

## ИЗЪ ЛАБОРАТОРИИ С.-ПЕТЕРБУРГСКАГО УНИВЕРСИТЕТА.

### 170. Объ упругости пара растворовъ.

Д. М. К О Н О В А Л О В А.

Le véritable progrès dans les sciences physiques consistera, j'en suis sur, à étudier les mouvements, les effets, sans se préoccuper aucunement de leur origine, sans faire l'hypothèse de la force, qui consiste simplement à prêter à la matière la volonté.

Henry Sainte-Claire-Deville. Sur l'afinité.

## ГЛАВА I.

### Понятія о растворяхъ и планъ изслѣдованія.

Изслѣдованіе растворовъ поставлено на очередь успѣхами современной химіи. Число фактовъ, указывающихъ или разложеніе веществъ, или измѣненіе ихъ химическихъ функцій при образованіи раствора увеличивается съ каждымъ днемъ, такъ что разъясненіе механизма химическихъ превращеній, въ огромномъ большинствѣ случаевъ совершающихся въ жидкой средѣ, тѣсно связано съ разъясненіемъ вопроса о тѣхъ измѣненіяхъ, которыя претерпѣваютъ вещества, образуя растворъ. Лишь въ послѣднее время изученіе этихъ измѣненій принимаетъ систематическій характеръ. Открытіе основнаго закона химіи,—закона опредѣленныхъ пропорцій, имѣвшее такое громадное вліяніе на развитіе химическихъ понятій, весьма печально отразилось на судьбѣ вопроса о растворахъ. Оно на долгое время почти исключило ихъ изъ области химіи, ограничивъ ихъ изслѣдованіе весьма часто лишь побочными, практическими цѣлями. Открытіе явленій диссоціаціи, уничтоживъ

границу между химическими соединениями и растворами, вызвало коренное измѣненіе понятія о растворѣ. Послѣ своихъ открытій С. К. Деви́ль могъ съ полнымъ основаніемъ утверждать, что „опредѣленіе химическаго соединенія должно обнимать и растворы <sup>1)</sup>“.

Эти новыя понятія лишь медленно прокладываютъ себѣ путь. Только немногіе ученые отказавшись вовсе отъ попытки провести границу между химическими соединениями и растворами, характеризуютъ эти послѣдніе, какъ химическія соединенія въ состояніи разложенія. Какъ на образецъ послѣдовательности въ этомъ отношеніи укажу на извѣстное сочиненіе Д. И. Менделѣева, „Основы химіи“. Большинство же допуская образованіе въ растворѣ опредѣленныхъ химическихъ соединеній, какъ частный случай, считаютъ растворы вообще по существу отличными отъ химическихъ соединеній. Болѣе широкаго взгляда придерживается Бетело <sup>2)</sup>, допускающій возможность образованія нѣкотораго количества опредѣленнаго химическаго соединенія въ состояніи диссоціаціи во всякомъ растворѣ. Тѣмъ не менѣе, для объясненія разложенія претерпѣваемаго многими тѣлами отъ дѣйствія растворителя онъ считаетъ нужнымъ установить особую гипотезу. По его мнѣнію, такое разложеніе происходитъ не отъ непосредственнаго вліянія растворителя, а является слѣдствіемъ дезагрегаціи <sup>3)</sup> тѣла при переходѣ въ растворъ, какъ будто бы эта дезагрегація происходила сама собой, а не отъ дѣйствія сродства между растворителемъ и раствореннымъ тѣломъ. Такой взглядъ былъ необходимъ для послѣдовательнаго проведенія его „принципа наибольшей работы“, иначе пришлось бы допустить, что въ этихъ случаяхъ сродство производитъ превращенія съ поглощеніемъ тепла, такъ какъ такого рода разложенія сопровождаются въ большинствѣ случаевъ поглощеніемъ тепла. Этотъ взглядъ, являющійся такимъ образомъ не выводомъ изъ свойствъ растворовъ, а средствомъ проведенія принципа, не можетъ служить исходнымъ пунктомъ сужденій о растворѣ <sup>4)</sup>.

Обращаясь за тѣмъ къ попыткамъ установить границу между химическими соединениями и растворами, мы можемъ отмѣтить два

<sup>1)</sup> Henry Sainte-Claire Deville. Sur la dissociation p. 259.

<sup>2)</sup> Berthelot. Essai de mécanique chimique. T. II, p. 142.

<sup>3)</sup> L. с., p. 202.

<sup>4)</sup> Прочность многихъ соединеній именно въ разбавленныхъ растворахъ прямо противурѣчить этому взгляду.

пути: или ищутъ различія въ наблюдаемыхъ, реальныхъ признакахъ растворовъ и химическихъ соединений, или въ различіи воображаемыхъ силъ, дѣйствующихъ при образованіи тѣхъ и другихъ. Первый пріемъ, по характеру своему вполне научный, приводитъ однако къ отрицательному результату послѣ того, какъ открытіе явленій диссоціаціи сдѣлало несущественнымъ основной признакъ растворовъ, — неопредѣленность состава. Тѣмъ не менѣе эти попытки продолжаются и понынѣ. Первое мѣсто въ этомъ отношеніи принадлежитъ воззрѣнію, явившемуся слѣдствіемъ развитія ученія о диссоціаціи.

Наблюденія С. К. Девиля, Троста, Готерейля, Добра, Изамбера, Видемана и др. надъ упругостью диссоціаціи твердыхъ химическихъ соединений привели, какъ извѣстно къ тому общему правилу, что во всѣхъ случаяхъ, когда опредѣленное химическое соединеніе распадается, выдѣляя газъ (или паръ) упругость этого послѣдняго будетъ постоянна при данной температурѣ, независимо отъ количества разложеннаго вещества <sup>1)</sup>. Это правило пытаются распространить и на случаи распада жидкихъ соединений. Но есть ли къ тому достаточное основаніе? Сопоставляя условія распада твердаго тѣла съ таковыми же для жидкаго, нетрудно видѣть между ними существенное различіе.

Представимъ себѣ какое-нибудь твердое тѣло, положимъ углекислый кальцій, при постоянной температурѣ въ состояніи диссоціаціи. Когда предѣлъ упругости, отвѣчающій температурѣ опыта, достигнутъ, тогда мы имѣемъ случай равновѣсія между углекислымъ газомъ и твердымъ остаткомъ, — случай аналогичный равновѣсію между жидкостью и ея насыщеннымъ паромъ. Въ данномъ случаѣ, твердый остатокъ представляетъ смѣсь углекислаго кальція и окиси кальція, между частицами которыхъ не существуетъ большаго взаимодѣйствія, какъ между ними и стекломъ или фарфоромъ того прибора, въ которомъ производится опытъ. Поэтому естественно, что новая прибавка или извести, или углекислаго кальція не должна нарушить установившагося равновѣсія, подобно тому, какъ количество жидкой воды не вліяетъ на величину упругости ея насыщеннаго пара. Не то при диссоціаціи жидкихъ сое-

<sup>1)</sup> И для диссоціаціи твердыхъ соединений возможны отступленія отъ этого правила, на что указываютъ Науманъ и Краутъ (Gmelin-Kraut's Handbuch der Chemie, Bd. I. S. 389).

динений. Здѣсь первоначально взятое тѣло и одинъ изъ продуктовъ распаденія остаются въ однородной средѣ и между частицами ихъ обоихъ должно происходить непрерывное взаимодѣйствіе, почему и живая сила ихъ будетъ существенно зависѣть отъ относительнаго числа частицъ обоихъ тѣлъ, находящихся въ жидкости. Поэтому, всякій разъ, когда мы, удаляя нѣкоторое количество газа, заставляемъ разлагаться новое количество тѣла АВ, мы тѣмъ самымъ измѣняемъ условія раньше бывшаго равновѣсія, такъ какъ оставшаяся жидкость будетъ заключать меньше частицъ АВ и больше А и потому свойства ея будутъ иныя. Мы вправѣ ожидать поэтому, что въ этомъ случаѣ упругость газа, съ которымъ будетъ въ равновѣсіи эта сложная система частицъ АВ и А, будетъ иная. Этотъ именно результатъ далъ непосредственный опытъ, только ему толкованіе дано было противоположное только что приведенному. Исамберъ <sup>1)</sup>, изслѣдуя упругость хлора, выдѣляемаго двухлористой сѣрой ( $S^2Cl^4$ ), нашелъ, что въ этомъ случаѣ не наблюдается при постоянной температурѣ постоянной упругости хлора, а она постепенно падаетъ по мѣрѣ удаленія хлора. Этотъ результатъ привелъ его къ заключенію, что двухлористая сѣра не есть химическое соединеніе, а есть растворъ хлора въ хлористой сѣрѣ ( $S^2Cl^2$ ) <sup>2)</sup>. Такое непостоянство упругости диссоціи не есть однако особенность дву-хлористой сѣры. Тростъ <sup>3)</sup> въ статьѣ объ соединеніяхъ амміака съ кислотами азотной и уксусной замѣчаетъ, что ихъ упругость диссоціи постоянна ниже температуры плавленія. Въ виду этого, даже при этомъ незначительномъ количествѣ данныхъ относительно упругости диссоціи жидкихъ соединеній, имѣющійся матеріалъ приводитъ къ заключенію, что непостоянство упругости диссоціи нельзя считать признакомъ отсутствія химическаго соединенія, когда одинъ изъ продуктовъ диссоціи и первоначально взятое тѣло остаются въ однородной средѣ. Такое постоянство можно было бы ожидать въ томъ случаѣ, если бы жидкій продуктъ диссоціи представлялъ бы дѣйствительно механическое сопоставленіе частицъ взятаго тѣла и одного изъ продуктовъ диссоціи, но тогда онъ былъ бы неоднороденъ.

<sup>1)</sup> Isambert. Etude du chlorure de soufre. Com. Rend. LXXXVI.

<sup>2)</sup> Troost. Sur des nouvelles combinaisons de l'acide azotique et de l'acide acétique avec l'ammoniaque Com. Rend. 1882, p. 791.

<sup>3)</sup> Cp. Michaelis: Ueber die Chloride und Oxychloride des Schwefels. Ann. der Chem. Pharm. Bd. 170, S. 1.

Въ послѣдующемъ отношеніи мы будемъ видѣть, что когда и растворъ двухъ жидкостей неоднороденъ, упругость пара его независитъ отъ относительныхъ количествъ взятыхъ жидкостей. Нельзя поэтому считать основательными такого рода воззрѣній, какого напр. придерживается Диттъ <sup>1)</sup> относительно растворовъ амміака въ водѣ. Приводя числа для упругости амміачнаго газа, выдѣляемаго его водными растворами, Диттъ замѣчаетъ, что непрерывное уменьшеніе упругости съ уменьшеніемъ содержанія амміака въ растворѣ „исключаетъ всякую идею о химическомъ соединеніи“.

Переходя затѣмъ къ измѣненіямъ тѣлъ, происходящимъ при раствореніи, мы тщетно будемъ искать признаковъ, которые составляли бы отличительную черту этого вида взаимодѣйствія тѣлъ. Если при раствореніи наблюдается или увеличеніе, или уменьшеніе, или, наконецъ, неизмѣнность объема, то тоже извѣстно и относительно химическихъ соединеній. Тоже самое можно сказать и о теплоемкости растворовъ, которая является, то большей, то меньшей суммы теплоемкостей веществъ образующихъ растворъ. Но и здѣсь мы встрѣчаемся съ попытками провести на основаніи этого границу между опредѣленными химическими соединеніями и растворами. Такъ, Мариньякъ <sup>2)</sup>, обсуждая результаты изслѣдованія теплоемкости растворовъ солей, замѣчаетъ, что значительное отклоненіе теплоемкости растворовъ солей отъ средней арифметической теплоемкости веществъ, отдѣльно взятыхъ, можетъ служить указаніемъ присутствія въ растворѣ опредѣленныхъ соединеній между солями и водой, чѣмъ этого рода растворы отличаются отъ раствора, напр., брома, іода, фосфора и сѣры въ сѣрнистомъ углеродѣ, которыхъ теплоемкость близка къ суммѣ теплоемкостей веществъ въ отдѣльномъ состояніи. Надо однако замѣтить, что до изслѣдованій Коппа надъ теплоемкостями соединеній <sup>3)</sup> было распространено мнѣніе, что именно въ химическихъ соединеніяхъ теплоемкость равна суммѣ теплоемкостей составныхъ частей. Въ дѣйствительности, хотя это и часто имѣетъ мѣсто, для твердыхъ соединеній, однако существуютъ и отклоненія.

Къ аналогичному заключенію можно прийти и по отношенію къ тепловому эффекту при образованіи раствора. Какъ при обра-

<sup>1)</sup> Ditte. Exposé de quelques propriétés générales des corps. Encyclop. chim., p. 609.

<sup>2)</sup> Annalen der Chem. Pharm. Supplem. 8, S. 335.

<sup>3)</sup> Annalen der Chem. Pharm. Supplem. bd. III, S. 1 и 289.

зованіи опрѣленныхъ химическихъ с оединеній тепловой эффектъ является алгебраической суммой съ одной стороны теплоты химическаго взаимодействія, а съ другой теплоты, отвѣчающей превращенію элементовъ, которая въ нѣкоторыхъ случаяхъ, напр., въ случаѣ соединеній углерода съ водородомъ, можетъ быть настолько значительной, что знакъ всей суммы становится отрицательнымъ, точно также этотъ случай можетъ имѣть мѣсто и при образованіи раствора.

Персонъ <sup>1)</sup>, сравнивая количество теплоты, поглощаемое при раствореніи твердыхъ тѣлъ въ водѣ съ скрытой теплотой ихъ плавленія, нашелъ, что весьма часто первая величина значительно превышаетъ вторую. Это побудило его установить понятіе объ особомъ факторѣ, вызывающемъ поглощеніе тепла, который онъ опредѣлилъ, какъ разбавленіе (dilution). Такимъ образомъ теплота растворенія твердыхъ тѣлъ по Персону является алгебраической суммой трехъ величинъ: 1) теплоты химическаго взаимодействія между раствореннымъ тѣломъ и растворителемъ (положит. вел.). 2) Скрытая теплота плавленія твердаго тѣла (отриц. вел.) и 3) теплота разбавленія (отр. вел.).

Другіе ученые, изучавшіе тепловой эффектъ при смѣшеніи жидкостей, какъ Фавръ <sup>2)</sup> и Зильберманъ, Бюсси и Бюинье <sup>3)</sup>, должны были принять участіе послѣдняго фактора, т. е. теплоты разбавленія или диффузіи, и въ этомъ классѣ явленій. Бюсси и Бюиньи, резюмируя результаты своихъ наблюденій, замѣчаютъ, что ихъ опыты „даютъ основаніе думать, что актъ растворенія одной жидкости съ другой, самъ по себѣ, независимо отъ всякаго другого обстоятельства, имѣетъ свойство производить холодъ подобно тому, какъ его же даютъ газы, которые, расширяясь, производятъ механическую работу“.

Сравненіе нельзя назвать удачнымъ. Поглощеніе тепла при расширеніи газовъ есть эквивалентъ внѣшней работы, которая при смѣшеніи жидкостей ничтожна, поэтому наблюдаемое поглощеніе тепла есть результатъ работы внутренней, которая, въ свою очередь, въ газахъ, по опытамъ Джауля и Реньо, ничтожна. Эта внутренняя работа должна находиться въ зависимости отъ энергіи

<sup>1)</sup> Ann. de chim. et de phys. 3-me Serie, t. XXXIII, p. 453.

<sup>2)</sup> Comp. Rend., t. L, p. 1150 и p. t. LI, 316.

<sup>3)</sup> Comp. Rend., t. LXIV. p. 330.

сцѣпленія жидкостей, понятіе о которой можетъ дать скрытая теплота ихъ испаренія. Если мы станемъ смѣшивать двѣ жидкости въ различныхъ пропорціяхъ, то теплота диффузіи для каждой изъ нихъ будетъ зависѣть отъ степени ея дезагрегации, т. е., отъ измѣненія объема, происходящаго вслѣдствіе того, что каждая изъ жидкостей должна занять объемъ равный объему раствора, и отъ энергіи сцѣпленія. Поэтому, видъ кривой, которою мы могли бы изобразить количество теплоты, отвѣчающее диффузіи, будетъ существенно зависѣть отъ относительной величины энергіи сцѣпленія взятыхъ жидкостей, поэтому понятно, что и окончательный результатъ, — наблюдаемый тепловой эффектъ, — долженъ также находиться въ зависимости отъ этой величины. При значительной разницѣ въ энергіи сцѣпленія взятыхъ жидкостей, уже заранѣе предвидится возможность такихъ случаевъ, когда тепловой эффектъ при смѣшеніи въ разныхъ пропорціяхъ жидкостей при одной и той же температурѣ будетъ мѣнять свой знакъ, смотря по относительнымъ количествамъ жидкостей.

Такіе случаи извѣстны и въ нихъ дѣйствительно наблюдается, что отрицательный тепловой эффектъ (поглос. тепл.) отвѣчаетъ растворенію жидкости съ большимъ сцѣпленіемъ въ преобладающемъ количествѣ другой жидкости тогда, какъ при обратномъ отношеніи замѣчается выдѣленіе тепла.

Такъ, по наблюденіямъ В. Ф. Алексѣева <sup>1)</sup>, при раствореніи воды въ амиловомъ, бутиловомъ и пропиловомъ спиртахъ происходитъ поглощеніе тепла, а при раствореніи этихъ жидкостей въ водѣ — выдѣленіе тепла. По наблюденіямъ Абашева <sup>2)</sup>, при раствореніи небольшого количества воды въ уксусной кислотѣ происходитъ поглощеніе тепла, а при обратномъ отношеніи выдѣленіе его. По Бертело <sup>3)</sup>, синильная кислота растворяясь въ большомъ избыткѣ воды выдѣляетъ тепло, а при обратномъ отношеніи, какъ это наблюдали Бюсси и Бюиньи <sup>4)</sup>, происходитъ значительное поглощеніе тепла. Тоже наблюдали Бюсси и Бюиньи <sup>5)</sup> для смѣсей

<sup>1)</sup> В. Алексѣевъ. О взаимной растворимости жидкостей. С. Петербургъ, 1879 г. стр. 27.

<sup>2)</sup> Д. Н. Абашевъ. О тепловыхъ явленіяхъ, обнаруживающихся при смѣшеніи жидкостей. Одесса, 1868, стр. 57.

<sup>3)</sup> Essai de mec. chim. p. t. II, p. 156.

<sup>4)</sup> Annales de chim. et. phys. (4), t. III., p. 231.

<sup>5)</sup> Comp. Rend. LXIV. p. 330 et. 411.

спирта и хлороформа. Изъ такого рода наблюдений вовсе нельзя вывести заключенія, что при одной пропорціи происходитъ химическое взаимодѣйствіе, а при другой его нѣтъ.

Мы остановимся теперь на изслѣдованіяхъ, которыя, давъ дѣйствительно интересныя указанія относительно состоянія тѣлъ въ растворахъ, въ тоже время при нѣкоторой неясности выражений могутъ служить поводомъ для проведенія пограничной линіи между растворами и химическими соединеніями. Я имѣю въ виду изслѣдованія надъ упругостью пара растворовъ и температурой ихъ замерзанія, которыя привели въ обоихъ случаяхъ къ аналогичнымъ законамъ.

Если обозначимъ черезъ  $M$ —количество безводной соли въ 100 частяхъ воды, а  $E$  производимое этимъ количествомъ пониженіе температуры замерзанія, то во многихъ случаяхъ по наблюденіямъ Рюдорфа <sup>1)</sup> и де-Кюппе <sup>2)</sup> имѣетъ мѣсто уравненіе:

$$E/M = \text{const.}$$

Въ другихъ же случаяхъ отношеніе  $E/M$  возрастаетъ съ увеличеніемъ  $M$ , но и тогда можно достигнуть постояннаго отношенія, если вмѣсто  $M$ , т. е. содержанія безводной соли, взять содержаніе нѣкотораго гидрата. Составъ этого гидрата опредѣляется условіями:

$$E/N = \text{Const.} \quad 1)$$

$$N = \frac{100 M \left(1 + \frac{18x}{S}\right)}{100 - \frac{Mx \cdot 18}{S}} \quad 2)$$

гдѣ  $N$ —количество искомага гидрата,  $x$ —число частицъ воды, заключающейся въ немъ, и  $S$ —частичный вѣсъ взятой соли.

Взявши найденную въ двухъ опытахъ величину  $E$ , отвѣчающую разнымъ количествамъ безводной соли, мы можемъ изъ уравненія

$$E/N = E'/N'$$

найти  $x$ , если вмѣсто  $N$  поставить величину изъ уравненія (2).

Однако при нѣкоторыхъ соляхъ этотъ приѣмъ даетъ двѣ величины для  $x$ , смотря по величинѣ  $M$  т. е. смотря по содержанію

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. Bd. 114, S. 63; Bd. 116, S. 55.

<sup>2)</sup> Ann. de chim. phys. (4) 23, 25 и 26.

безводной соли. Наконецъ существуютъ случаи, гдѣ по замѣчанію де-Коппэ вовсе нельзя найти опредѣленной величины для  $x$ , или, другими словами,  $x$  непрерывно мѣняется съ измѣненіемъ  $M$ . Къ этому надо присоединить случаи, когда отношеніе  $E/M$  убываетъ съ возрастаніемъ  $M$  и гдѣ, слѣдовательно, вовсе нельзя достигнуть постоянного отношенія вышеупомянутымъ путемъ. Это имѣетъ мѣсто для растворовъ слѣдующихъ тѣлъ въ водѣ: уксусной кислоты, азотнокислаго серебра, азотнокислаго свинца, роданистаго аммонія, азотнокислаго калия, азотнокислаго натрія и азотнокислаго аммонія.

Вышеизложенные результаты часто толковались въ томъ смыслѣ, что тѣ соли, для которыхъ  $E/M$  постоянно, находятся въ растворѣ въ безводномъ состояніи, тогда какъ тѣ, для которыхъ  $E/N$  постоянно находятся въ растворѣ въ видѣ гидратовъ. Такое заключеніе не выдерживаетъ критики. Не говоря о странности понятія о безводности вещества такъ, или иначе соединеннаго съ водой, на основаніи такого взгляда нужно принять, что для случаевъ, гдѣ  $E/M$  убываетъ, особую, т. сказать, "высшую степень безводности. Тѣмъ не менѣе изложенные опыты приводятъ къ весьма интереснымъ общимъ выводамъ, въ особенности если сопоставить результаты ихъ съ тѣми, которые получены при изученіи упругости пара растворовъ твердыхъ веществъ.

Но наблюденіямъ Вюльнера <sup>1)</sup>, или  $S$  представляетъ упругость пара воды, а  $S'$  упругость пара воднаго раствора твердаго вещества при одной и той же температурѣ и  $M$ —количество твердаго вещества, то и здѣсь мы имѣемъ зависимость:

$$\frac{S-S_1}{M} = \text{Const.}$$

Въ тѣхъ же случаяхъ, когда отношеніе  $\frac{S-S_1}{M}$  не постоянно, можно сдѣлать его постояннымъ, вставляя, вмѣсто  $M$ ,  $N$  т. е. количество нѣкотораго гидрата, составъ котораго находится по предъидущему. Однако, для этого рода опытовъ уже меньшее количество солей фигурируетъ въ видѣ гидратовъ. Такъ, судя по измѣненію упругости пара раствора, сѣрнокислый натрій и сѣрнокислая мѣдь находятся въ растворѣ въ безводномъ состояніи. Это обстоятельство вполне понятно. Оба явленія т. е. измѣненіе тем-

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. Bd 103, S. 529 и Bd 105, S. 85.

пературы замерзанія и пониженія упругости пара растворовъ только тогда находились бы въ полномъ согласіи, если бы относились къ однимъ и тѣмъ же температурамъ. Безъ сомнѣнія, если бы можно было опредѣлить съ точностью ходъ измѣненія упругости пара растворовъ при температурѣ ниже нуля, то мы получили бы и для этого явленія ту же зависимость, которая существуетъ для пониженія температуры замерзанія растворовъ, мы пришли бы къ необходимости принять существованіе въ растворѣ тѣхъ же гидратовъ, вліяніе которыхъ сказывается на измѣненіи температуры замерзанія. Измѣренія упругости пара водныхъ растворовъ относятся до температуръ выше нуля, слѣдовательно то несогласіе въ данныхъ относительно состоянія тѣлъ въ растворѣ, которое получается смотря по тому, будемъ ли мы руководствоваться измѣненіемъ температуры замерзанія или измѣненіемъ упругости пара, можно приписать всецѣло разницѣ температуры опытовъ. Оно находится въ полномъ согласіи съ тѣмъ фактомъ, что судя по температурѣ замерзанія, по мѣрѣ ея пониженія весьма часто приходится принимать существованіе гидратовъ съ большимъ количествомъ воды, чѣмъ въблизи нуля. Нѣкоторые изъ этихъ гидратовъ вовсе неизвѣстны въ отдѣльномъ состояніи. Понятно поэтому, что при температурахъ значительно выше  $0^{\circ}$ , въ ходѣ кривой упругости пара раствора не обнаруживается часто и тѣхъ гидратовъ, присутствіе которыхъ сказывается на величинѣ пониженія температуры замерзанія. Такъ, для сѣрнокислой мѣди пониженіе температуры замерзанія ея растворовъ ясно отражаетъ наклонность этого вещества соединяться съ пятью частицами воды. Но, какъ извѣстно, этимъ количествомъ воды вовсе не ограничивается способность сѣрнокислой мѣди соединяться съ водой. Изящные опыты Лекокъ-де-Боабодрана <sup>1)</sup> показали, что даже при обыкновенной температурѣ можно вызвать образованіе кристалловъ сѣрнокислой мѣди съ шестью, даже семью частицами воды, если дѣйствовать на пересыщенные растворы сѣрнокислой мѣди никелевымъ или желѣзнымъ купоросомъ. Эти гидраты однако очень непрочны, вліяніе ихъ не замѣчается на температурѣ замерзанія растворовъ. Но и гидратъ съ пятью частицами воды, вывѣтривающійся уже при обыкновенной температурѣ, съ повышеніемъ ея обнаруживаетъ все возрастающую упругость диссоціаціи. То об-

<sup>1)</sup> Lecoq-de-Boisbaudran Comp. Rend. LXIV, p. 1249.

стоятельство, что присутствіе этого гидрата въ растворѣ не обнаруживается въ измѣненіи упругости пара раствора; обусловливается именно возрастающей непрочностью этого гидрата. При болѣе высокихъ температурахъ степень измѣненія веществъ его образующихъ не выдѣляетъ его изъ числа другихъ возможныхъ гидратовъ.

Такимъ образомъ именно этого рода изслѣдованія представляютъ ясную картину постепенности измѣненій претерпѣваемыхъ тѣлами при образованіи раствора. При низкихъ температурахъ замѣчается наклонность къ образованію гидратовъ съ все-возрастающимъ количествомъ воды. При низкихъ же температурахъ свойства растворовъ ясно отражаютъ наклонность къ преимущественному образованію соединенія опредѣленнаго типа. Съ повышеніемъ температуры различіе въ устойчивости разныхъ формъ все болѣе и болѣе сглаживается и растворъ принимаетъ типическій характеръ неопредѣленнаго соединенія.

Если мы не можемъ отыскать признака, на основаніи котораго можно было бы провести границу между опредѣленными соединеніями и растворами, то другой рядъ фактовъ съ несомнѣнностью указываетъ во многихъ случаяхъ признаки химическаго соединенія при образованіи раствора.

Именно, во многихъ случаяхъ найдено, что, если свойства раствора обнаруживаютъ отклоненіе отъ средняго арифметическаго, то наибольшее отклоненіе отвѣчаетъ или близко къ опредѣленной простой частичной формулѣ. Такого рода наблюденія относятся напр. до измѣненія объема (Менделѣевъ, Бюсси и Бинье), до скорости истеченія изъ капиллярныхъ трубокъ (Грэмъ).

Остается сказать нѣсколько словъ о попыткахъ, въ которыхъ различіе между растворами и химическими соединеніями стараются основать на различіи воображаемыхъ силъ, обусловливающихъ образованіе того и другаго вида взаимодѣйствія. По однимъ воззрѣніямъ растворы образованы силой сдѣпленія, по другимъ они образованы взаимодѣйствіемъ частицъ тогда, какъ химическія соединенія (атомныя) образованы взаимодѣйствіемъ атомовъ.

Если говоря о сдѣпленіи имѣть въ виду характеръ взаимодѣйствія частицъ однороднаго тѣла въ жидкомъ состояніи, состоящій въ возможности взаимодѣйствія между неопредѣленнымъ числомъ частицъ, то противъ перваго опредѣленія ничего возразить нельзя. Но въ большинствѣ случаевъ, говоря о сдѣпленіи, предполагаютъ

особую силу, имѣющую особый источникъ, отличный отъ т. н. силы химическаго сродства. Въ такомъ видѣ взглядъ этотъ представляетъ излишнюю и ничѣмъ не доказанную гипотезу. Мы можемъ различать только энергію кинетическую и энергію потенциальную. Этотъ послѣдній видъ энергіи и расходуется при сжиженіи, результатомъ чего является сдѣяніе жидкихъ частицъ. Какой значительный расходъ потенциальной энергіи соотвѣтствуетъ сжиженію можно видѣть на слѣдующемъ примѣрѣ.

Представимъ себѣ два объема (т. е. 200 гр.) ртутнаго пара при  $360^{\circ}$  и 760 м.м. давленія. Оставляя температуру постоянной, мы можемъ давленіемъ обратить весь ртутный паръ въ жидкость, при этомъ по опытамъ Фавра мы получимъ 15,5 Cal. Изъ этого числа лишь нѣсколько процентовъ приходится на долю внѣшней работы. Съ другой стороны, на основаніи данныхъ кинетической теоріи газовъ мы можемъ вычислить тепловой эквивалентъ всего запаса кинетической энергіи 2 б. (т. е. 200 гр.) ртути. При помощи величины для средней скорости поступательнаго движенія ртутной частицы (или атома) при  $0^{\circ}$  <sup>1)</sup>, мы найдемъ тепловой запасъ энергіи поступательнаго движенія ртутныхъ частицъ (для

200 гр.)  $= \sum \frac{m V_0^2}{2A}$ , гдѣ  $m$ —масса частицы,  $V$ —ея скорость,  $A$  механический эквивалентъ теплоты. Вставивъ соотвѣтствующія величины, получимъ:  $\sum \frac{m V_0^2}{2A} = \frac{200 \cdot 184^2}{9,8 \cdot 2 \cdot 424} = 0,816 \text{ Cal.}$  При  $360^{\circ}$

$$\sum \frac{m V_0^2}{2A} = 0,816 \frac{274 + 360}{274} = 1,9 \text{ } ^2) \text{ Cal.}$$

Мы видимъ, что весь запасъ кинетической энергіи ртутнаго пара составляетъ лишь небольшую долю того количества теплоты, которое получается при сжиженіи ртутнаго пара. Поэтому, если наблюдаемое тепло сжиженія ртути является отчасти результатомъ измѣненія живой силы поступательнаго движенія частицъ, то несравненно большая часть его является насчетъ потенциальной энергіи ртутнаго атома, которою обуславливается и его химическая дѣятельность. Это отношеніе имѣетъ мѣсто и при сжиженіи дру-

<sup>1)</sup> См. О. Е. Mayer. Die kinetische Theorie der Gase; S. 46.

<sup>2)</sup> Величина эта лишь приблизительная; потому что при  $360^{\circ}$  и 760 м.м. давленія ртутный паръ долженъ представлять уже значительное отступленіе отъ законовъ Мариотта и Гей-Люссака.

гихъ паровъ, для ртути оно потому имѣетъ большую наглядность, что мы имѣемъ дѣло здѣсь съ одноатомнымъ газомъ, котораго термическія отношенія являются наиболѣе простыми.

Обращаясь затѣмъ къ другому возрѣнію, по которому растворы, подобно т. наз. молекулярнымъ соединеніямъ, образованы взаимодѣйствіемъ частицъ, тогда, какъ атомныя химическія соединенія образованы взаимодѣйствіемъ атомовъ, замѣтимъ, что это возрѣніе постепенно сходится со сцены. Заклучая въ себѣ весьма странное представленіе о возможности какого-либо измѣненія частицы безъ измѣненія образующихъ ее атомовъ, возрѣніе это лишено почвы вслѣдствіе невозможности провести границу между атомными и молекулярными соединеніями. Взглядъ этотъ развился рядами съ возникновеніемъ понятія объ опредѣленной неизмѣнной атомности элементовъ. По мѣрѣ того какъ оказалось неизбѣжнымъ принять атомность измѣнчивой зависящей отъ условій, исчезло и основанное на понятіи объ атомности различіе между молекулярными и атомными соединеніями. Въ настоящее время нѣкоторые представители ученія объ атомности, какъ Вюрцъ <sup>1)</sup>, исходя именно изъ факта измѣнчивости атомности элементовъ, зависимости ея отъ условій, пытаются объяснить образованіе предполагаемыхъ молекулярныхъ соединеній проявленіемъ высшей атомности элементовъ. Это возрѣніе, имѣющее цѣлью главнымъ образомъ поддержать ученіе объ атомности, врядъ ли можетъ имѣть какое нибудь значеніе въ вопросѣ о т. называемыхъ молекулярныхъ соединеніяхъ. Въ большинствѣ случаевъ будетъ представляться дѣломъ чистаго произвола рѣшить, какому изъ элементовъ принадлежитъ роль связующаго звена между двумя сложными частицами т. е. атомность котораго изъ элементовъ будетъ повышена при соединеніи двухъ сложныхъ частицъ. Тѣмъ не менѣе оно характерно какъ уступка въ пользу фактовъ, которые рѣшительнымъ образомъ противорѣчатъ всѣмъ попыткамъ установить границу между атомными и молекулярными соединеніями, а слѣдовательно, и растворами. Въ своихъ крайнихъ представителяхъ растворъ и опредѣленное химическое соединеніе настолько различны, что это различіе не требуетъ и указанія, въ промежуточныхъ же членахъ переходъ настолько постепененъ, что его можно считать вполне непрерывнымъ. Безъ сомнѣнія растворъ кислорода въ водѣ не есть перекись водо-

---

<sup>1)</sup> А. Wurtz La theorie atomique. Livre II.

рода, но не будемъ приписывать различіе обоихъ видовъ взаимодѣйствія различію дѣйствующихъ силъ, потому что такое понятіе предрѣшаетъ вопросъ тогда, какъ его надо изслѣдовать. Нельзя также считать этотъ растворъ простымъ сопоставленіемъ частицъ кислорода и воды; это значило бы игнорировать окисляющія свойства воднаго раствора кислорода, которыя достаточно отличаютъ состояніе этого элемента въ водномъ растворѣ и въ свободномъ состояніи. Въ томъ и другомъ случаѣ, т. е. въ случаѣ перекиси водорода и въ случаѣ раствора кислорода въ водѣ, мы имѣемъ различныя формы проявленія одной и той же энергіи вещества; и изъ этихъ двухъ видовъ взаимодѣйствія, послѣдній т. е. растворъ при обыкновенныхъ температурѣ и давленіи представляетъ болѣе устойчивую форму, въ которую и переходитъ опредѣленное соединеніе.

Мы возвращаемся, слѣдовательно, къ воззрѣнію Бертоллэта, по которому „растворъ есть настоящее химическое соединеніе“ <sup>1)</sup>. Однако совершившійся съ его времени прогрессъ науки не остался въ этомъ отношеніи безплоднымъ. Развитие динамическихъ воззрѣній на природу физическихъ агентовъ, внесло новый элементъ и въ понятіе о растворѣ. Этотъ новый элементъ—движенія, введеніе котораго является весьма важнымъ для пониманія многихъ особенностей растворовъ. Честь первой попытки разсмотрѣть съ этой новой точки зрѣнія явленія растворенія принадлежитъ Доссіусу. Правда, и въ его воззрѣніи мы встрѣчаемся также съ силой сдѣлленія разнородныхъ частицъ, какъ причиной образованія растворовъ,—силой отличной отъ той, которая побуждаетъ вещества къ образованію опредѣленныхъ химическихъ соединеній. Но въ этомъ отношеніи мы останемся вѣрны идеѣ Бертоллэта, по которой „и тѣ, и другія явленія зависятъ отъ одной и той же причины и различаются только по напряженности взаимодѣйствія *сравнительно съ противопоставленнымъ ему сопротивленіемъ*“ <sup>2)</sup>.

Исходя изъ характеристики Клаузіуса агрегатныхъ состояній тѣлъ и пользуясь его представленіемъ о равновѣсіи между жидкостью и ея насыщеннымъ паромъ, Доссіусъ <sup>3)</sup> принимаетъ, что раствореніе происходитъ не только въ силу сдѣлленія разнород-

<sup>1)</sup> Berthollet. Essai de statique chimique. p. 59. ...«la dissolutim est une veritable combinaison».

<sup>2)</sup> l. c., p. 43.

<sup>3)</sup> Vierteljahresschrift der Züricher Naturforschenden Gesellschaft. Bd. XIII.