фарадея законъ 28.  
Химическая динамика 70.  
— кинетика 70.  
— механика 70.  
— статика 70.  
Химическое дѣйствіе массъ 73.  
— — равновѣсія 72.  
— — по правилу рас-  
предѣленія 102.  
Цвѣтъ растворенныхъ веществъ 49.

Цвѣтъ растворовъ 49.  
— свободныхъ іоновъ 49.  
Эбуліоскопическій методъ 23.  
Эвтектическая смѣсь 93.  
— точка 93.  
Эвтектическое средство 40.  
Электроды 28.  
Электролизъ 28.  
Электролитическая диссоціація 28.  
Электролитической диссоціаціи теорія 28.  
Электролиты 28.  
— амфотерные 44.  
Электронейтральность въ растворѣ 34.  
Электронъ 9, 35.  
Эффектъ тепловой 53.  
— Тиндала 59.

