

ШКАФЪ 42
ЮЛКА II
№ 42

A 192
388

С. АРРЕНИУСЪ.

СОВРЕМЕННАЯ ТЕОРИЯ

СОСТАВА

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХЪ РАСТВОРОВЪ.

(Svante Arrhenius. — La théorie moderne de la constitution des solutions électrolytiques).

ПЕРЕВОДЪ СЪ ФРАНЦУЗСКАГО

Н. С. ДРЕНТЕЛЬНА.

Съ рисунками въ текстѣ.

С.-ПЕТЕРБУРГЪ.

Изданіе К. Л. Риккера.

Невскій проспектъ, 14.

1890.

КЪ РУССКОМУ ИЗДАНИЮ.

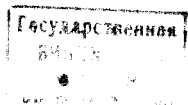
Предлагаемый трудъ, взятый изъ журнала «La Lumière Electrique» (№№ 35—38 за текущій годъ), представляетъ болѣе полное, систематическое изложеніе теоріи растворовъ Вант-Гоффа и Аррениуса, составившей предметъ изящнаго очерка В. Оствальда ¹⁾).

Въ русскомъ изданіи исправлены многіе недосмотры и опечатки французскаго оригинала, отчасти при любезномъ содѣйствіи автора. Таблица распредѣленія основаній между двумя кислотами (стр. 47) измѣнена авторомъ по новымъ даннымъ Оствальда.

Н. Д.

Ноябрь 1889.

Доволено цензурою. С.-Петербургъ, 23 ноября 1889 года.



¹⁾ «О растворахъ», журналъ Рус. Физико-Химическаго Общ. 1889, вып. 1, и отдѣльная брошюра, изданная Педагогическимъ Музеемъ В.-уч. зав., 1889.

СОВРЕМЕННАЯ ТЕОРІЯ

СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХЪ РАСТВОРОВЪ.

I.

Введеніе: первые опыты электролиза.

Въ 1772 г. Paets van Troostwyk нашелъ, что можно разложить воду посредствомъ токовъ, доставляемыхъ большою электрической машиной въ Гарлемѣ, которая еще донинѣ сохраняется, какъ рѣдкость, въ музеѣ Тейлера. Сильныя фізіологическія и механическія дѣйствія, которыя можно было вызывать помощью этого прибора и другихъ подобныхъ машинъ съ треніемъ, отвлекли вниманіе отъ явленія разложенія воды, которое казалось маловажнымъ. По этой причинѣ относятъ открытіе электролиза къ 1801 году, когда Никольсонъ и Карлейль разложили воду помощью вольтова столба, только что построеннаго.

Этотъ столбъ обладалъ совсѣмъ другими свойствами, чѣмъ названная выше электрическая машина. Даваемая имъ искры и его дѣйствіе на человѣческое тѣло были ничтожны сравнительно съ сильными дѣйствіями самой малой машины съ треніемъ; но за то онъ доставлялъ невѣдомыя дотолѣ количества электричества. Благодаря простому устройству, онъ распространился повсюду, и уже въ первомъ десятилѣтіи нашего вѣка съ нимъ были сдѣланы чрезвычайно важныя опыты; помощью этого аппарата Дэви-

извлекъ неизвѣстные до тѣхъ поръ щелочные и щелочноземельные металлы изъ соотвѣствующихъ основаній, а Берцеліусъ разложилъ соляные растворы на ихъ составныя части.

II.

Переносъ іонъ (Daniell, Hittorf).

Первые опыты электролиза производились надъ солями щелочныхъ металловъ; замѣтивъ появленіе кислоты у положительнаго полюса, а основанія — у отрицательнаго, считали возможнымъ заключить, что электрическій токъ разлагаетъ соли на кислоты и основаніе. Невѣрность этого взгляда обнаружилась только тогда, когда было замѣчено измѣненіе концентраціи электролита близъ электродовъ.

Въ 1835 г. Пулье обратилъ вниманіе на уменьшеніе плотности раствора хлорнаго золота у отрицательнаго электрода. Позднѣе, систематическое изслѣдованіе предмета было предпринято Даніелемъ, который изучилъ составъ растворовъ близъ электродовъ и анализировалъ осадки на нихъ до и послѣ прохожденія тока. По его изслѣдованіямъ, при электролизѣ каждой соли выделяется ея металлъ; такъ, хлористый натрій (NaCl) разлагается на натрій и хлоръ, сѣрномѣдная соль (Cu SO_4) — на мѣдь, Cu, и SO_4 . Эти различныя части электролита, разбѣдняющіяся вслѣдствіе прохожденія электрическаго тока, Фарадѣй назвалъ «іонами.» Тотъ, который слѣдуетъ направленію тока (металлъ), есть «положительный іонъ», или «катіонъ», такъ какъ онъ увлекаетъ положительное электричество; другой — «отрицательный», или «аніонъ.»

Дабы дать себѣ отчетъ въ тѣхъ заключеніяхъ, которыя можно сдѣлать изъ результатовъ химическаго анализа растворовъ, подвергнемъ электролизу напр. растворъ сѣрномѣдной соли между двумя мѣдными пластинками. Подъ

вліяніемъ тока часть положительнаго электрода растворяется, а на отрицательномъ осаждается равное количество металла. Это явленіе мы можемъ объяснить себѣ тремя различными способами.

Если токомъ увлекается только мѣдь, а іонъ SO_4 остается на мѣстѣ, то концентрація жидкости останется постоянною, ибо чрезъ каждое сѣченіе электролита будетъ проходить одно и то же количество мѣди. Если, напротивъ, уносится только SO_4 , а Cu остается на мѣстѣ, то SO_4 будетъ растворять мѣдь положительнаго электрода, и такъ какъ металлъ электролита, окружающаго этотъ полюсъ, не былъ увлеченъ, то концентрація раствора у положительнаго полюса будетъ возрастать: каждый отдѣлившійся іонъ SO_4 образуетъ молекулу CuSO_4 . Подобнымъ же образомъ концентрація у отрицательнаго полюса будетъ убывать вслѣдствіе того, что SO_4 уходитъ, а Cu осаждается.

Если же Cu и SO_4 вмѣстѣ участвуютъ въ передвиженіи электричества, такимъ образомъ, что SO_4 проходитъ путь m въ то же самое время, какъ Cu — путь n , то легко видѣть, что въ растворѣ прибавится $\frac{m}{m+n}$ молекулъ CuSO_4 на положительномъ полюсѣ и убавится столько же на отрицательномъ, когда осадится одинъ атомъ Cu.

Химическимъ анализомъ жидкости, окружающей полюсы, можно узнать, которое изъ этихъ объясненій всего точнѣе, какія части соли увлекаются при электролизѣ, равно какъ и отношеніе путей, пробѣгаемыхъ іонами. Даніель заключилъ изъ своихъ наблюденій, что іоны суть: металлъ, заряженный положительно, и остатокъ соли, заряженный отрицательно; но его опыты, произведенные не раціонально, заключаютъ нѣсколько источниковъ ошибокъ.

Гитторфъ первый произвелъ точныя измѣренія; онъ нашелъ, что при электролизѣ растворовъ вода очень мало разлагается, и что оба іона соли перемѣщаются съ

различными скоростями. Эти два факта, бывшие въ полномъ противорѣчій съ идеями того времени, получили чрезвычайно важное значеніе для развитія теоріи электролиза.

III.

Законъ Фарадея.

Слѣдуетъ отмѣтить еще два замѣчательныхъ открытія, относящихся ко времени первыхъ опытовъ: законъ Фарадея и гипотезу Клаузіуса-Вильямсона. Фарадѣй пропускалъ одинъ и тотъ же токъ чрезъ нѣсколько вольтметровъ, помѣщенныхъ послѣдовательно и содержащихъ разные электролиты. Чрезъ каждый проходило одинаковое количество электричества, разлагавшаго растворенныя въ водѣ тѣла.

Фарадѣй нашелъ, что вѣса различныхъ тѣлъ, разъединенныхъ при электролизѣ, пропорціональны ихъ химическимъ эквивалентамъ.

IV.

Гипотеза Клаузіуса-Вильямсона.

Долго полагали, что для отдѣленія іонъ другъ отъ друга и увлеченія ихъ въ противоположныхъ направленіяхъ необходима извѣстная электродвижущая сила (разность потенциаловъ), способная уравновѣситъ силу притяженія обоихъ іонъ.

Болѣе глубокое изученіе вопроса показало, что достаточно самой малой разности потенциаловъ для того, чтобы вызвать передвиженіе іонъ и, вслѣдствіе этого, прохожденіе тока (согласно закону Ома). Для объясненія этого Клаузіусъ допустилъ, что въ электролитахъ часть іонъ не связана никакою притягательною силой, а свободно перемѣщается въ жидкости.

Вильямсонъ ранѣе предложилъ подобную же гипотезу для объясненія строенія обыкновеннаго эфира. Такъ какъ упомянутый взглядъ Клаузіуса встрѣтилъ много возраженій со стороны химиковъ, то его дополнили, говоря, что количество свободныхъ іонъ можетъ быть чрезвычайно мало и вслѣдствіе этого ускользаетъ отъ анализа.

По мнѣнію нѣкоторыхъ электриковъ, свобода іонъ не есть необходимое слѣдствіе гипотезы Клаузіуса-Вильямсона: достаточно, чтобы различные молекулы электролита постоянно обмѣнивались іонами, не освобождая ихъ ни на одно мгновеніе.¹⁾

V.

Теорія растворовъ Вант-Гоффа. Полупроницаемые пленки. Опыты Пфеффера и де-Фриза.

Обширнымъ развитіемъ въ послѣдніе годы теорія электролиза обязана главнымъ образомъ новой теоріи растворовъ Вант-Гоффа и многочисленнымъ опредѣленіямъ проводимости электролитовъ, сдѣланнымъ впервые Кольраушемъ.

Для уясненія этихъ вопросовъ нѣтъ надобности слѣдовать ихъ историческому развитію, а лучше изложить ихъ систематически, исходя изъ теоріи Вант-Гоффа.

Если заключить въ сосудъ одну граммъ-молекулу газа, т. е. число граммовъ, равное молекулярному вѣсу газа, (напр. 2 грамма водорода H_2 , 28 гр. окиси углерода CO), то между давленіемъ P , абсолютной температурою T и объемомъ V газа будетъ существовать отношеніе

$$PV = RT$$

Если V выражено въ куб. сантиметрахъ, а P въ грамахъ на кв. сантиметръ, то постоянная R равна 84700.

¹⁾ Lodge, Rep. Brit. Assoc. 1888.

Это соотношение, называемое уравнением газового состояния, включает законы Бойль-Мариотта, Гэ-Люссака и Авогадро. Вант-Гофф доказалъ, что оно применимо и къ растворамъ.

Чтобы обнаружить существование давления въ растворахъ, пользуются полупроницаемой пленкою, которую получаютъ слѣдующимъ образомъ. Наливаютъ раствора желѣзисто-синеродистаго калия въ пористый сосудъ (подобный тѣмъ, какіе употребляются въ гальваническихъ батареяхъ), предварительно пропитанный растворомъ сѣрномѣдной соли. Въ стѣнкахъ сосуда образуется осадокъ (желѣзисто-синеродистой мѣди), проницаемый для воды, но не пропускающій нѣкоторыя растворенныя вещества, напр. сахаръ, почему и называютъ этотъ осадокъ полупроницаемою пленкою.

Приготовленный такимъ образомъ сосудъ наполняютъ сахарнымъ (напр. 1%) растворомъ, запираютъ въ б помощью манометра М (рис. 1) и погружаютъ въ другой сосудъ, содержащій воду. Поступая такъ, Пфефферъ замѣтилъ, что нѣкоторое количество воды проникаетъ чрезъ полупроницаемую пленку внутрь пористаго сосуда и повышаетъ въ немъ давление, что можно наблюдать на манометрѣ.

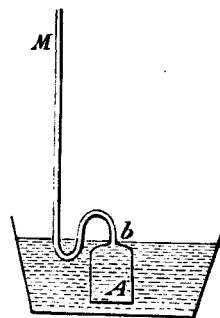


Рис. 1.

Давление, повысившись до нѣкоторой величины, остается постояннымъ. Если влить ртути въ открытую вѣтвь манометрической трубки, то изъ пористаго сосуда выйдетъ нѣсколько воды, пока не возобновится первоначальное давление. (Предполагается, что объемъ манометрической трубки ничтоженъ сравнительно съ объемомъ сосуда). Наблюдаемое повышение давления измѣняется вмѣстѣ съ растворомъ, заключеннымъ въ сосудѣ, и было названо осмотическимъ давлениемъ.

Пфефферъ измѣрилъ его для 1% раствора тростниковаго сахара при 14°C и нашелъ его равнымъ 0,671 атмосферы, т. е. $0,671 \times 1033 = 693$ грам. на кв. сантиметръ. Оно, кромѣ того, пропорціонально абсолютной температурѣ и концентраціи жидкости, что отвѣчаетъ уравненію $PV = RT$, найденному для газовъ. Постоянная R здѣсь равняется 82600, ибо $P = 693$ гр. на кв. см., объемъ V, въ которомъ растворена одна граммъ-молекула ($= 342$ гр тростниковаго сахара), составляетъ 34200 см.³, такъ какъ 100 см.³ содержатъ 1 гр.; $T = 273 + 14 = 287$.

Слѣдовательно,

$$R = \frac{693 \times 34200}{287} = 82600.$$

Разница между обѣими постоянными, 84700 и 82600, такъ мала, самыя же измѣренія настолько трудны, что эту разность можно считать не выходящею за предѣлы погрѣшностей наблюденія. Уравненіе газовъ, слѣдовательно, применимо и къ сахарному раствору, если взять осмотическое давление вмѣсто давления газа.

Непосредственное измѣреніе осмотическихъ давлений очень трудно и произведено точно лишь на растворахъ тростниковаго сахара. Фризь сравнивалъ осмотическія давления нѣсколькихъ органическихъ веществъ (глицерина, маннита, декстрозы, превращеннаго сахара, раффинозы, тростниковаго сахара) съ осмотическими давлениями въ растительныхъ клѣточкахъ и нашелъ, что эквимолекулярные растворы ¹⁾ различныхъ веществъ имѣютъ одинаковое давление при всякихъ температурахъ. Слѣдовательно, предыдущее уравненіе, проверенное для сахарнаго раствора, можетъ быть примѣнено и къ другимъ растворамъ. Фризь

¹⁾ Т. е. растворы, содержащіе въ равныхъ объемахъ такія количества различныхъ веществъ, которыя относятся какъ ихъ молекулярныя вѣса.

Прим. перев.

производитъ свои опыты, погружая въ различные растворы клѣточки нѣкоторыхъ растений (*Tradescantia discolor*, *Begonia manicata*). Когда осмотическое давленіе раствора было больше, чѣмъ содержаго клѣтки, вода выходила изъ нея сквозь полупроницаемую стѣнку протоплазмы, и послѣдняя сокращалась. Этого не происходило, когда осмотическое давленіе наружной жидкости было равно осмотическому давленію содержаго клѣтки или меньше его.

Слѣдовательно, всѣ тѣ наиболѣе концентрированные растворы, которые не производили сокращенія протоплазмы, имѣли одинаковое осмотическое давленіе.

VI.

Аналогія съ газами.

Въ газахъ тоже наблюдается осмотическое давленіе. Помѣстимъ напр. сосудъ изъ палладія, наполненный азотомъ и снабженный манометромъ, подъ колоколъ съ водородомъ. Палладій, нагрѣтый до высокой температуры, обладаетъ свойствомъ пропускать чрезъ себя водородъ, но не другіе газы. Если нагрѣть аппаратъ до нѣкоторой температуры, то водородъ будетъ проникать въ малый сосудъ, пока давленіе его внутри не сравняется съ наружнымъ. Повышеніе давленія, показываемое манометромъ, или осмотическое давленіе азота внутри сосуда, равно давленію этого газа въ отсутствіи водорода.

Такъ какъ осмотическое давленіе раствора слѣдуетъ тому же закону, что и давленіе газа (по отношенію къ объему и температурѣ), то осмотическое давленіе раствора равнаго тѣла равняется теоретическому давленію, которое имѣло бы такое же количество тѣла въ состояніи газа, занимая тотъ же объемъ.

VII.

Давленіе пара растворовъ. Опытъ Рауля.

Къ счастью, мы обладаемъ болѣе удобными способами для измѣренія осмотическихъ давленій. Они основаны на соотношеніяхъ между давленіемъ пара, температурой отвердѣванія и осмотическимъ давленіемъ растворовъ.

Помѣстимъ сосудъ *B* (рис. 2), наполненный жидкостью *F*, подъ колоколъ *A*, изъ котораго извлеченъ воздухъ. Въ *B* погруженъ другой сосудъ *C* съ тою же жидкостью, въ которой растворено немного вещества *K*. Этотъ сосудъ запертъ снизу полупроницаемой стѣнкою, пропускающею *F*, но не позволяющей диффундировать веществу *K*, и оканчивается вверху вертикальною трубкой *r*. Вслѣдствіе осмотическаго давленія вещества *K*, наружная жидкость проникаетъ въ *C*, пока высота столба *h* не покажетъ давленія, равнаго осмотическому давленію раствора *K*. Давленіе пара жидкости *F* одинаково внутри и внѣ трубки *r*; ибо, еслибы оно было больше внѣ трубки, то часть пара

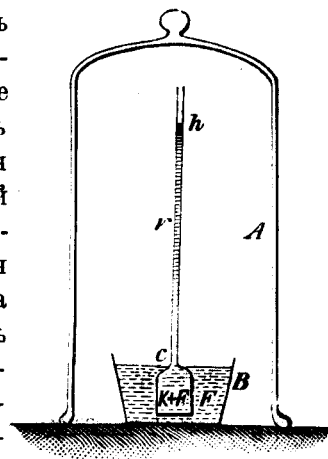


Рис. 2.

сгустилась бы въ жидкость, давленіе жидкаго столба превысило бы осмотическое давленіе раствора въ *C*, часть жидкости вышла бы изъ сосуда и стала бы испаряться, замѣняя собою сгустившуюся часть пара; такимъ образомъ произошло бы вѣчное движеніе, *perpetuum mobile*, что невозможно. Такъ же доказывается, что давленіе пара въ трубкѣ не больше, нежели внѣ ея.

Обозначимъ чрезъ p давленіе пара на поверхности жидкости въ сосудѣ В и p_1 —это давленіе на высотѣ h ; p_1 меньше p на вѣсъ столба пара между обоими уровнями. Положимъ, что 1 граммъ-молекула вещества К растворена въ n граммъ-молекулахъ жидкости F (причемъ n большое число), и пусть s будетъ удѣльный вѣсъ, а М молекулярный вѣсъ жидкости F.

Вѣсъ F въ граммахъ, содержащій 1 граммъ - молекулу К, есть nM и соотвѣтствующій объемъ nM/s . Слѣдовательно, осмотическое давленіе (π) раствора (по формулѣ $\pi V = RT$)

$$\pi = 84700 \frac{T \frac{s}{nM}}{\text{грам. на кв. сант.}} \quad (1).$$

Оно измѣряется давленіемъ столба h ; такъ какъ растворъ очень разведенный, то удѣльный вѣсъ его тотъ-же, что и жидкости F, и мы имѣемъ

$$\pi = hs \quad (2)$$

$$\text{откуда } h = 84700 \frac{T}{nM} \quad (3).$$

Давленіе p равняется p_1 + вѣсъ столба пара съ поперечнымъ сѣченіемъ въ 1 кв. сант. и h сант. высоты, т. е. h куб. сантиметровъ.

Для вычисленія этого вѣса можно принять $\frac{p+p_1}{2} = p$, такъ какъ p и p_1 очень мало различаются; по уравненію $PV = RT$, объемъ V , заключающій 1 граммъ-молекулу при давленіи p , есть

$$V = 84700 \frac{T}{p}; \quad (4)$$

поэтому вѣсъ h куб. сантиметровъ пара (котораго молекулярный вѣсъ М), при давленіи p и температурѣ Т, будетъ

$$g = \frac{hM}{V} = \frac{hpM}{84700T} \quad (5)$$

а такъ какъ

$$P = p_1 + g = p_1 + \frac{hpM}{84700T} \quad (6)$$

то, вставляя h изъ ур. (3), получимъ

$$\frac{p-p_1}{p} = \frac{1}{n} \quad (7)$$

p_1 есть давленіе пара раствора изъ n молекулъ жидкости F и 1 молекулы нелетучаго тѣла К; разность $p-p_1$ называютъ пониженіемъ давленія, а $(p-p_1)/p$ относительнымъ пониженіемъ давленія пара жидкости F, обусловленнымъ присутствіемъ въ растворѣ тѣла К. Мы доказали, такимъ образомъ, что если 1 молекулу вещества растворить въ n молекулахъ жидкости, то произойдетъ относительное пониженіе упругости пара жидкости, равное $1/n$.

Рауль провѣрилъ многочисленными измѣреніями точность этой теоремы. Слѣдующая таблица содержитъ «молекулярныя относительныя пониженія» упругости пара, обусловленные раствореніемъ 1 молекулы вещества въ 100 молекулахъ жидкости:

Растворитель.	М.	$\frac{p-p_1}{p} M$
Вода	18	0,185
Треххлористый фосфоръ	137,5	1,49
Сѣрнистый углеродъ	76	0,80
Хлористый углеродъ	154	1,62
Хлороформъ	119,5	1,30
Амилень	70	0,74
Бензолъ	78	0,83
Иодистый метиль	142	1,49
Бромистый метиль	95	1,18
Эфиръ	74	0,71
Ацетонъ	58	0,59
Метиловый спиртъ	32	0,33

Согласіе опытныхъ результатовъ съ теоретическимъ выводомъ показываетъ, что уравненіе газовъ вполне применимо къ осмотическому давленію растворовъ.

VIII.

Точна затвердѣванія растворовъ. Опыты Рауля и Эйхмана.

Если растворить какое-нибудь тѣло въ жидкости, напр. въ водѣ, то температура затвердѣванія ея понижается—тѣмъ болѣе, чѣмъ концентрированнѣе растворъ. Въ моментъ за-

твердѣванія, выделяющееся твердое тѣло (напр. ледъ) не содержитъ и слѣдовъ раствореннаго вещества.

Представимъ себѣ въ замкнутомъ сосудѣ растворъ тѣла К въ жидкости F при температурѣ затвердѣванія раствора, и пусть часть F₁ жидкости отвердѣла. Давленіе пара надъ F₁ равно давленію его надъ растворомъ, ибо, еслибы оно было меньше, то часть пара раствора перешла-бы къ F₁ и затвердѣла-бы. Она должна-бы была замѣститься новымъ количествомъ пара, идущимъ отъ жидкости; концентрація послѣдней увеличилась-бы, ея температура оказалась-бы выше температуры затвердѣванія, и часть твердаго тѣла F₁ расплавилась и стала-бы диффундировать: мы имѣли-бы *perpetuum mobile*, что невозможно. Точно такъ-же доказывается, что давленіе пара надъ затвердѣвшею частью не можетъ превышать давленія надъ жидкостью въ моментъ затвердѣванія. Слѣдовательно, оба давленія равны.

Вычислимъ теперь температуру затвердѣванія раствора 1 молекулы вещества К въ *n* молекулахъ жидкости F. Пусть FOF (рис. 3) будетъ кривая, представляющая давленіе пара жидкости въ зависимости отъ температуры, причемъ точка O отвѣчаетъ температурѣ затвердѣванія T₀ чистой жидкости, а часть FO кривой показываетъ да-

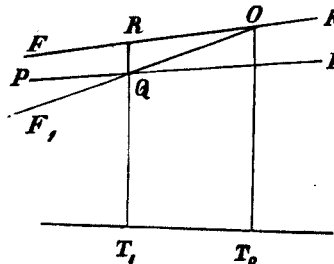


Рис. 3.

вленіе пара жидкости при температурѣ ниже T₀ (въ переохлажденномъ состояніи).

Кромѣ того, пусть F₁O будетъ кривая давленій пара твердаго тѣла F₁, а PQR—соотвѣтствующая кривая для раствора 1 молекулы вещества К въ *n* молекулахъ жидкости F (температура затвердѣванія T₁).

Послѣдняя заключается между FOF и T₁T₀, ибо, по

предыдущему, давленіе пара раствора меньше, чѣмъ растворителя.

PQR пересѣкаетъ F₁O въ точкѣ Q, которая и соотвѣтствуетъ T₁, потому что въ этой точкѣ растворъ и растворитель имѣютъ одинаковое давленіе паровъ

Проведемъ ординату QT₁, которая пересѣчетъ FOF въ R. По предыдущему, относительное пониженіе упругости пара QR/RT₁, произведенное раствореніемъ 1 молекулы К въ *n* молекулахъ F, равно 1/*n*.

Въ механической теоріи теплоты доказывается, что, если *p* теплота плавленія 1 грамма вещества F, котораго молекулярный вѣсъ M, то существуетъ слѣдующая зависимость между точкою затвердѣванія T жидкости F, упругостью ея пара *p* и упругостью пара *p*₁ тѣла F₁:

$$\frac{dp_1}{p_1 dt} - \frac{dp}{p dt} = -\frac{pM}{2T^2} \dots \dots (8).$$

Замѣтивъ, что кривыя давленій пара можно считать въ данномъ случаѣ за прямыя линіи, и положивъ *p* = *p*₁, что справедливо для T₀, какъ и въ непосредственномъ соствѣ съ этой точкой, мы имѣемъ

$$dt = -(T_0 - T_1), \quad dp_1 = QT_1 - OT_0, \quad dp = RT_1 - OT_0, \\ p = OT_0 = RT_1.$$

Тогда уравненіе (8) даетъ

$$\frac{RQ}{RT_1(T_0 - T_1)} = \frac{pM}{2T_0^2} \dots \dots (9)$$

Но, по предыдущему, RQ/RT₁ = 1/*n*, откуда

$$T_0 - T_1 = \frac{1}{n} \frac{2T_0^2}{pM}$$

Таково пониженіе точки затвердѣванія, производимое раствореніемъ 1 граммъ-молекулы К въ *n* граммъ-молекулахъ (= *n* M грам.) F. Пониженіе обратно пропорціонально массѣ растворителя и увеличивается въ M разъ, если взять лишь *n* грам. жидкости вмѣсто *n*M гр.

Слѣдовательно, пониженіе точки замерзанія, произво-

димое раствореніемъ 1 граммъ-молекулы въ n граммахъ растворителя,

$$T_0 - T_1 = \frac{1}{n} \frac{2T_0^2}{\rho}, \dots \dots (10)$$

гдѣ ρ теплота плавленія (въ калоріяхъ) 1 грамма жидкости. Законъ обыкновенно выражаютъ именно въ этой формѣ.

Слѣдующая таблица содержитъ результаты измѣреній Рауля и Эйкмана надъ пониженіемъ точки затвердѣванія, вслѣдствіе растворенія 1 граммъ-молекулы вещества въ 1000 грам. жидкости.

Растворитель.	Температура затвердѣванія. T.	Теплота плавленія. ρ .	$t = \frac{1}{1000}$	$\frac{2T_0^2}{\rho}$ Наблюден- ное пони- женіе.
Вода.	273	79	1,89	1,90
Уксусная кислота .	273+16,7	43,2	3,88	3,86
Муравьиная > .	273+ 8,5	55,6	2,84	2,77
Бензолъ	273+ 4,9	29,1	5,3	5,0
Нитробензолъ . . .	273+ 5,3	22,3	6,95	7,07
Фенолъ	273+38,5	25	7,7	7,4
Нафталинъ	273+79,6	35,5	6,94	6,9
Паратолуидинъ. . .	273+39,1	39,3	4,9	5,1
Лауриновая кислота	273+43,4	43,7	4,52	4,4
Пальмитиновая >	273+59,9	50	4,43	4,4

Согласіе чиселъ очень хорошо. Съ тѣхъ поръ, какъ вниманіе химиковъ было обращено на этотъ столь простой способъ опредѣленія молекулярнаго вѣса тѣла, число подобныхъ наблюденій возрастаетъ съ каждымъ днемъ, и обширныя работы Рауля въ этой области намѣтили путь, котораго надо держаться.

Прямые и косвенныя измѣренія осмотическихъ давленій, опредѣленія точекъ затвердѣванія и упругости пара растворовъ подтверждаютъ вѣрность выводовъ, основанныхъ на примѣненіи уравненія газовъ къ разведеннымъ растворамъ. Въ справедливости гипотезы не можетъ никакого

сомнѣнія, такъ какъ она даже была провѣрена гораздо большее число разъ на жидкостяхъ, чѣмъ на газахъ.

Замѣтимъ, кромѣ того, что Планкъ былъ приведенъ къ той же гипотезѣ термодинамическими уравненіями; но такъ какъ выводы его менѣе просты, то мы ограничимся отсылкою интересующихся этими вопросами къ его работамъ. Duhem, Gouy и Chaperon также подвергли этотъ вопросъ математической разработкѣ, но ихъ результаты не были еще предметомъ опытныхъ изслѣдованій.

IX.

Намущіяся исключенія изъ закона Вант-Гоффа.

Въ самомъ началѣ развитія идей Вант-Гоффа было замѣчено, что обширный и очень важный классъ веществъ, именно соли въ водныхъ растворахъ, представляютъ исключеніе изъ закона. Всѣ остальные растворы удовлетворяли уравненію равновѣсія

$$PV = RT,$$

гдѣ $R = 84700$ въ системѣ C. G. S., между тѣмъ какъ для соляныхъ растворовъ R оказывалось больше.

Хлористый натрій напр., растворенный въ водѣ, имѣетъ осмотическое давленіе въ 1,79 раза большее того, какое соотвѣтствуетъ его молекулярному вѣсу. Относительное пониженіе давленія пара, производимое раствореніемъ 1 граммъ-молекулы NaCl (= 58,5 гр.) въ 100 граммъ-молекулахъ воды (= 1800 гр.), не равно 0,01, а (по Тамману) 0,018, и точка замерзанія нормальнаго раствора (5,85%) этого тѣла лежитъ при — 3°33 вмѣсто теоретическаго числа — 1°89. Подобныя же отклоненія замѣчаются и для большинства солей, кислотъ и оснований.

Представлялось два способа толкованія этихъ исклю-

чений изъ общаго закона. Вант-Гоффъ выбралъ простѣйшій, принявъ для названныхъ растворовъ

$$PV = iRT,$$

гдѣ i — число большее 1, а $R = 84700$. Для хлористаго натрія мы имѣли бы $i = 1,8$, и число это измѣнялось бы для другихъ солей, достигая 4 для желѣзисто-ціанистаго калия. Нельзя сказать, чтобы такой приемъ былъ особенно въ пользу теоріи Вант-Гоффа.

X.

Объясненіе аномалій диссоціацій.

Можно дать себѣ отчетъ въ этихъ исключеніяхъ инымъ способомъ.

Многіе газы, какъ напр. амміачныя соединенія, пятихлористый фосфоръ, хлоръ, бромъ и іодъ при высокихъ температурахъ, точно также не слѣдуютъ закону

$$PV = RT.$$

Можно включить ихъ въ общій законъ, положивъ

$$PV = iRT,$$

гдѣ $i = 2$ напр. для хлористаго аммонія; но предпочтительнѣе объяснять эту аномалію диссоціаціей молекулъ, что возможно во всѣхъ случаяхъ.

Напримѣръ, газообразный хлористый аммоній NH_4Cl разлагается на амміакъ NH_3 и хлористый водородъ HCl . Каждый изъ этихъ газовъ производитъ въ смѣси давленіе

$$P_1 = \frac{RT}{V_1}$$

которое опредѣляется изъ общаго уравненія. Общее давленіе P равно ихъ суммѣ, т. е.

$$P = 2P_1 = \frac{2RT}{V_1}$$

для хлористаго аммонія.

Точно такъ же можно объяснить отклоненіе, представляемое соляными растворами; предположивъ растворенную соль частью или вполне диссоціированною, — но не безъ затрудненій. Если растворить въ водѣ двойную соль, какъ квасцы $K_2 Al_2(SO_4)_4$, то она частью разложится — на $K_2 SO_4$ и $Al_2(SO_4)_3$. Эти составныя части обладаютъ разными скоростями диффузіи и могутъ быть такимъ образомъ раздѣлены. Если напр. влить растворъ квасцовъ въ сосудъ, котораго дно состоитъ изъ листа пергамента или изъ животной перепонки, и погрузить этотъ сосудъ въ воду, то $K_2 SO_4$ будетъ диффундировать быстрѣе, нежели $Al_2(SO_4)_3$, и можетъ быть отдѣлена. Подобнымъ же образомъ всегда удавалось собрать различные продукты диссоціаціи названныхъ выше газовъ (NH_4Cl , PCl_5 и пр.).

Напротивъ, не удалось еще, даже помощью самыхъ чувствительныхъ приемовъ наблюденія, собрать замѣтное количество продуктовъ диссоціаціи, подобной диссоціаціи хлористаго натрія въ водномъ растворѣ ($i = 1,8$). Кажется невозможнымъ предположить диссоціацію такого же рода, какъ квасцовъ, и, вѣроятно, по этой причинѣ Вант-Гоффъ предпочелъ разсматривать случай соляныхъ растворовъ, какъ исключенія.

XI.

Исслѣдованія Кольрауша надъ проводимостью электролитовъ. Молекулярная проводимость.

Рѣшеніе этого труднаго вопроса пришло изъ другой области, изъ теоріи электролиза. Кольраушъ, предпринявшій впервые обширныя и точныя изслѣдованія надъ проводимостью электролитовъ, нашелъ, что при слабыхъ концентраціяхъ проводимость измѣняется почти пропорціонально количеству растворенной соли; другими словами, молекулярная проводимость, т. е. проводимость жидкаго

столба 1 кв. мм. поперечнаго сѣченія и 1 метра длины, раздѣленная на количество содержащейся въ немъ соли, приблизительно постоянна, когда электролитъ очень разведенъ.

Позднѣйшія изслѣдованія Ленца, Бути (Bouty) и Аррениуса показали, что этотъ законъ точенъ лишь для растворовъ, гораздо болѣе разведенныхъ, чѣмъ у Кольрауша; но результаты, къ которымъ онъ пришелъ, особенно на основаніи теоретическихъ соображеній, подтвердились. Тогда Кольраушъ предпринялъ изслѣдованіе растворовъ еще болѣе разведенныхъ и получилъ новыя доказательства вѣрности своего закона. Чтобы яснѣе выставить его на видъ, мы приводимъ здѣсь нѣкоторые результаты по отношенію къ хлористому калию, сернокалиевой соли и хлористому барію.

Количество соли ¹⁾	KCl.		$\frac{1}{2}$ K ₂ SO ₄ .		$\frac{1}{2}$ BaCl ₂ .	
	Уд.проводим. мость $\times 10^8$.	Мол.проводим. $\times 10^8$.	Уд.проводим. мость $\times 10^8$.	Мол.проводим. $\times 10^8$.	Уд.проводим. мость $\times 10^8$.	Мол.проводим. $\times 10^8$.
1.	919	919	672	672	658	658
0,1	104,7	1047	89,7	897	86,1	861
0,01	11,47	1147	10,98	1098	10,06	1006
0,001	1,193	1193	1,197	1197	1,092	1092
0,0001	0,1209	1209	0,1249	1249	0,1126	1126
0,00002	0,02434	1217	0,02532	1266	0,02288	1144
0,00001	0,01216	1216	0,01275	1275	0,01142	1142

Молекулярная проводимость, которая дается отношеніемъ удѣльной проводимости къ количеству соли, явно приближается къ нѣкоторому высшему предѣлу ²⁾, когда жидкость достаточно разведена.

¹⁾ Это количество выражено въ граммъ-эквивалентахъ на литръ. Количеству 1 отвѣчаетъ 1 граммъ-эквивалентъ, растворенный въ 1 литрѣ (т. е. 74,5 гр. KCl, 87 гр. K₂SO₄ и 104 гр. BaCl₂).

²⁾ Мы просто называемъ «предѣломъ» эту величину, имѣющую очень важное значеніе.

Очень простое разсужденіе привело Кольрауша къ допущенію, что удѣльная проводимость раствора пропорціональна содержанію соли. Вода не играетъ, такъ сказать, никакой роли въ переносѣ электричества, ибо въ чистомъ состояніи она едва проводитъ токъ. Слѣдовательно, эта роль свойственна исключительно молекуламъ растворенной соли.

Если онѣ достаточно удалены другъ отъ друга, чтобы между ними не было никакого взаимодѣйствія (очень разведенные растворы), то двѣ молекулы перенесутъ, при прочихъ равныхъ условіяхъ, вдвое болѣе электричества, чѣмъ одна, и, вообще, проводимость будетъ пропорціональна числу молекулъ соли. Это заключеніе подтверждается опытомъ на соляныхъ растворахъ, концентрація которыхъ ниже 0,0001.

ХП.

Основанія теоріи электролитической диссоціаціи. Проводяція и непроводяція молекулы (Arrhenius).

Эту гипотезу можно развить далѣе. Молекулярная проводимость многихъ кислотъ (напр. уксусной кислоты), оснований и нѣкоторыхъ солей (ртути) непостоянна даже въ крайне разведенныхъ растворахъ. Для хорошо проводящихъ солей (KCl, K₂SO₄, BaCl₂) максимальная молекулярная проводимость далеко еще не достигнута, когда концентрація раствора уже достаточно мала (0,01, т. е. 0,1%), чтобы можно было принять взаимодѣйствіе молекулъ вполне отсутствующимъ.

Такъ какъ мы видѣли, что для такихъ растворовъ удѣльная проводимость пропорціональна числу проводящихъ молекулъ, или что молекулярная проводимость постоянна, то намъ остается лишь видоизмѣнить нашу гипотезу, сказавъ, что число проводящихъ молекулъ не пропорціонально

количеству растворенной соли, но что некоторое число молекул, не проводящих электричества при больших концентрациях электролита, становятся проводящими чрез прибавление воды.

Напримѣръ, опредѣленный растворъ хлористаго калия KCl содержитъ извѣстное число проводящихъ и нѣкоторое число непроводящихъ молекулъ; при прибавленіи воды число первыхъ возрастаетъ насчетъ послѣднихъ, и мы доходимъ до предѣла, за которымъ молекулярная проводимость болѣе не увеличивается (концентрація около 0,0001), и число проводящихъ молекулъ не возрастаетъ замѣтнымъ образомъ.

Это можно представить себѣ не иначе, какъ предположивъ, что при такой концентраціи не существуетъ болѣе непроводящихъ молекулъ, которыя превращались-бы въ проводящія чрезъ прибавление воды.

Нѣкоторые газы представляютъ съ этой точки зрѣнія большую аналогію. При обыкновенной температурѣ двуокись азота состоитъ, поскольку можно заключить на основаніи плотности пара, изъ частицъ N_2O_4 и NO_2 . Если заключить нѣкоторое количество газа въ опредѣленномъ объемѣ (при данной температурѣ), то число молекулъ NO_2 и, слѣдовательно, степень диссоціаціи будутъ совершенно опредѣленны. Если увеличивать мало по малу объемъ (что соотвѣтствуетъ уменьшенію концентраціи), то степень диссоціаціи возрастаетъ, такъ какъ нѣкоторыя молекулы N_2O_4 превращаются въ двойное число молекулъ NO_2 , и когда объемъ сдѣлается достаточно большимъ, не будетъ болѣе существовать сколько нибудь замѣтнаго количества молекулъ N_2O_4 ; диссоціацію надо считать законченной, и степень ¹⁾ диссоціаціи равна 1.

Приложимъ это къ электролитамъ. По гипотезѣ Вильямсона-Клаузіуса, проводящія молекулы диссоциированы на

¹⁾ Это выраженіе предложено Лоджемъ (O. Lodge, Brit. Ass. Rep., 1886), взаимѣ термина «коэффициентъ активности», который я употреблялъ прежде.

іоны. Степень диссоціаціи въ нѣкоторыхъ случаяхъ (хорошо проводящія соли) можетъ быть непосредственно вычислена. Когда напр. хлористый калий совершенно диссоциированъ (крайнее разведеніе раствора), молекулярная проводимость его равна 1217 (предѣлъ); при концентраціи въ 0,01 эта проводимость = 1147, и степень диссоціаціи составляетъ тогда $\frac{1147}{1217} = 0,94$. Далѣе мы увидимъ, какъ вычисляется степень диссоціаціи и максимальная молекулярная проводимость такихъ веществъ (напр. уксусной кислоты), которыя всегда содержатъ замѣтное количество не-диссоциированныхъ молекулъ, даже при самой большой степени разведенія. Такъ или иначе, всегда можно вычислить степень диссоціаціи электролита.

XIII.

Изотомическій коэффициентъ электролита. Вычисленіе этой величины (Arrhenius).

Разсмотримъ электролитъ состава J_aK_b . Каждая молекула его разлагается вслѣдствіе электролитической диссоціаціи на $a + b$ іонъ, на a іонъ J и b іонъ K. Такъ напр., для KCl, KNO_3 и пр. мы имѣемъ $a = b = 1$, іоны суть K и Cl, K и NO_3 ; для K_2SO_4 и $BaCl_2$ $a + b = 3$, іоны суть KK и SO_4 , Ba и Cl Cl; для $K_4(CN)_6Fe$ $a + b = 5$, и іоны: KKKK и $Fe(CN)_6$.

Если изъ $m + n$ молекулъ J_aK_b m не диссоциированы, а n диссоциированы, то степень диссоціаціи (α)

$$\alpha = \frac{n}{m + n}$$

Такъ какъ каждый іонъ надо принимать совершенно свободнымъ, то число свободныхъ молекулъ будетъ $m + n(a + b)$. Это число было бы $m + n$, еслибы не было диссоціаціи; вслѣдствіе же диссоціаціи оно возрастаетъ въ отношеніи i къ 1, или

$$i = \frac{m + n(a + b)}{m + n} = 1 + (a + b - 1)\alpha \dots (12)$$

Число i , т. е. количество свободныхъ молекулъ и ионъ, происшедшихъ чрезъ раствореніе одной молекулы въ водѣ, какъ мы видѣли, можетъ быть опредѣлено изъ наблюденій осмотического давленія, упругости пара и точки замерзанія растворовъ. Число это выражаетъ отношеніе наблюдаемаго осмотического давленія къ вычисленному въ томъ предположеніи, что ни одна молекула не подверглась электролитической диссоціаціи. Оно равно 1,8 для полу-нормальнаго раствора NaCl; вычисляя его изъ степени диссоціаціи (0,75) и числа ионъ ($a = b = 1$), мы находимъ 1,75. Слѣдовательно, можно опытнымъ путемъ провѣрить слѣдствія изъ теоріи электролитической диссоціаціи, установленной выше. Эта работа была выполнена въ совершенствѣ, и я ее изложу.

Замѣчательно, что исключеніе изъ закона Вант-Гоффа представляютъ лишь нѣкоторые водные растворы. Впрочемъ, водные растворы—единственные растворы, обладающіе замѣтною электролитическою проводимостью; нѣкоторые спиртовые растворы тоже электролиты, но, насколько можно судить на основаніи сдѣланныхъ до сихъ поръ малочисленныхъ наблюденій, степень диссоціаціи ихъ такъ мала, что ускользаетъ отъ измѣренія по способу упругостей пара (единственный способъ, испробованный Раулемъ).

Не всѣ водные растворы электролиты; растворы глицерина, тростниковаго сахара и спирта въ водѣ, не проводящіе тока, слѣдуютъ закону Вант-Гоффа.

XIV.

Точки замерзанія электролитическихъ растворовъ (Raoult, Arrhenius).

Лучше всего гипотеза провѣрена многочисленными опредѣленіями точекъ замерзанія, сдѣланными Раулемъ. Вели-

чины i , вычисленные по этимъ даннымъ для 92 веществъ въ 1% растворахъ, очень хорошо согласуются съ тѣми, которыя выводятся изъ ихъ проводимости, что не оставляетъ никакого сомнѣнія въ вѣрности гипотезы. Вотъ нѣкоторые значенія i , вычисленные и наблюдаемые для нѣсколькихъ типическихъ тѣлъ изъ этихъ 92 растворовъ:

	i на- блюд.	i вы- числен.
Метиловый спиртъ CH_3OH	0,94	1,00
Тростниковый сахаръ $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	1,00	1,00
Гидратъ барія BaO_2H_2	2,69	2,67
Ѣдкое кали KOH	1,91	1,93
Амміакъ NH_3	1,03	1,01
Хлористоводородная кис. HCl	1,98	1,90
Сѣрная кислота H_2SO_4	2,06	2,19
Уксусная $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	1,03	1,01
Хлористый калий KCl	1,82	1,86
Азотнатровая соль NaNO_3	1,82	1,82
Сѣрнокалиевая соль K_2SO_4	2,11	2,33
Хлористый барій BaCl_2	2,63	2,54
Азотносвинцовая соль PbN_2O_6	2,02	2,08
Уксусномѣдная соль $\text{CuC}_4\text{H}_6\text{O}_4$	1,68	1,66
Хлорная ртуть HgCl_2	1,11	1,05

Есть нѣсколько исключеній, гдѣ разница между i на-блюд. и i вычисл. слишкомъ велика, чтобы ее можно было объяснить погрѣшностью наблюденія; это въ особенности относится къ нѣкоторымъ слабымъ кислотамъ и сѣрнымъ солямъ тяжелыхъ металловъ. Эти случаи особенно интересны, потому что наблюдается замѣчательное измѣненіе i съ концентраціей. Степень диссоціаціи (α) вообще возрастаетъ съ разведеніемъ, и то же самое должно быть съ i .

Съ этими веществами былъ сдѣланъ новый рядъ наблюденій, результаты которыхъ подтверждаютъ гипотезу диссоціаціи и измѣненіе пониженія точки замерзанія съ содер-

жаниемъ соли. Привожу здѣсь слѣдующія цифры, относящіяся къ щавелевой кислотѣ и сѣрнокаліевої соли:

Щавелевая кислота $(\text{COOH})_2 = 90$

Число граммъ-молекулъ въ литрѣ.	i наблюд.	i вычисл.
0,069	1,62	1,55
0,131	1,51	1,47
0,247	1,40	1,38

Сѣрнокаліевая соль $\text{K}_2\text{SO}_4 = 174$

Число граммъ-молекулъ въ литрѣ.	i наблюд.	i вычисл.
0,036	2,68	2,45
0,091	2,35	2,33
0,227	2,21	2,18
0,455	2,04	2,06

Согласіе вообще очень хорошо, и значительныя отклоненія наблюдаются лишь по отношенію къ нѣсколькимъ солямъ извести и магнезій.

XV.

Осмотическое давленіе электролитическихъ растворовъ (de Vries).

Де-Фризь въ послѣднее время провѣрилъ теорію рядомъ опредѣленій осмотическихъ давленій, которыя въ большинствѣ случаевъ дали очень согласные результаты.

Вотъ значенія i , найденныя для слѣдующихъ веществ¹⁾:

	i наблюд.	i вычисл.
Яблочная кислота $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$	1,11	1,07
Винная » $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	1,19	1,11
Сѣрномагніевая соль MgSO_4	1,25	1,35
Азотнокаліевая » KNO_3	1,76	1,80

¹⁾ Эти растворы имѣли осмотическое давленіе около 4 атмосферъ.

Азотнатровая соль NaNO_3	1,76	1,73
Хлористый калий KCl	1,80	1,87
Хлористый натрій NaCl	1,72	1,82
Хлористый аммоній NH_4Cl	1,82	1,85
Хлористый литій LiCl	1,92	1,79
Уксуснокаліевая соль $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	1,76	1,81
Щавелевокаліевая соль $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$	2,31	2,32
Сѣрнокаліевая соль K_2SO_4	2,30	2,34
Хлористый кальцій CaCl_2	2,78	2,46
Хлористый магній MgCl_2	2,79	2,46
Хлористый стронцій SrCl_2	2,69	2,46

Согласіе превосходно, какъ и можно было ожидать, во всѣхъ случаяхъ, кромѣ солей извести и магнезій, которыя представляютъ отклоненія около 12%.

XVI.

Давленіе пара электролитическихъ растворовъ (Tammann).

Для опредѣленія i можно также пользоваться пониженіемъ упругости паровъ. Тамманъ произвелъ обширныя измѣренія i на соляныхъ растворахъ при 100°. Давленіе пара чистой воды при этой температурѣ = 760 мм. Раствореніе 1 граммъ-молекулы тѣла, не-электролита, въ 100 граммъ-молекулахъ (= 1800 гр.) воды производитъ, по предыдущему, относительное пониженіе давленія въ $0,01 \times 760$ мм. Такимъ образомъ, пониженіе упругости пара для раствора 1 гр.-молекулы въ 2 литрахъ (= 2000 гр.) воды составляетъ $0,9 \times 7,6 = 6,8$ мм.

Тамманъ провѣрилъ это для непроводящихъ тѣлъ и нашелъ, кромѣ того, что для электролитовъ, какъ слѣдуетъ изъ нашей гипотезы, это пониженіе въ i разъ больше.

Вотъ нѣсколько чиселъ, полученныхъ Тамманомъ, вмѣ-

ствъ съ соотвѣтствующими величинами, найденными изъ проводимости растворовъ:

		i наблюд.	i вычисл.
Хлористый натрій . .	NaCl	1,80	1,75
Хлористый литій . .	LiCl	1,76	1,69
Ѣдкій натръ . . .	NaOH	1,72	1,80
Фосфорная кислота . .	H ₃ PO ₄	0,97	1,15
Молочная . . .	C ₃ H ₆ O ₃	0,97	1,00
Сѣрнокалиевая соль . .	K ₂ SO ₄	2,00	2,02
Хлористый стронцій . .	SrCl ₂	2,45	2,15
Ціанистая ртуть . . .	Hg(CN) ₂	0,94	1,00
Иодистый кадмій . . .	CdJ ₂	1,11	1,28

Опредѣленіе упругости пара не даетъ столь точныхъ результатовъ, какъ предыдущіе методы, въ особенности опредѣленіе точекъ замерзанія. Теорія Вант-Гоффа и наша гипотеза въ точности примѣнимы только къ разведеннымъ растворамъ; при бѣльшихъ концентраціяхъ, какъ и при газахъ, подверженныхъ большимъ давленіямъ, надо принимать во вниманіе нѣкоторые факторы, которыми можно пренебречь, когда дѣло касается растворовъ разведенныхъ.

XVII.

Общіе выводы изъ теоріи растворовъ.

Резюмируя результаты изслѣдованій, описанныхъ выше, мы можемъ считать подтвержденными опытомъ слѣдующія двѣ теоремы:

1) Уравненіе равновѣсія совершенныхъ газовъ примѣнимо къ разведеннымъ растворамъ, если давленіе газа замѣнить осмотическимъ давленіемъ раствора.

2) Въ растворѣ, обладающемъ электролитическою проводимостью, часть молекулъ не разложена, другая электролитически диссоціирована на іоны. Степень диссоціаціи въ

растворѣ можетъ быть опредѣлена изъ его проводимости. Если принять во вниманіе вычисленную такимъ образомъ диссоціацію, то уравненіе газовъ примѣнимо и къ разведеннымъ электролитамъ.

Мы можемъ теперь, основываясь на предшествующихъ разсужденіяхъ, перейти къ опредѣленію главныхъ свойствъ электролитическихъ растворовъ.

XVIII.

Скорость передвиженія іонъ. Определенія Кольрауша и Оствальда.

Представимъ себѣ внутри электролита (напр. раствора 1 граммъ-молекулы KCl въ литрѣ воды) каналъ въ 1 см.² поперечнаго сѣченія, чрезъ который проходитъ электрическій токъ. Проведемъ двѣ плоскости *a* и *b* на разстояніи 1 сантиметра, перпендикулярно къ направленію тока, и предположимъ, что послѣдній достаточно силенъ, чтобы разность потенціаловъ между *a* и *b* равнялась 1 вольту. Если проводимость слоя жидкости между *a* и *b* есть *L*, то по закону Ома

$$I = \frac{E}{R}, \quad I = EL.$$

I—сила тока, *E*—разность потенціаловъ между *a* и *b*, *R*—сопротивленіе слоя жидкости. *I* есть количество электричества, проходящее чрезъ плоскости *a* и *b* въ секунду. Это электричество тѣсно связано съ іонами K и Cl, являющимися вслѣдствіе электролитической диссоціаціи KCl; каждый положительный іонъ заряженъ +1, ¹⁾ каждый отрицательный —1. Количество электричества, протекающее чрезъ каждое сѣченіе *a* и *b* въ секунду, равняется числу іонъ K, про-

¹⁾ Для простоты мы примемъ за единицу то количество электричества, которое связано съ каждымъ іономъ.

ходящихъ чрезъ b въ направленіи ab , и числу іонъ Cl , проходящихъ чрезъ a въ направленіи ba —въ одну секунду. Такъ какъ въ каждомъ элементѣ объема содержится одинаковое число іонъ K и Cl , то въ предположеніи, что всѣ іоны K съ одной стороны и всѣ іоны Cl съ другой имѣютъ одинаковую скорость, число іонъ K , проходящихъ въ секунду чрезъ b , будетъ равно произведенію числа этихъ іонъ въ 1 см.³ на скорость u , которой они обладаютъ, движимые разностью потенциаловъ въ 1 вольтъ на сантиметръ. Такимъ образомъ, количество положительнаго электричества, протекающаго въ секунду чрезъ b въ направленіи ab , равняется cu , гдѣ c обозначаетъ концентрацію іона въ граммъ-молекулахъ на см.³ Точно также количество отрицательнаго электричества, проходящаго чрезъ a въ секунду, въ направленіи ba , равно cv , гдѣ v имѣетъ для іона Cl то-же значеніе, какъ u для іона K .

Проводимость, равняющаяся суммѣ этихъ двухъ количествъ электричества, будетъ

$$L = c(u + v).$$

Пусть теперь n будетъ число граммъ-молекулъ въ 1 см.³ и α —степень диссоціаціи; произведеніе αn дастъ число іонъ въ единицѣ объема. Въ предыдущемъ уравненіи можно написать

$$c = \alpha n,$$

и получится

$$L = \alpha n(u + v) \dots (14)$$

или, такъ какъ молекулярную проводимость λ мы опредѣлили отношеніемъ ¹⁾

$$\lambda = \frac{L}{n},$$

то имѣемъ просто

$$\lambda = \alpha(u + v) \dots (15).$$

¹⁾ Собственно говоря, мы упустили въ слѣдующемъ уравненіи факторъ 10^9 ; но это не имѣетъ значенія, такъ какъ искомая величины относительны.

По предыдущему, мы знаемъ для многихъ солей значенія λ и α ; изъ наблюдений Гитторфа можно вычислить отношенія скоростей u/v обоихъ іонъ; отсюда мы можемъ опредѣлить u и v , т. е. скорость, съ какою перемѣщается каждый іонъ (K или Cl) подъ вліяніемъ опредѣленной разности потенциаловъ. Такъ какъ въ электролитѣ (напр. KCl) одинъ іонъ (Cl) совершенно отдѣленъ отъ другого (K), то скорость его передвиженія подъ вліяніемъ данной силы не должна быть въ зависимости отъ другого іона электролита. Другими словами, если опредѣлить напр. скорость v хлора помощью различныхъ хлористыхъ металловъ, то всѣ измѣренія должны дать одинаковую величину. Это и есть на самомъ дѣлѣ, какъ можно видѣть изъ всѣхъ наблюдений. Для Cl во всѣхъ хлористыхъ металлахъ найдено $v = 62 \cdot 10^{-7}$ при 18° .

Положимъ $\alpha = 1$ въ уравненіи (15), что соотвѣтствуетъ допущенію полной диссоціаціи, имѣющей мѣсто для крайняго разведенія; тогда сумма $u + v$ равна максимальной молекулярной проводимости. Последнюю не всегда можно опредѣлить непосредственно, какъ напр. для уксусной кислоты (которой іоны H и CH_3COO); но мы знаемъ скорость передвиженія (Гитторфъ) H изъ опредѣленій надъ сильными кислотами, напр. HCl , также какъ v для CH_3COO изъ изслѣдованія уксусныхъ солей, напр. CH_3COOK . Сумма этихъ двухъ величинъ даетъ максимальную молекулярную проводимость (предѣлъ) уксусной кислоты. Опредѣленія сопротивленій доставляютъ величины u и v для различныхъ атомовъ или атомныхъ группъ, образующихъ іоны. Слѣдующія числа взяты изъ измѣреній Кольрауша надъ проводимостью различныхъ электролитовъ при 18° ; они выражаютъ скорость ¹⁾, умноженную на 10^9 .

¹⁾ Ее называютъ также молекулярною проводимостью іонъ, такъ какъ сумма скоростей для обоихъ іонъ равна предѣлу молекулярной проводимости.

K	NH ₄	Na	Li	Ag	H	Cl	Br	J	F
590	590	400	330	462	2900	620	605	626	226
NO ₃	ClO ₃	CH ₃ COO	¹ / ₂ Ba	¹ / ₂ Mg	¹ / ₂ Zn	¹ / ₂ Cu	OH	¹ / ₂ SO ₄	
616	530	340	506	450	410	420	1520	660.	

Оствальдъ произвелъ въ послѣднее время многочисленныя опредѣленія скоростей при 25°.

Онъ нашелъ, что скорость передвиженія аніона органической кислоты тѣмъ меньше, чѣмъ больше число содержащихся въ немъ атомовъ. Скорость больше всего для іона CHO₂ муравьиной кислоты, состоящаго изъ четырехъ атомовъ ($55,9 \cdot 10^{-7}$), и наименьшая для іона изъ 28 атомовъ (C₁₄ H₁₀ NO₂) фтал-аниловой кислоты ($29 \cdot 10^{-7}$). Для іонъ изъ 16 атомовъ кислотъ валерьяновой (C₈H₈O₂), амидобензойной (C₇H₅NO₂), нитробензойной (C₇H₄NO₄) и фенилпропионовой (C₉H₈O₂) скорости суть: $35,5 \cdot 10^{-7}$, $35,1 \cdot 10^{-7}$, $34,6 \cdot 10^{-7}$ и $33,2 \cdot 10^{-7}$. Разности въ 12 атомовъ между этими іонами и CHO₂ отвѣчаетъ разность $22 \cdot 10^{-7}$ въ скорости; эта разность меньше, $4,9 \cdot 10^{-7}$, между іонами въ 28 и 16 атомовъ. Такимъ образомъ, когда іоны очень сложны, каждый новый атомъ производитъ лишь очень малое измѣненіе скорости.

XIX.

Вычисленіе проводимости растворовъ. Предѣльная величина молекулярной проводимости есть свойство аддитивное (Kohlrausch).

Для вычисленія проводимости раствора достаточно знать степень диссоціаціи; послѣдняя измѣняется для различныхъ группъ веществъ и особенно для слабыхъ кислотъ и для оснований. Въ нѣкоторыхъ группахъ солей дѣло проще, такъ какъ α въ каждой группѣ почти не зависитъ отъ состава соли. Въ этомъ отношеніи очень обширную естественную группу составляютъ соли одноэквивалентныхъ

металловъ (K, Na, Li, Ag, NH₄ и пр.) и одноосновныхъ кислотъ (HCl, HBr, HI, HCN, HF, HNO₃, HClO₃, CH₃COOH и т. д.). Другую, сосѣднюю, группу образуютъ соли Ca, Sr, Ba съ тѣми же кислотами, куда можно присоединить соли названныхъ выше металловъ съ нѣкоторыми двусновными кислотами (Кольраушъ изслѣдовалъ H₂SO₄ и CO₂). Вотъ значенія α , вычисленные изъ данныхъ Кольрауша для этихъ электролитовъ въ различныхъ концентраціяхъ, при 18°:

Концентрація.	Степень диссоціаціи, α .	
	I группа.	II группа.
0,001	0,98	0,95
0,01	0,94	0,87
0,03	0,90	0,81
0,1	0,84	0,71
0,5	0,73	0,55

Пользуясь величинами α и найденными выше числами u и v , можно весьма приблизительно вычислить проводимость данного раствора.

Напримѣръ, для раствора уксуснокалиевой соли CH₃COOK концентраціи 0,01 мы имѣемъ для K скорость $u = 59 \cdot 10^{-7}$, для CH₃COO скорость $v = 34 \cdot 10^{-7}$, откуда $u + v = 93 \cdot 10^{-7}$; такъ какъ это вещество относится къ I группѣ, то $\alpha = 0,94$, и формула (14) даетъ

$$L = 0,01 \cdot 0,94 \cdot 93 \cdot 10^{-7} = 87 \cdot 10^{-9}$$

— число, найденное Кольраушемъ.

Такъ какъ величина α почти постоянна для одной и той же группы и опредѣленной концентраціи, то αu и αv также постоянны для одной и той же концентраціи, и мы для данной группы имѣемъ

$$\lambda = \alpha u + \alpha v, \dots \dots \dots (16).$$

откуда можно вычислить λ , когда извѣстны αu и αv для каждаго іона. Кольраушъ первый обнаружилъ вѣрность этого соотношенія (для концентраціи около 0,2) и полагалъ возможнымъ считать αu и αv скоростями передвиже-

нія іонъ при этой концентраціи. Но это ведетъ къ большимъ затрудненіямъ, ибо для одного и того же іона, K наприм., получаются разныя скорости, смотря по тому, исходить-ли изъ соли первой или второй группы. Такъ, Кольраушъ далъ для K два числа, $K = 48$ (I группа) и $\frac{1}{2} K_2 = 40$ (II группа). Основанія и слабыя кислоты представляютъ необъяснимыя аномаліи.

Затрудненія исчезаютъ, какъ мы видѣли, если воспользоваться принципомъ диссоціаціи, и мы находимъ, такимъ образомъ, какъ слѣдствіе нашей теоріи, что предѣльная молекулярная проводимость электролита равна суммѣ скоростей передвиженія іонъ. По этой причинѣ говорятъ, что молекулярная проводимость для безконечнаго разведенія есть свойство аддитивное, ибо она можетъ быть выражена суммою соответствующихъ величинъ для обоихъ іонъ.

XX.

Аддитивныя оптическія свойства. Цвѣтъ, вращательная способность (Oudemans).

Извѣстно довольно много другихъ аддитивныхъ свойствъ электролитовъ и, между прочимъ, тотъ фактъ, что оптическія свойства (цвѣтъ и вращательная способность) даннаго электролита являются суммою тѣхъ же свойствъ положительнаго и отрицательнаго іонъ. Такъ, всѣ соли органическаго красящаго вещества (фенолфталеина) даютъ въ водныхъ растворахъ одинаковое окрашиваніе (пурпурно-красное). По теоріи диссоціаціи окрашиваніе объясняется присутствіемъ свободныхъ катионовъ, которые одинаковы для всѣхъ этихъ солей; напротивъ, кислота, соответствующая этимъ солямъ (фенолфталеинъ), не окрашена, потому что очень мало диссоціирована, и цвѣтной катионъ находится въ водномъ растворѣ кислоты лишь въ очень маломъ

количествѣ. Этимъ можно объяснить то очень обыкновенное обстоятельство, что водный растворъ основанія или слабой (мало диссоціированной) органической кислоты имѣетъ другой цвѣтъ, чѣмъ растворы солей даннаго основанія или данной кислоты, — ибо соли вообще сильно диссоціированы.

Можно также значительно измѣнить цвѣтъ соляного раствора, мѣняя растворитель: водные растворы сильно диссоціированы, а напр. эфирные и бензолные не диссоціированы сколько нибудь замѣтно.

Точно также объясняется, почему разведенные растворы различныхъ солей одного и того же алкалоида вращаютъ почти одинаково плоскость поляризаціи свѣта, когда содержатъ одно и то же количество алкалоида (Oudemans). Всѣ эти соли почти совершенно диссоціированы и содержатъ по-этому равное количество оптически-дѣятельнаго вещества (іона, соответствующаго алкалоиду).

XXI.

Аддитивныя химическія свойства. Скорость реакцій. Опыты Оствальда.

Химическія отношенія растворенной соли можно считать зависящими отъ природы іонъ. Напр. азотносеребряная соль ($AgNO_3$) есть реактивъ на хлоръ только тогда, когда послѣдній является іономъ; если этого нѣтъ, какъ напр. въ случаѣ хлорноватокаліевой соли (которой іоны K и ClO_2), хлороуксусной кислоты (H и CH_2ClCOO) и многихъ другихъ органическихъ соединений, то азотносеребряная соль не дѣйствуетъ: хлористагосеребра не образуется.

Реакціи тѣхъ, содержащихъ желѣзо, какъ іонъ, не наблюдаются для желѣзисто-ціанистаго калия, котораго іоны K_2 и C_6N_6Fe . Интересно изучить ближе нѣкоторыя изъ такихъ реакцій. Такъ, растворенныя вещества, содер-

жация Н въ состояніи іона (кислоты), дѣйствуютъ на тростниковый сахаръ инвертирующимъ образомъ, тогда какъ другія тѣла, богатые Н, но въ которыхъ этотъ металлъ не находится въ состояніи іона—вода, спиртъ—не дѣйствуютъ на сахаръ. Въ этихъ случаяхъ можно измѣрить напряженность дѣйствія, наблюдая время, потребное для превращенія данного количества (напр. половины) сахара; чѣмъ продолжительнѣе это время (t), тѣмъ слабѣе дѣйствіе, и послѣднее измѣряется отношеніемъ $1/t$, которое называется скоростью реакціи (p). Скорость эта не въ точности пропорціональна количеству водороднаго іона, но возрастаетъ быстрѣ послѣдняго.

Вотъ скорость реакціи хлористоводородной кислоты на 10% растворъ тростниковаго сахара для различныхъ концентрацій іона Н, при температурѣ 25°:

Концентрація К						
(граммъ-молекулъ въ литрѣ)	0,5	0,1	0,05	0,01	0,002	0,0005
Скорость реакціи						
p (произвольныя ед.)	670	100	46,2	8,8	1,68	0,37
p/K	1340	1000	924	880	840	740

Если теорія диссоціаціи вѣрна, то количество сахара, превращеннаго въ данное время, будетъ зависѣть исключительно отъ количества водорода, существующаго въ формѣ іона, каковы бы ни были другіе іоны раствора. Это количество, по предыдущему, легко найти изъ проводимости, и если извѣстна скорость реакцій одной кислоты (HCl) при различныхъ концентраціяхъ, то можно будетъ вычислить скорость для другихъ кислотъ. Сравненіе p наблюд. и p вычисл., какъ видно изъ слѣдующей таблицы, подтверждаетъ выводъ (наблюденія Оствальда).

Кислота.	Концентрація.	p наблюд.	p вычисл.
Азотная HNO_3	0,5	20,1	20,7
	0,1	3,31	3,31
	0,01	0,317	0,309
Бромистоводородная HBr	0,5	22,3	21,2
	0,1	3,41	3,36
	0,01	0,318	0,309
Муравьиная HCOOH	0,5	0,332	0,323
	0,1	0,135	0,139
	0,01	0,0372	0,0375
Масляная $\text{C}_2\text{H}_3\text{COOH}$	0,5	0,0791	0,0774
	0,1	0,0362	0,0368
	0,01	0,0100	0,0099
Хлористоводородная HCl	0,5	20,5	20,5
	0,1	3,34	3,32
	0,01	0,313	0,309
Серная H_2SO_4	0,25	10,7	11,1
	0,05	2,08	2,05
	0,005	0,265	0,254
Уксусная CH_3COOH	0,5	0,100	0,096
	0,1	0,0430	0,0413
	0,01	0,0771	0,0770
Пропіоновая $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	0,5	0,0771	0,0770
	0,1	0,0341	0,0326
	0,01	0,0097	0,0096
Янтарная $\text{C}_2\text{H}_4(\text{COOH})_2$	0,25	0,121	0,120
	0,05	0,0536	0,0530

Другую группу аналогичныхъ реакцій, въ которыхъ тѣла, производящія превращеніе (кислоты), сами нисколько не измѣняются, представляетъ разложеніе сложныхъ эфировъ (въ особенности изученъ уксуснометиловый) подъ вліяніемъ кислотъ. Какъ и въ предыдущемъ случаѣ, разлагается только эфиръ, кислота же остается безъ измѣненія, что позволяетъ легко вычислить скорость реакціи.

Для всѣхъ этихъ реакцій между скоростью и проводимостью существуетъ тѣсное соотношеніе, выведенное мною изъ теоретическихъ соображеній, которыя были подтверждены опытами Оствальда. До сихъ поръ оно формулировано сполна только для превращенія тростниковаго сахара.

XXII.

Другія аддитивныя свойства. Удѣльный объемъ и уд. вѣсъ электролитовъ. Внутреннее треніе. Показатель преломленія. Опыты Оствальда, Вальсона, Рейера (Reyher) и Гладстона.

Изученныя выше аддитивныя свойства характеризуются тѣмъ, что для чистой воды они равны нулю (проводимость, вращеніе плоскости поляризации, скорость реакціи). Вліяніе іонъ легко измѣрить, такъ какъ не приходится вводить никакой поправки для исключенія дѣйствія, свойственнаго водѣ.

Не то для нѣкоторыхъ другихъ свойствъ, какъ напр. объемъ раствора малаго количества соли въ опредѣленномъ количествѣ (напр. 1 литрѣ) воды. Если малыя количества x іона А и y іона В находятся въ растворѣ, то объемъ послѣдняго приблизительно равенъ

$$V = 1 + ax + by \quad (17)$$

гдѣ a и b — коэффициенты, соответствующіе іонамъ А и В; a совершенно не зависитъ отъ природы В, также какъ b — отъ природы А, ибо соль диссоциирована. Слѣдовательно, коэффициентъ a будетъ одинаковъ для всѣхъ электролитовъ, содержащихъ іонъ А, а b для всѣхъ солей, содержащихъ В. Исслѣдованія Оствальда надъ 19 различными солями К, Na, NH₄ это подтвердили. Онъ нашелъ, что разность объема всѣхъ солей калия и натрія и всѣхъ солей натрія и аммонія одинакова, когда эквивалентныя количества солей растворены въ 1 литрѣ воды.

Аналогичное аддитивное свойство представляютъ удѣльные вѣса этихъ растворовъ. Вѣсъ такого раствора является суммою вѣса воды (1 килогр.), вѣса x частей іона А (х килогр.) и вѣса y частей іона В (у килогр.). Слѣдовательно, удѣльный вѣсъ, опредѣляемый вѣсомъ единицы объема, будетъ

$$s = (1 + cx + dy) : (1 + ax + by) = 1 + (c - a)x + (d - b)y \quad (18)$$

Вальсонъ доказалъ многочисленными опытами, что $(c - a)$ для всѣхъ іонъ А и $(d - b)$ для всѣхъ іонъ В равны (въ разведенныхъ растворахъ).

Полобнаго же рода зависимость существуетъ между коэффициентами внутреннего тренія соляныхъ растворовъ. Если внутреннее треніе воды принять за 1, то треніе η_1 раствора натровой соли (Na Ac) при концентраціи n (n граммъ-молекулъ въ литрѣ, причемъ n малое число) будетъ

$$\eta_1 = 1 + nR_{Na} + nR_{Ac}$$

Внутреннее треніе η_2 соответственнаго раствора кислоты (H Ac), предполагая полную диссоціацію, есть

$$\eta_2 = 1 + nR_H + nR_{Ac} \quad (20)$$

Разность внутреннихъ треній NaAc и HAc,

$$n(R_{Na} - R_H), \quad (21)$$

слѣдовательно, не зависитъ отъ коэффициента R_{Ac} , соответствующаго радикалу кислоты. По опытамъ Рейера, этотъ законъ примѣнимъ къ солямъ натрія съ сильно диссоциированными кислотами. HCl, HBr, HNO₃, HClO₃ и HClO₄, какъ показываетъ слѣдующая таблица, относящаяся къ полу-нормальнымъ растворамъ:

	HCl	HBr	HClO ₃	HNO ₃	HClO ₄
$R_{Na} - R_H$	0,030	0,032	0,038	0,039	0,034

Эта разность, напротивъ, далеко не постоянна для солей натрія съ слабо диссоциированными кислотами (уксус-

ной, пропионовой, масляной, изомасляной, молочной, муравьиной, мышьяковой, фосфорной); ее величина колеблется между 0,176 и 0,412.

Исследования Гладстона надъ показателями преломления растворовъ нѣкоторыхъ солей калия и натрия съ тѣми же кислотами привели къ выводу, что эти показатели также являются свойствомъ аддитивнымъ. Показатель соли К всегда на 3,5 единицъ больше, чѣмъ той же соли Na; напротивъ, разность показателей преломления соли К и соответствующей кислоты постоянна лишь тогда, когда кислота почти совершенно диссоциирована (она постоянна для HCl, HBr, HI и HNO₃, и непостоянна для CH₃COOH, HCOOH, HON).

Весьма вѣроятно, что и многія другія свойства соляныхъ растворовъ окажутся аддитивными, согласно теоріи диссоціации, и что, зная свойства тѣла, содержащагося въ состояніи іона, можно будетъ вывести свойства соли.

XXIII.

Равновѣсіе между іонами и не-диссоциированными молекулами.—Опыты Оствальда, Вант-Гоффа и Рейхера (Reicher).

Когда газъ, напр. NH₄SH, частью разложенъ (на NH₃ и H₂S), то состояніе равновѣсія при данной температурѣ зависитъ лишь отъ объема, занимаемаго опредѣленнымъ количествомъ газа (положимъ, для простоты, 1 граммъ-молекулой). Изъ механической теоріи теплоты легко выводится слѣдующая формула:

$$K \cdot \frac{M}{V} = \frac{M_1}{V} \cdot \frac{M_2}{V}$$

Здѣсь M означаетъ (въ граммъ-молекулахъ) количество неразложеннаго газа NH₄SH; M₁ и M₂—соответственные количества продуктовъ разложенія и V—объемъ массы

тазовъ. Вѣрность этого соотношенія была доказана опытами Изамбера, Натансона и другихъ.

Такъ какъ по теоріи Вант-Гоффа законы газовъ применимы также къ электролитамъ, то предпринята была проверка этого соотношенія для электролитовъ, и первая измѣренія сдѣланы Оствальдомъ.

Пусть μ_{∞} будетъ максимальная (предѣльная) молекулярная проводимость электролита, напр. уксусной кислоты CH₃COOH, т. е. молекулярная проводимость этой кислоты въ крайнемъ разведеніи, слѣдовательно, вполне диссоциированной. Назовемъ V объемъ, въ которомъ растворена 1 граммъ-молекула электролита, μ_v —молекулярную проводимость, соответствующую этой концентраціи.

Степень диссоціации этого электролита, или иначе, диссоциированная часть 1 граммъ-молекулы, есть $\frac{\mu_v}{\mu_{\infty}}$, а не-

диссоциированная $1 - \frac{\mu_v}{\mu_{\infty}} = \frac{\mu_{\infty} - \mu_v}{\mu_{\infty}}$. Такъ какъ продукты диссоціации или іоны (напр. H и CH₃COO) въ равномъ числѣ, то предыдущее уравненіе даетъ

$$K \cdot \frac{\mu_{\infty} - \mu_v}{\mu_{\infty} V} = \frac{\mu_v}{\mu_{\infty} V} \cdot \frac{\mu_v}{\mu_{\infty} V}$$

или

$$K V \mu_{\infty} (\mu_{\infty} - \mu_v) = \mu_v^2 \dots \dots (23).$$

Вѣрность этого соотношенія была испытана Оствальдомъ и Вант-Гоффомъ на 240 кислотахъ, и результаты находятся въ удовлетворительномъ согласіи съ теоретическимъ выводомъ.

Вотъ нѣсколько данныхъ Вант-Гоффа, относящихся къ кислотамъ уксусной и однохлороуксусной при 14°1; таблица даетъ величины V и 100d, гдѣ d—степень диссоціации.

Уксусная кислота при 14°1.

V	0,994	2,02	15,9	1500	3010	7480	15000
100d (наблюд.)	0,402	0,614	1,66	14,7	20,5	30,1	40,8
100d (вычисл.)	0,42	0,60	1,67	15,0	20,2	30,5	40,1

Однoхлoрoуксyснaя кислoтa при 14°1.

V	20	205	408	2060	4080	10100	20700
100d (наблюд.) . .	16,6	42,3	54,7	80,6	88,1	94,8	96,3
100d (вычисл.) . .	16,3	43,0	54,3	80,1	88,0	94,4	97,1

Сoгласіе прeвoсхoднo для стoль рaзличныхъ вeличинъ V.

Остaльдь oпpeдѣлилъ пoстoянную диссоціаціи k для 219 кислотъ при рaзличныхъ вeличинахъ V, и eгo нaблюдeнія пoдтвeрждають вѣрнoсть пpeдыдущагo урaвнeнія.

XXIV.

Равнoвѣсіе двyxъ элeктрoлитoвъ въ oднoмъ рaствoрѣ. Изoгидричныe рaствoры. Прoвoдимoсть смѣсeй. Oпытъ Аррeніуса.

Въ пpeдшeствующихъ oпытaxъ мы oпpeдѣлили ycлoвія рaвнoвѣсія мeждy трeмя тѣлами: двyмя іoнaми и нeрaзлoжeннoю чacтью элeктрoлитa; тoчнo тaкимъ-жe oбразoмъ мoжнo ycтaнoвить тeорeтичecки и пpoвѣрить oпытoмъ ycлoвія рaвнoвѣсія лyбoгo числa тѣлъ.

Вoзмeмъ двa элeктрoлитa, напр. двѣ кислoты HA и HB въ oпpeдѣленныхъ рaствoрaxъ, и пoсмотримъ, въ какoмъ слyчae ихъ мoжнo смѣшaть, нe измѣняя стeпeни диссоціаціи.

Пoложимъ, что m_a молекулъ кислoты HA рaствoрeны въ V_a литрaxъ вoды, и пусть α_a бyдeтъ стeпeнь диссоціаціи. Мoжнo прилoжить къ этoмy рaствoрy урaвнeніe, ycтaнaвливающее ycлoвія рaвнoвѣсія мeждy нe-диссоціиpoвaннoю чacтью HA, $m_a(1-\alpha_a)$, и пpoдyктaми диссоціаціи, H ($m_a\alpha_a$) и A ($m_a\alpha_a$):

$$k_a \cdot \frac{m_a(1-\alpha_a)}{V_a} = \frac{m_a^2\alpha_a^2}{V_a^2} \dots (24).$$

Мы имѣемъ тaкжe m_b, α_b и V_b для дpyгoгo элeктрoлитa (HB). Пocлѣ смѣшeнія, числo нe-диссоціиpoвaнныхъ моле-

кулъ HA oсталoсь бeзъ пeрeмѣны, рaвнo какъ и числo $m_a\alpha_a$ іoнъ A (пpeдпoлагая, что смѣшeніe нe измѣнилo стeпeни диссоціаціи). Нaпpoтивъ, числo $m_a\alpha_a$ іoнъ H yвeличилoсь нa $m_b\alpha_b$ іoнъ, coдepжaвшихcя въ рaствoрѣ HB, и урaвнeніe рaвнoвѣсія, oтнeceннoe къ oбъeмy $V_a + V_b$, eсть

$$k_a \cdot \frac{m_a(1-\alpha_a)}{V_a + V_b} = \frac{m_a\alpha_a(m_a\alpha_a + m_b\alpha_b)}{(V_a + V_b)^2} \dots (25).$$

Умножая пepвoe урaвнeніe нa V_a , a втoрoe нa $V_a + V_b$, пoлучимъ

$$\frac{m_a\alpha_a}{V_a} = \frac{m_a\alpha_a + m_b\alpha_b}{V_a + V_b} = \frac{m_b\alpha_b}{V_b} \dots (26).$$

Кoгда этo ycлoвіe вьпoлнeнo, стeпeнь диссоціаціи нe измѣняется при смѣшeнии. Oтнoшeнія $\frac{m_a\alpha_a}{V_a}$ и $\frac{m_b\alpha_b}{V_b}$ пpeдcтaвляютъ числo cвoбoдныхъ іoнъ въ eдиницѣ oбъeмa рaствoрoвъ HA и HB.

Итaкъ, стeпeнь диссоціаціи двyxъ элeктрoлитoвъ, имѣющихъ oдинъ oбщій іoнъ и coдepжaщихъ въ eдиницѣ oбъeмa рaвнoe числo cвoбoдныхъ іoнъ, нe измѣняется при ихъ смѣшивaнии. Тaкъ какъ эти рaствoры игpaютъ вecьмa вaжнyю рoль въ явлeніяхъ рaвнoвѣсія, тo я нaзвaлъ ихъ изoгидричными (isohydriche Lösungen, solutions isohydriques). Если пoмѣстимъ двa тaкихъ рaствoрa мeждy двyмя пaрaллeльными элeктрoдaми, тaкимъ oбразoмъ, чтoбы oбѣ жидкoсти бьли oгpaничeны линіями силъ, тo пpoвoдимoсть нe измѣнится при смѣшeнии жидкoстей.

Въ сaмoмъ дѣлѣ, до и пocлѣ смѣшeнія мы имѣемъ стoлькo-жe іoнъ кaждaгo рoдa, мoгущихъ пeрeнocить элeктричecтвo; oни движyтcя съ тoю-жe cкoрoстью мeждy элeктрoдaми и пeрeнocятъ пocлѣ смѣшeнія въ eдиницy вpeмeни стoлькo-жe элeктричecтвa, какъ до смѣшeнія.

Блaгoдaря этoмy cвoйствy, лeгкo oпpeдѣлитъ, изoгидричны-ли двa рaствoрa. Смѣшивaютъ напр. рaвныя кoличecтвa ихъ, и eсли пpoвoдимoсть смѣси бyдeтъ cpeднeмъ мeждy пpoвoдимoстями oбoихъ рaствoрoвъ, тo oни изoгид-

ричны. (Предполагается, что проводимость обоих растворов не слишком различна).

Этим путем я получал изогидричные растворы и, для проверки формул, выведенных теоретически, определял количество содержащегося в них Н в формѣ іона. Результаты сведены в слѣдующей таблицѣ, гдѣ цифры одной и той-же горизонтальной строки выражают в миллиграммах количество іонѣ Н в литрѣ поименованных изогидричныхъ растворовъ.

Хлористо- водородн. к. НСІ.	Щавеле- вая кисл. (COO A) ₂ .	Винная кислота. $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$.	Муравьи- ная кисл. НСOON .	Уксусная кислота. CH_3COOH .	Среднее.
4,48	4,09	4,17	4,42	3,96	4,18
1,33	1,24	1,25	1,44	1,33	1,32
0,379	0,397	0,381	—	0,402	0,390

Такъ какъ эти измѣренія могутъ быть сдѣланы съ точностью не болѣе 5%, то согласіе чиселъ каждой горизонтальной строки удовлетворительно.

Когда извѣстно, какіе растворы изогидричны, — а теоретически этотъ вопросъ рѣшенъ, — то легко вычислить проводимость смѣси двухъ или нѣсколькихъ изъ нихъ. Предположивъ, что вода отнята отъ смѣси, распредѣлимъ ее между имѣющимися на лицо тѣлами такъ, чтобы образовались растворы, содержащіе равное число свободныхъ іонѣ в литрѣ. Тогда проводимость смѣси будетъ среднею арифметическою изъ проводимостей всѣхъ полученныхъ такимъ образомъ растворовъ (правило сплавовъ).

XXV.

Измѣненіе вѣ равновѣсіи между іонами и не-диссоциированными молекулами, производимое прибавленіемъ іона. Опыты Аррениуса.

Если къ газу, отчасти диссоциированному (напр. PCl_5), прибавить одинъ изъ продуктовъ диссоціаціи (напр. Cl_2),

то равновѣсіе нарушается, и обѣ составныя части (PCl_5 и Cl_2), соединяясь, снова образуютъ нѣкоторое количество первоначального газа (PCl_5). Такимъ образомъ, въ нашемъ примѣрѣ количество PCl_5 уменьшилось вслѣдствіе прибавленія Cl_2 . То-же самое будетъ съ растворомъ (1 граммъ-молекулы) уксусной кислоты, въ которомъ, на ряду съ неразложенными молекулами CH_3COOH , содержится нѣкоторое количество іонѣ Н и CH_3COO ; если прибавить къ нему нѣсколько іонѣ CH_3COO (напр. въ формѣ CH_3COONa), то количество іона Н уменьшится. Легко вычислить это уменьшеніе; если А—число прибавленныхъ іонѣ CH_3COO , а х—степень диссоціаціи уксусной кислоты, то по уравненію диссоціаціи мы имѣемъ:

Количество $\text{CH}_3\text{COO} \times$ количество Н = К $\times$ количество CH_3COOH ,

$$(A + x) x = K (1 - x) \dots (27).$$

Такъ-какъ объемъ не измѣняется, то его можно включить въ постоянную К.

Уксусная кислота обыкновенно весьма слабо диссоциирована, такъ что х очень мало въ сравненіи съ 1 и съ А, когда это послѣднее количество не слишкомъ мало. Поэтому мы имѣемъ просто

$$x = K : A.$$

Слѣдовательно, въ случаѣ слабо диссоциированного электролита (уксусная кислота), степень диссоціаціи обратно пропорціональна числу А іонѣ солей, содержащихся въ томъ же растворѣ. Число іонѣ Н въ слабо диссоциированныхъ электролитахъ (уксусная кислота) можетъ быть найдено изъ скорости реакцій. Я опредѣлилъ для аналогичнаго случая диссоціаціи амміака, путемъ вычисленія и опыта (изъ скорости обмыливанія), количество свободныхъ іонѣ ОН въ присутствіи хлористаго аммонія ¹⁾.

¹⁾ Скорость реакціи при химическомъ дѣйствіи основанія (или кислоты) на другое тѣло (напр. уксусно-этиловый эфиръ), при про-

$\text{NH}_3 + \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + n \text{NH}_4\text{Cl}$ въ 40 литрахъ воды:

n	Скорость реакціи	
	наблюд.	вычисл.
0,2	22,6	25,2
0,4	12,7	13,0
0,6	9,2	8,8
0,8	7,3	6,7
1,0	6,2	5,4
2,0	3,3	2,8

Лучшаго согласія нельзя желать. Оказалось еще, что всѣ соли NH_4 , взятые въ эквивалентныхъ количествахъ, дѣйствуютъ одинаково. Этого и можно было ожидать, потому что въ очень разведенныхъ растворахъ (ниже 1 : 40) онѣ почти вполне диссоціированы, и такъ какъ въ нихъ содержится одинаковое число іонъ NH_4 , то и дѣйствіе ихъ должно быть почти одинаково.

Во многихъ реакціяхъ, которыхъ скорость можно измѣрить, образуются новые электролиты, какъ напр. въ приведенномъ выше случаѣ, гдѣ основаніе, амміакъ, обмыливаетъ сложный эфиръ. То же самое бываетъ, когда ацетамидъ превращается дѣйствіемъ какой-либо кислоты въ амміачную соль этой кислоты и уксусную кислоту.

Вслѣдствіе химическихъ реакцій образуются новые іоны, значительно понижающіе степень диссоціаціи дѣйствующаго электролита (амміака въ предыдущемъ случаѣ). Вліяніе это тѣмъ значительнѣе, чѣмъ слабѣе (чѣмъ менѣе диссоціированъ) электролитъ, производящій реакцію; дѣйствіе послѣдняго (зависящее лишь отъ одного изъ іонъ) оказывается гораздо болѣе замедленнымъ для слабыхъ элек-

триховъ равныхъ условіяхъ зависитъ отъ количества OH (или H) въ формѣ іона. — Въ данномъ случаѣ амміакъ въ водномъ растворѣ предполагается диссоціирующимъ на іоны NH_4 и OH . Присутствіе свободныхъ іонъ NH_4 (изъ NH_4Cl), понижая степень диссоціаціи NH_4OH , уменьшаетъ количество свободныхъ OH .

Прим. перев.

тролитовъ, чѣмъ для сильныхъ. Вслѣдствіе этого энергія слабой кислоты, сравнительно съ HCl , кажется гораздо меньше, когда опредѣляется изъ скорости реакціи на ацетамидъ, нежели по инвертирующему дѣйствію на тростниковый сахаръ, гдѣ никакого новаго электролита не образуется.

Такъ, если силу HCl принять за 100, то для уксусной кислоты выходитъ 0,4 изъ скорости превращенія сахара и 0,055 — изъ скорости превращенія ацетамида. Соотвѣтственные числа для муравьиной кислоты 1,53 и 0,27. Много примѣровъ этого рода можно найти въ наблюденіяхъ Оствальда.

XXVI.

Равновѣсіе между четырьмя электролитическими растворами. — Распредѣленіе основанія между двумя кислотами. — Опыты Оствальда.

Возьмемъ теперь общую задачу и посмотримъ, каково должно быть отношеніе между растворами четырехъ электролитовъ IJ , I_2J_1 , I_1J и IJ_1 , чтобы ихъ можно было смѣшать, не вызывая химической реакціи. Прежде всего, мы должны поставить условіемъ, чтобы растворы были изогидричны, т.-е. чтобы они содержали одно и то-же число n диссоціированныхъ молекулъ въ единицѣ объема. Если-бы этого не было, то нельзя было-бы смѣшать ихъ попарно, не вызывая химической реакціи. Пусть a , b , c , d будутъ объемы четырехъ изогидричныхъ растворовъ. Число іонъ I и J , содержащихся въ объемѣ a , есть na , такъ-какъ ихъ n въ единицѣ объема. Если остается α молекулъ IJ не-диссоціированныхъ, то до смѣшенія, по уравненію равновѣсія диссоціированныхъ электролитовъ, мы имѣемъ

$$\frac{na}{a} \cdot \frac{na}{a} = K \cdot \frac{\alpha}{a} \dots \dots (29).$$

По смѣшеніи объемъ будетъ $a + b + c + d$. Положимъ, что степень диссоціаціи не измѣнилась; число α молекулъ IJ останется прежнее, но число іонъ I будетъ $na + nd$, а число іонъ J $na + nc$ —вслѣдствіе іонъ, берущихся изъ другихъ растворовъ. Уравненіе равновѣсія должно удовлетворяться послѣ смѣшенія, при томъ же самомъ коэффициентѣ K ; поэтому

$$\frac{na + nd}{a + b + c + d} \cdot \frac{na + nc}{a + b + c + d} = K \cdot \frac{\alpha}{a + b + c + d} \quad (30)$$

откуда, сравнивая съ предыдущимъ уравненіемъ,

$$K \frac{\alpha}{n^2} = a = \frac{(a+d)(a+c)}{a+b+c+d} \quad (31)$$

или

$$ab = cd \quad (32).$$

Слѣдовательно, количества четырехъ изогидричныхъ растворовъ должны удовлетворять этому условію, чтобы равновѣсіе не нарушалось послѣ смѣшенія.

Такимъ образомъ, можно разсматривать смѣсь какъ состоящую изъ четырехъ первоначальныхъ растворовъ, и всегда есть возможность опредѣлить относительныя количества іонъ и неразложенныхъ молекулъ каждаго изъ четырехъ электролитовъ, находящихся въ равновѣсіи въ одномъ и томъ же водномъ растворѣ, если предположить смѣсь разложенною на четыре изогидричныхъ раствора, которые удовлетворяли-бы названному условію.

Очень интереснымъ является вопросъ о распредѣленіи основанія между двумя конкурирующими кислотами. Смѣшаемъ напр. по одному литру нормальныхъ растворовъ хлористоводородной кислоты, уксусной кислоты и фѣдкаго натра. HCl соединяется съ 99,5%, всего $NaOH$, а 0,5%, приблизительно, идетъ на образованіе CH_3COONa . Мы имѣемъ равновѣсіе между четырьмя веществами: HCl , $NaCl$, CH_3COONa и CH_3COOH . По предыдущему, мы можемъ опредѣлить относительныя количества каждаго изъ нихъ.

Сдѣлавъ вычисленія, мы найдемъ, что если кислоты были смѣшаны въ эквивалентныхъ количествахъ, то количества обѣихъ образовавшихся солей относятся почти такъ, какъ степени диссоціаціи соотвѣствующихъ кислотъ, предполагая, что разведеніе послѣднихъ — одинъ эквивалентъ въ объемѣ воды, равномъ объему смѣси. Такъ, въ предыдущемъ примѣрѣ, количества $NaCl$ и CH_3COONa относятся другъ къ другу, какъ степени диссоціаціи $1/2$ -нормального раствора HCl и $1/2$ -нормального CH_3COOH .

Первыя измѣренія въ этой области были сдѣланы Томсеномъ; позднѣе Оствальдъ нашелъ болѣе точныя числа, пользуясь лучшими приемами.

Наблюд. Вычисл.

Азотная . . .	кис. : двухлороуксусная	кис.	76	70
Хлористоводород.	» : »	»	74	70
Трихлороуксусная	» : »	»	71	70
»	» : однохлороуксусн.	»	92	92
»	» : муравьиная . .	»	97	96
Двухлороуксусная	» : молочная . . .	»	91	95
Муравьиная . .	» : молочная . . .	»	54	55
»	» : уксусная . . .	»	76	77
»	» : масляная . . .	»	80	79
»	» : изомасляная . .	»	81	79
Уксусная . . .	» : масляная . . .	»	53	53
»	» : изомасляная . .	»	53	53
Муравьиная . .	» : пропионовая . .	»	79	79
»	» : гликоловая . .	»	54	44

Предыдущая таблица позволяетъ сравнить наблюденныя числа съ тѣми, къ которымъ приводитъ указанное нами вычисленіе. Болѣе сильныя кислоты находятся въ первомъ столбцѣ; числа показываютъ процентныя количества оснований (KOH , $NaOH$ или NH_3), соединяющіяся съ ними, когда онѣ конкурируютъ съ болѣе слабыми кислотами второго

столбца; вычисленные количества помѣщены въ послѣднемъ столбцѣ.

Нельзя желать лучшаго согласія.

Можно также теоретически рѣшить задачу о равновѣсіи любого числа электролитовъ въ одномъ растворѣ; но эта задача представила бы здѣсь мало интереснаго, такъ какъ ни одного соответствующаго измѣренія еще не было сдѣлано.

XXVII.

Различные методы опредѣленія силы кислотъ. Опыты Оствальда.

Изложивъ зависимость, существующую между скоростью реакцій и состояніями равновѣсія, мы бросимъ теперь взглядъ еще на нѣкоторые соотношенія. Относительная сила кислотъ, опредѣленная изъ условій равновѣсія ¹⁾ пропорціональна — съ очень малыми отклоненіями — степени диссоціаціи ихъ. Частное отъ дѣленія скорости инвертированія сахара на концентрацію, измѣняющееся въ очень тѣсныхъ границахъ для одной и той же кислоты, тоже пропорціонально степени диссоціаціи кислоты. Эти два способа опредѣленія силы кислоты, слѣдовательно, даютъ одинаковые результаты. Также самое будетъ, если воспользоваться скоростью другой реакціи, лишь бы только не образовалось новаго электролита, измѣняющаго силу кислоты, какъ это напр. имѣетъ мѣсто при катализѣ уксуснаго метила дѣйствіемъ кислотъ.

Реакціи, при которыхъ образуются сильно диссоціированные электролиты (напр. превращеніе ацетамида), весьма разнообразны. Въ этихъ случаяхъ дѣйствіе слабыхъ

¹⁾ Между ними, кромѣ упомянутого выше распредѣленія оснований, назовемъ еще раствореніе нѣкоторыхъ трудно-растворимыхъ солей (щавелевоизвестковой) подъ вліяніемъ различныхъ кислотъ.

кислотъ сильно понижено вновь образующимися электролитомъ, и пониженіе тѣмъ сильнѣе, чѣмъ слабѣе кислота. Такимъ образомъ, порядокъ кислотъ, по ихъ силѣ, оказывается не только не измѣненнымъ, но, напротивъ, становится еще опредѣленнѣе. Мы видимъ отсюда, что во всѣхъ случаяхъ, когда опредѣляютъ силу кислотъ напряженностью какой нибудь реакціи или изъ условій равновѣсія, можно расположить ихъ въ одинъ рядъ, — по количеству свободнаго іона Н въ единицѣ объема. Уже прежде найдено было, что этотъ рядъ неизмѣненъ; главнымъ же образомъ это доказано Оствальдомъ на большомъ числѣ опытовъ ¹⁾.

XXVIII.

Теплота нейтрализаціи кислотъ. Опыты Томсена и Бертелло.

Можно также, основываясь на теоріи диссоціаціи, вычислить количество теплоты, выдѣляющейся при химическомъ взаимодействіи двухъ электролитовъ; важнѣйшее явленіе есть нейтрализаціи кислотъ основаніями. Возьмемъ сильную кислоту (HCl) и такое же основаніе (NaOH) и предположимъ ихъ вполне диссоціированными.

При смѣшеніи ихъ образуются вода и соль (NaCl), которую мы тоже предположимъ вполне диссоціированною на іоны. Слѣдовательно, до смѣшенія мы имѣемъ $\text{Na} + \text{OH} + \text{H} + \text{Cl}$, а послѣ: $\text{Na} + \text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$. Образовалась не-диссоціированная вода H_2O чрезъ соединеніе іонъ Н и OH. При этомъ выдѣлилось нѣкоторое количество теплоты, которое мы назовемъ теплотою диссоціаціи воды.

На самомъ же дѣлѣ, кислота HCl диссоціирована лишь

¹⁾ Для реакцій, производимыхъ основаніями, изъ которыхъ изучена только одна — обмыливаніе эфировъ — также находятъ, что порядокъ скорости реакцій тотъ же, какъ и степени диссоціаціи (Ostwald).

частью (d_1 = степени диссоциации), равно какъ основание и соль (d_2 и d_3). Назовемъ W_1 , W_2 и W_3 соответственные теплоты диссоциации, отнесенныя къ 1 граммъ-молекулы, и пусть X будетъ теплота диссоциации воды. Этотъ случай мы можемъ привести къ предыдущему такимъ образомъ:

1) Положимъ, что не-диссоциированная часть ($1-d_1$) кислоты приведена къ полной диссоциации; потребное для этого количество теплоты равно $(1-d_1) W_1$.

2) Производя тоже самое съ основаніемъ, нужно будетъ израсходовать количество теплоты равное $(1-d_2) W_2$.

3) Смѣшивая кислоту и основание, вполне диссоциированные, получаемъ соль, вполне диссоциированную, и воду; это развиваетъ количество теплоты X .

4) Диссоциированная соль частью ($1-d_3$) превращается въ не-диссоциированную, выдѣляя $(1-d_3) W_3$ калорій.

Слѣдовательно, теплота нейтрализаціи $N = -(1-d_1) W_1 - (1-d_2) W_2 + X + (1-d_3) W_3$. . (33).

Величины d вычисляются изъ проводимости электролитовъ; чтобы вычислить N , нужно еще уметь опредѣлить величины W .

Въ механической теоріи теплоты, примѣнительно къ газамъ, доказывается слѣдующая теорема. Если газъ АВ разлагается на составныя части А и В, и если P будетъ парціальное давленіе АВ, p_1 — давленіе А и p_2 — давленіе В, то теплота диссоціаціи W , которая равна теплотѣ образованія газа АВ, дается формулой

$$W = 1,945 T^2 \frac{d \log_{\text{nat}} \frac{p_1 p_2}{P}}{dt} \quad (34)$$

Законы газовъ примѣнимы и къ растворамъ, если давленіе газа замѣнить осмотическимъ давленіемъ ($= RCT$,

¹⁾ T обозначаетъ абсолютную температуру, а W выражено въ малыхъ калоріяхъ.

гдѣ R есть постоянная 84700, C — концентрація въ граммъ-молекулахъ на куб. сант., а T абсолютная температура). Такъ какъ для каждаго раствора мы знаемъ число іонъ, содержащихся въ единицѣ объема и можемъ отсюда вычислить осмотическое давленіе іонъ и не-диссоциированныхъ частей, то легко найти величину $\log_{\text{nat}} \frac{p_1 p_2}{P}$. Производя это вычисленіе для двухъ температуръ, найдемъ требуемое

$\frac{d \log_{\text{nat}} \frac{p_1 p_2}{P}}{dt}$ для опредѣленія теплоты диссоціаціи. Съ этою цѣлью я опредѣлилъ степень диссоціаціи нѣсколькихъ электролитовъ при двухъ температурахъ.

Абсолютныя значенія теплотъ диссоціаціи почти всѣ малы для солей, образованныхъ сильными одноосновными кислотами и такими же основаніями (+ 140 калорій для NaCl, — 300 для KI, + 470 для KNO₃); они нѣсколько больше для солей слабыхъ кислотъ (+ 530 кал. для NaF, + 690 для пропионовонатріевой соли, + 1140 для маслянонатровой соли), также какъ для сильныхъ кислотъ и основаній (— 740 для HNO₃, — 670 для NaOH); наибольшей величины они достигаютъ для нѣкоторыхъ слабыхъ кислотъ (— 2960 для HF, — 3630 для PH₃O₂, — 2240 для CHCl₂ COOH, — 1820 для PH₃O₄, + 1040 для C₂H₄(COOH)₂).

Пользуясь этими данными, я вычислилъ нѣкоторыя теплоты нейтрализаціи и сравнилъ ихъ съ результатами опредѣленій Томсена и Бертело.

Во избѣжаніе лишннихъ цифръ, N выражено въ большихъ калоріяхъ.

	N при 21°5.		
	Вычисл.	Наблюд.	Разность.
Хлористоводородная кисл.	13,70	13,74	+0,04
Бромистоводородная	13,76	13,75	— 0,01
Азотная кислота	13,81	13,68	— 0,13

Уксусная кислота	13,07	13,30	+0,23
Пропионовая »	13,40	13,48	+0,08
Масляная »	13,75	13,80	+0,05
Янтарная »	12,24	12,40	+0,16
Двухлороуксусная кислота	14,98	14,83	—0,15
Ортофосфорная »	14,91	14,83	—0,08
Фосфорноватистая »	15,46	15,16	—0,30
Фтористоводородная »	16,12	16,27	+0,15

Теплота диссоциации воды здесь принята равной 13,52 калориям.

При вычислении предположено, что растворы кислоты и йодкаго натра, смешиваемые между собою, содержат по 1 грамм-молекулъ въ литрѣ, соответственно условіямъ опытовъ Томсена.

Согласіе хорошо, ибо погрѣшности наблюденія здѣсь достигаютъ 0,1 калорій.

XXIX.

Отрицательные температурные коэффициенты (Arrhenius).

Изъ теоріи диссоціаціи можно вывести одно совѣтъ неожиданное заключеніе касательно величины измѣненія проводимости съ температурою.

Возьмемъ кислоту настолько мало диссоцірованную (пусть α степень диссоціаціи), чтобы безъ замѣтной погрѣшности можно было $1-\alpha$ замѣтить единицею. Для постоянного объема и измѣняющейся температуры мы имѣемъ

$$d \log_{\text{nat}} \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = \text{const.} \times dt. \quad (35)^1).$$

¹⁾ $\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = k$ есть постоянная диссоціаціи (см. выводъ ур. 23). Принимая $\frac{d \log_{\text{nat}} k}{dt}$ за постоянную величину, приходять къ ур. 35. (См. Arrhenius «Ueber die Dissociationswärme u. s. w.», Zeitschrift für phys. Chemie, IV Band, p. 96. 1889). Изъ него, замѣняя $1-\alpha$ единицею и принимая во вниманіе, что v постоянно, получаютъ (36).

Прим. перев.

или приблизительно

$$2 d \log_{\text{nat}} \alpha = \text{const.} \times dt = -2b dt. \quad (36).$$

Постоянная этого уравненія тѣмъ больше, чѣмъ больше теплота диссоціаціи; она почти всегда отрицательна (почему мы и положили $ee = -2b$).

Пусть A будетъ предѣльная молекулярная проводимость нашей кислоты при t_0 , а β — коэффициентъ измѣненія этой проводимости съ температурою, такъ что предѣльная молекулярная проводимость при t_1 равна $A [1 + \beta (t_1 - t_0)]$.

Степень диссоціаціи при температурѣ t_1

$$\alpha_1 = \alpha_0 e^{-b(t_1 - t_0)} \quad (37)^1)$$

и такъ какъ молекулярная проводимость (λ) равняется произведенію степени диссоціаціи на предѣльную проводимость при t_1 , то

$$\lambda_1 = A \alpha_0 [1 + \beta (t_1 - t_0)] e^{-b(t_1 - t_0)} \quad (38)$$

λ_1 имѣетъ наибольшую величину, когда

$$b [1 + \beta (t_1 - t_0)] = \beta \quad (39)$$

Выше температуры t_1 , опредѣленной такимъ образомъ, проводимость должна уменьшаться при повышеніи температуры. Чтобы разность $t_1 - t_0$ была мала или, другими словами, чтобы максимум проводимости достигался при сравнительно низкой температурѣ, постоянная b должна быть велика, т. е. тѣло должно имѣть большую отрицательную теплоту диссоціаціи. Изъ всѣхъ изученныхъ кислотъ самой подходящей въ этомъ отношеніи является $\text{РН}_2\text{О}_2$. Я нашелъ для раствора концентрации 1,014:

¹⁾ Получается интегрированіемъ ур. (36), которое даетъ $\alpha = C e^{-bt}$ откуда

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_0} = e^{-b(t_1 - t_0)}$$

Прим. перев.

t = 39 44 49 54 59 65 71 79 91
 λ = 1182 1198 1202 1206 1202 1195 1181 1152 1099

Слѣдовательно, фосфорноватистая кислота представляет наибольшую проводимость при 54—55°. Точно такъ же я нашелъ максимумъ при 74—75° для H_3PO_4 въ 3-нормальномъ растворѣ. Легко вычислить, что максимумъ для HF будетъ при 54°, для $CHCl_3COOH$ при 81°. Выше этихъ температуръ коэффициенты отрицательны.

Итакъ, существуютъ электролиты, для которыхъ коэффициентъ измѣненія проводимости съ температурою отрицателенъ — что противорѣчитъ прежнимъ теоріямъ.

XXX.

Термонеutralность соляныхъ растворовъ (Гессъ).

Такъ какъ абсолютная величина теплотъ диссоціаціи (W) сильно диссоциированныхъ электролитовъ (солей, сильныхъ кислотъ и оснований) очень мала, также какъ и неразложенная часть 1—d, то въ выраженіи (33) для теплоты нейтрализаціи этихъ кислотъ и оснований члены (1—d) W исчезаютъ по сравненію съ X. Слѣдовательно, теплота нейтрализаціи всѣхъ сильныхъ кислотъ сильными основаниями почти одна и та же (13,7 до 13,9 по Томсену) и мало отличается отъ теплоты диссоціаціи воды (13,5). Далѣе, если двѣ соли, сильно диссоциированные, дѣйствуютъ другъ на друга (происходящія соли тоже будутъ сильно диссоциированы), то теплота реакціи почти равна нулю. Этотъ фактъ, являющійся прямымъ слѣдствіемъ теоріи диссоціаціи, былъ установленъ лѣтъ 50' назадъ и названъ «термонеutralностью соляныхъ растворовъ».

XXXI.

Диффузія соляныхъ растворовъ (Nernst).

Мы видѣли выше, что растворы солей представляютъ исключеніе изъ закона Вант-Гоффа, и что можно объяснить отклоненія, допустивъ частичную диссоціацію солей. По этой гипотезѣ продукты диссоціаціи должны диффундировать съ различными скоростями. Если они заряжены электричествомъ (каковы іоны)¹⁾, то одинъ изъ нихъ (H кислоты HCl напр.) будетъ диффундировать въ окружающую воду быстрѣе другого. Тогда вода будетъ заряжена электричествомъ (положительнымъ), сопровождающимъ тотъ іонъ, который диффундируетъ быстрѣе, а растворъ будетъ содержать противоположное электричество (отрицательное). Вслѣдствіе этой электризаціи, іонъ (H), перемѣщающійся быстрѣе, будетъ задерживаться электростатическими силами, между тѣмъ какъ другой (Cl) будетъ отталкиваться изъ предѣловъ раствора, и состояніе равновѣсія наступитъ тогда, когда заряды будутъ достаточны, чтобы заставить оба іона диффундировать съ равной скоростью. Анализъ вопроса показываетъ, что количество іона (H), движущагося быстрѣе, слишкомъ ничтожно для того, чтобы его можно было открыть обыкновенными химическими средствами, — выводъ, стоящій въ полномъ согласіи съ опытомъ. Подробнымъ объясненіемъ этого явленія мы обязаны Нернсту.

Представимъ себѣ очень разведенный растворъ, въ которомъ безъ большой погрѣшности можно было бы допустить электролитъ вполнѣ диссоциированнымъ. Такъ какъ

¹⁾ Должно имѣть въ виду, что по теоріи іоны предполагаются содержащими электрическіе заряды. такъ что напр. въ водномъ растворѣ HCl содержатся іоны H^+ и Cl^- , въ растворѣ KCl іоны K^+ и Cl^- и проч.
 Прим. перев.

оба іона подь конецъ диффундируютъ съ одинаковою скоростью, то ихъ можно считать образующими одну систему. Такъ какъ положительный зарядъ одного равенъ отрицательному заряду другого, то электростатическое дѣйствіе на положительный іонъ равно и противоположно такому же дѣйствію на отрицательный, и система обоихъ іонъ не испытываетъ никакого движенія отъ электростатическихъ силъ. Единственная дѣйствующая сила есть осмотическое давление раствора, аналогичное давленію газа, которое гонитъ его въ пустое пространство.

Когда тѣло приводится въ движеніе дѣйствіемъ какой нибудь силы, его скорость (ставъ постоянною) равна отношенію этой силы къ тренію, которое испытывало бы тѣло, еслибы оно двигалось со скоростью 1. Треніе нашей системы есть сумма треній обоихъ іонъ. Изъ изслѣдованій Кольрауша надъ проводимостью извѣстна скорость, съ которою перемѣщается іонъ подь вліяніемъ данной электродвижущей силы, и можно вычислить треніе этого іона въ водѣ, какъ это сдѣлано Кольраушемъ.

Пусть R_1 и R_2 будутъ найденныя такимъ образомъ величины тренія для обоихъ іонъ диссоціированной соли, P —осмотическое давленіе въ какой-нибудь плоскости сѣченія жидкости и P_1 — то-же давленіе въ плоскости сѣченія, отстоящей отъ первой на 1 сантиметръ. Если предположимъ, что концентрація на 1 больше въ первомъ сѣченіи, чѣмъ во второмъ, то скорость перемѣщенія 1 граммъ-молекулы соли

$$K = \frac{P - P_1}{R_1 + R_2}.$$

Эта скорость называется «постоянною диффузіи». По приведенной формулѣ постоянную диффузіи можно вычислить изъ осмотического давленія и тренія іонъ, которыя извѣстны, и провѣрить полученныя такимъ образомъ результаты. Вотъ числа, найденныя Нернстомъ для электролитовъ типа IJ:

Постоянныя диффузіи при 18°.

	Наблюд.	Вычисл.
Хлористоводородная кислота	2,30	2,49
Азотная »	2,22	2,27
Ѣдкое кали	1,85	2,10
Ѣдкій натръ	1,40	1,45
Хлористый натрій	1,08	1,12
Бромистый »	1,10	1,13
Иодистый »	1,05	1,12
Азотнонатріевая соль	1,03	1,06
Муравьионатріевая соль	0,95	0,95
Уксусонатріевая »	0,78	0,79
Сульфобензоловый натрій	0,74	0,74
Хлористый калий	1,29	1,47
Бромистый »	1,40	1,48
Иодистый »	1,34	1,48
Азотнокалиевая соль	1,22	1,38
Хлористый аммоній	1,30	1,44
» литій	0,97	0,92
Бромистый »	1,05	0,93
Иодистый »	0,94	0,93
Азотносеребряная соль	1,27	1,25.

Согласіе должно считаться очень хорошимъ, ибо измѣренія были сдѣланы разными наблюдателями, и числа часто отличаются на 20% другъ отъ друга.

Коеффициентъ измѣненія тренія іонъ съ температурой составляетъ въ среднемъ — 0,022 на градусъ, а осмотического давленія 0,003 на градусъ при 18°. Слѣдовательно, возрастаніе скорости диффузіи составляло-бы 0,025 ея величины при этой температурѣ ¹⁾; оно найдено равнымъ 0,026

¹⁾ Если o и $г$ представляютъ осмотическое давленіе и треніе при 18°, то при 18+ t они будутъ $o(1+0,003t)$ и $г(1-0,022t)$. Слѣдовательно, если при 18° скорость диффузіи равна $o/г$, то при 18+ t она будетъ $o(1+0,003t) : г(1-0,022t) = o/г(1+0,025t)$.

разными физиками, такъ что эта средняя хорошо согласуется съ теоретическимъ числомъ.

XXII.

Объясненіе концентраціонныхъ токовъ (Helmholtz, Nernst).

Если растворъ NaCl привести въ соприкосновеніе съ водою и погрузить въ обѣ жидкости по неполяризующемуся электроду, то можно замѣтить въ гальванометрѣ токъ, идущій въ жидкости отъ воды къ раствору NaCl. Это происходитъ отъ того, что треніе іона Cl въ водѣ слабѣе, нежели іона Na, какъ показали измѣренія Кольрауша. Оба іона (которые вначалѣ содержатся въ растворѣ въ равномъ количествѣ) гонятся въ воду однимъ и тѣмъ-же осмотическимъ давленіемъ; поэтому въ единицу времени переходитъ больше іонъ Cl, которые и сообщаютъ свое отрицательное электричество электроду, погруженному въ воду. Такимъ образомъ, отрицательный токъ идетъ отъ раствора въ воду, положительный — въ противоположномъ направленіи.

Напряженность этого тока, какъ показалъ Гельмгольцъ, можетъ быть вычислена изъ упругостей пара соприкасающихся жидкостей и тренія іонъ. Нернстъ вывелъ ее изъ осмотического давленія (которое пропорціонально упругости пара). Послѣдній методъ имѣетъ ту выгоду, что позволяетъ намъ представить себѣ силы, приводящія электричество въ движеніе. Впрочемъ, его можно примѣнить во многихъ случаяхъ, гдѣ прежніе методы не годятся.

Такъ какъ различныя приложенія теоретическихъ выводовъ Нернста еще не опубликованы, то мы не считаемъ возможнымъ здѣсь ихъ описывать ¹⁾.

¹⁾ См. статью Нернста въ Zeitschrift für phys. Chemie, IV Band, p. 372 (1889).
Прим. перев.

XXXIII.

Зависимость между проводимостью и химическимъ строеніемъ кислотъ (Ostwald).

Оствальдъ нашелъ весьма важные факты при своихъ продолжительныхъ изслѣдованіяхъ надъ соотношеніемъ между постоянной диссоціаціи и строеніемъ кислотъ, и изученіе проводимости позволяетъ намъ теперь добывать болѣе опредѣленные указанія касательно группировки атомовъ въ молекулахъ органическихъ кислотъ (капитальная задача современной органической химіи), чѣмъ примѣнявшіеся до сихъ поръ физическіе методы. Вообще, кислота становится сильнѣе при замѣщеніи H извѣстными радикалами (напр. NO₂, OH, Cl, Br и др.) и слабѣе при замѣщеніи H другими (напр. NH₂, CH₃ и др.). Недостатокъ мѣста не позволяетъ намъ вдаваться въ разсмотрѣніе этого вопроса.

XXXIV.

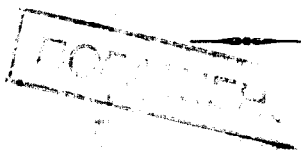
Мы старались изложить выше выводы новыхъ гипотезъ (1886—87) относительно тѣлъ, находящихся въ растворѣ, и, въ частности, электролитовъ. Методы, примѣняемые въ попыткахъ разрѣшить представлявшіяся задачи, болѣею частью, сходны съ тѣми, которыя употребляются въ физической наукѣ, но результаты отличны отъ обыкновенно получаемыхъ въ физикѣ.

Физика преимущественно занимается самыми разнообразными свойствами небольшого числа тѣлъ, тогда какъ химія, напротивъ, изучаетъ на многихъ веществахъ небольшое число свойствъ.

По числу изученныхъ тѣлъ, описанныя нами изслѣдованія, конечно, входятъ въ предметъ химіи; но и физики.

на ряду съ химиками и физиологами, содѣйствовали развитію изложенныхъ идей.

Задачи, которыми мы занимались, относятся къ промежуточной области, очень мало изученной, и которая, въ нѣсколькихъ отношеніяхъ, стоитъ на границѣ давно существующихъ наукъ. Эти чрезвычайно выгодныя обстоятельства допускаютъ всестороннее изученіе явленій, и вотъ чѣмъ объясняется быстрое развитіе предмета, который, надо надѣяться, будетъ продолжать свое прогрессивное движеніе.



ОПЕЧАТКИ.

<i>Стран.</i>	<i>Строка</i>	<i>Напечатано</i>	<i>Слѣдуетъ</i>
- 14	1 снизу	не можетъ	не можетъ быть
15	2 сверху	большое	большее
26	12 снизу	кода	когда