

ИЗЪ ОБЛАСТИ КАТАЛИЗА.

Дм. Турбаба,

Экстраординарнаго профессора Томскаго Технологическаго Института
ИМПЕРАТОРА НИКОЛАЯ II.

ТОМСКЪ.

Паровая типо-литографія П. И. Макушина, Благовѣщ. пер., соб. д.

1901.



Вмѣсто предисловія.

Въ февралѣ 1888 года я докладывалъ физико-химической секціи Общества опытныхъ наукъ при Харьковскомъ университетѣ нижеслѣдующую свою работу. Такъ какъ за 1888 годъ протоколы этой секціи не печатались, да и нигдѣ вообще не печаталъ я этой своей работы, далѣе, такъ какъ она является прямымъ началомъ работы, сдѣланной мною въ Лейпцигѣ въ 1899—1900 годахъ, то я привожу ее здѣсь, вмѣсто предисловія, въ томъ видѣ, какъ я нѣкогда докладывалъ ее.

„Первой задачей я поставилъ себѣ изучить диссоціацію паральдегида. Паральдегидъ съ точкой плавленія $10,5^{\circ}$ и кипѣнія 124° — 125° былъ взятъ для этихъ опытовъ.

Диссоціацію я изучалъ, опредѣляя плотность пара чистаго паральдегида въ приборѣ Гофманна.

При 100° (въ парахъ воды), при 132° (въ парахъ амиловаго спирта), при 165° (въ парахъ кумола) вмѣсто теоретической плотности паральдегида, равной 4,56, получены въ самомъ началѣ нагрѣванія плотности, соответственно равныя 4,41—4,46—4,48. Совершенно таже высота ртутнаго столба во внутренней трубкѣ Гофманновскаго прибора, т. е. таже плотность, сохраняется и въ теченіе цѣлыхъ трехъ часовъ послѣдующаго нагрѣванія. Слѣд. разности наблюденныхъ плотностей отъ теоретической слѣдуетъ приписать погрѣшностямъ опыта, а не начинающемуся распаденію паральдегида. Въ виду этихъ данныхъ я подвергаю сомнѣнію указаніе Weidenbusch'a (см. Бейльштейна ¹⁾), что паральдегидъ уже при перегонкѣ подъ обыкновеннымъ давленіемъ, т. е. при 124° , отчасти переходитъ въ альдегидъ. Не содержалъ ли паральдегидъ у Weidenbusch'a нѣкотораго количества какого нибудь летучаго катализатора? Тогда вполне понятно такое отношеніе его къ перегонкѣ.

¹⁾ Здѣсь, какъ и всюду ниже, въ этой работѣ, цитируя Бейльштейна, я цитирую соответствующее мѣсто изъ его извѣстнаго Handbuch d. organischen Chemie.

При 184° (въ парахъ анилина) начинается ясное, хотя и очень медленное разложение паральдегида: послѣ двухъ часовъ нагрѣванія плотность уменьшилась до 4,12, что при допущеніи распада частицы паральдегида только на 3 частицы альдегида соотвѣтствуетъ $14,5\%$ разложения ($= \frac{4,56-4,12}{4,56-1,52} \times 100$). Судя по скорости разложения, приблизительно одинаковой какъ въ началѣ опыта, такъ и послѣ 2 часовъ нагрѣванія, нужно заключить, что о близости къ предѣлу разложения не можетъ быть и рѣчи.

При 210° (въ парахъ этиль-бензоата) разложение еще быстрѣе: послѣ 2 час. 15 мин. нагрѣванія плотность пала до 3,70; но здѣсь углистый налетъ на стѣнкахъ внутренней трубки Гофмановскаго прибора указываетъ уже на глубокое распадение частицы паральдегида, на обугливаніе. Въ виду послѣдняго явленія и близости температуръ 184° и 210° едва ли возможно допустить, что разложение паральдегида при 184° представляетъ только распадение его частицы на три частицы альдегида; несравненно вѣроятнѣе допустить, что, если и происходитъ послѣдняя реакція, то на ряду съ нею идетъ и глубокое разложение частицы паральдегида.

Если же при температурахъ $100-165^{\circ}$ и возможно наблюдать чистое разложение (только на альдегидъ), то пришлось бы паральдегидъ подвергать нагрѣванію при этихъ температурахъ въ теченіе очень и очень долгаго времени.

Оставивши изученіе плотности пара чистаго паральдегида, я занялся изученіемъ отношенія его пара при 100° къ различнымъ реагентамъ въ томъ же приборѣ Гофманна.

Основываясь на томъ, что H_2SO_4 , HCl , COCl_2 (Kekule und Zincke Lieb. Ann. 1872) полимеризуютъ альдегидъ и разлагаютъ при нагрѣваніи паральдегидъ, я поставилъ своей задачей испытать, не будетъ ли это общимъ свойствомъ всѣхъ полимеризаторовъ альдегида, т. е. превращать альдегидъ въ паральдегидъ при обыкновенной температурѣ и обратно при высшей (напр. 100°) разлагать паральдегидъ на три частицы альдегида не свойственно-ли *только* однимъ и тѣмъ же веществамъ?

Если расположить вещества подъ двумя рубриками α и β , то

α HCl ; HNO_3 ; H_2SO_4 ; COCl_2 ; SO_2 ; $(\text{CN})_2$; ZnCl_2 ; CaCl_2 ; ?
 β HCl ; HNO_3 ; H_2SO_4 ; COCl_2 ; ?; ?; ?; ?; HgBr_2

оказывается (какъ было извѣстно до моихъ опытовъ), что вещества подъ рубрикой α полимеризуютъ при обыкновенной температурѣ альдегидъ, а вещества подъ рубрикой β разлагаютъ при высшей температурѣ паральдегидъ. Слѣдовательно, руководясь моей гипотезой, я долженъ былъ изучать

дѣйствіе при 100° SO_2 , $(\text{CN})_2$, CaCl_2 и ZnCl_2 на паральдегидъ, а на альдегидъ дѣйствіе HgBr_2 при обыкновенной температурѣ.

1) Съ сѣрнистой кислотой я произвелъ 5 опытовъ. Количество ея сравнительно съ паральдегидомъ было отъ 22 до 68 разъ меньше, чѣмъ паральдегида; причемъ всегда получалась различная скорость разложенія. Причину этой различной скорости я не выяснилъ достаточнымъ числомъ опытовъ²⁾.

Предѣлъ же разложенія во всѣхъ 5 опытахъ былъ очевидно близокъ къ 100% , т. е. къ полному разложенію паральдегида, хотя ни въ одномъ опытѣ не былъ достигнутъ.

2) Плавленный хлористый кальцій медленно разлагаетъ паральдегидъ при 100° .

3) Хлористый цинкъ производитъ при 100° очень быстрое уменьшеніе плотности пара паральдегида, которое сопровождается очень скоро побочной реакціей (осмоленіемъ?).

4) Цианъ ни сухой, ни влажный не дѣйствуетъ на паральдегидъ при 2-хъ часовомъ нагреваніи; высота ртутнаго столба совершенно та же послѣ двухъ часовъ нагреванія, какъ и въ началѣ опыта.

Итакъ оказалось, что одинъ цианъ не подходитъ подъ рубрику β . Поэтому я провѣрилъ показаніе Lieben'a о полимеризаціи альдегида цианомъ. Полимеризацію альдегида я производилъ, вводя въ трубку, содержащую насыщенный паръ альдегида надъ ртутью при комнатной температурѣ, разные вещества. При такихъ опытахъ оказалось, что SO_2 , CaCl_2 , ZnCl_2 и HgBr_2 черезъ нѣсколько сутокъ очень сильно уменьшаютъ упругость пара альдегида, а цианъ ни сухой, ни влажный не дѣйствуетъ.

Далѣе своими опытами я присоединилъ къ рубрикамъ α и β селену (HgCl_2) и борную кислоту. Особенно интересны опыты съ послѣднимъ веществомъ. Борная кислота, высушенная надъ сѣрной, черезъ 50 минутъ нагреванія съ паральдегидомъ при 100° приводитъ его плотность до 1,58 (теоретическая плотность альдегида = 1,52).

Сплавленный борный ангидридъ черезъ 5—10 минутъ при 100° разлагаетъ 90% , черезъ 20—25 минутъ 100% паральдегида и при дальнѣйшемъ часовомъ нагреваніи совершенно не измѣняетъ высоты ртутнаго столба (плотность найдена равной 1,53).

Между тѣмъ при обыкновенной температурѣ борная кислота (прокаленная для удаленія сѣрной, выкристаллизованная изъ раствора и промтая между пропускной бумагой) не дѣйствуетъ на альдегидъ; но стоитъ ее нѣсколько

²⁾ Теперь вполне ясна эта разная скорость подъ влияніемъ различной массы катализатора (SO_2). Цифровыя данныя этихъ опытовъ, къ сожалѣнію, утеряны, такъ что кривая скорости не можетъ быть прослѣжена.

обезводить, напримеръ, высушить при 100° , какъ она сильно дѣйствуетъ на альдегидъ, быстро уменьшая при обыкновенной температурѣ упругость его насыщеннаго пара, и тѣмъ быстрее, чѣмъ до высшей температуры была нагрѣта.

Слѣдовательно, $B(OH)_3$ является веществомъ, индифферентнымъ къ альдегиду, а полимеризуютъ альдегидъ и разлагаютъ (при 100°) паральдегидъ ангидриды этого вещества.

Такимъ образомъ теперь рубрики α и β представляются таковыми:

α	β
HCl	HCl
HNO ₃	HNO ₃
H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄
COCl ₂	COCl ₂
SO ₂	SO ₂
ZnCl ₂	ZnCl ₂
CaCl ₂	CaCl ₂
HgBr ₂	HgBr ₂
HgCl ₂	HgCl ₂
Ангидриды $B(OH)_3$	Ангидриды $B(OH)_3$

Слѣдовательно я могу съ большою вѣроятностью высказать, что во первыхъ только тѣ вещества, которыя при низшей температурѣ уплотняютъ альдегидъ, при высшей приведутъ его въ первоначальное состояніе; во вторыхъ, что эти явленія полимеризаціи альдегида и деполимеризаціи паральдегида представляютъ, повидимому, образецъ контактнаго вліянія веществъ.

Примѣчаніе. Geuther и Cartmell (Lieb. Ann. 112, 16) показали, опровергая прежнее наблюденіе Fehling'a, что абсолютно чистый альдегидъ не полимеризуется однимъ дѣйствіемъ низкой температуры. Точно также не полимеризуется онъ и дѣйствіемъ одного давленія, не превосходящаго давленія 200 атмосферъ. (Сжиманіе чистаго альдегида я производилъ въ простомъ приборѣ Кальете для обращенія газовъ въ жидкое состояніе). Прибавлю еще, что при 100° оказываются совершенно индифферентными къ паральдегиду вода, уксусная кислота, пемза, высушенная SiO_2 и HgJ_2 , а къ альдегиду при обыкновенной температурѣ гипсъ“.

Итакъ, эта работа въ началѣ 1888 года позволила мнѣ, опираясь на опытъ, высказать то соотношеніе между полимеризаторами альдегида и деполимеризаторами паральдегида, которое теперь является прямымъ слѣдствіемъ теоретическихъ соображеній, доставляемыхъ термодинамикой для этого класса химическихъ явленій. Именно въ настоящее время ¹⁾ принимаютъ, что для

¹⁾ Van't Hoff Vorlesungen I, 210, 1898.

реакцій, ограниченныхъ предѣломъ. предѣлъ этотъ не измѣняется отъ присутствія веществъ каталитическихъ, измѣняется только скорость (увеличивается или уменьшается). „Катализаторы, однимъ словомъ, дѣйствуютъ такъ, что сообщаютъ процессу другую единицу времени, оставляя все прочее неизмѣненнымъ“¹⁾.

Вантгоффъ (loco stato) пишетъ: „Изъ этой неспособности такого рода контактныхъ веществъ производить измѣненіе предѣла реакцій необходимо вытекаетъ, что то контактное вещество, которое ускоряетъ одну изъ двухъ, ведущихъ къ равновѣсію реакцій, должно ускорять и другую, обратную первой“.

Коелішен²⁾, облекая въ математическую форму подобныя разсужденія, даетъ для скорости реакціи, получающейся какъ результатъ двухъ скоростей противоположныхъ реакцій, выраженіе:

$$K_1 C_1^{n_1} C_2^{n_2} C_3^{n_3} - K_2 C_1'^{n_1'} C_2'^{n_2'} = - \frac{dC}{dt},$$

($C_1 C_2 C_3 - C_1' C_2' C_3'$ — активныя массы, а $n_1, n_2, n_3, n_1', n_2', \dots$ — известные численные коэффициенты въ уравненіи Гульдберга—Вааге), что при достиженіи равновѣсія сводится къ

$$\frac{C_1^{n_1} C_2^{n_2} C_3^{n_3}}{C_1'^{n_1'} C_2'^{n_2'} C_3'^{n_3'}} = \frac{K_2}{K_1} = K$$

Отъ присутствія катализатора выраженіе для скорости реакціи постольку измѣняется, поскольку въ коэффициенты скорости K_1 и K_2 входятъ еще факторы для концентраціи катализатора. Уравненіе реакціи останется такимъ образомъ въ своей сущности не измѣненнымъ, только константы скорости получаютъ другія численныя величины, большія или меньшія, смотря по тому, имѣемъ ли мы дѣло съ ускоряющимъ или замедляющимъ реакцію катализаторомъ. Спрашивается, одинаково ли нѣтъ дѣйствіе катализатора въ количественномъ отношеніи на обѣ противоположныя реакціи?

Въ первомъ случаѣ, константа равновѣсія, равная отношенію обѣихъ константъ скоростей, остается неизмѣнной, въ другомъ — отъ прибавки катализатора она дѣлается большей или меньшей. Основные законы энергетики ведутъ насъ необходимо къ убѣжденію, что послѣдній случай невозможенъ. Ибо, если бы двѣ противоположныя реакціи были различно видоизмѣнены, равновѣсіе системы измѣнилось бы. Это измѣненіе могло бы безъ всякой компенсаціи быть получено въ формѣ работы на счетъ теплоты окружающей среды, тѣмъ, что можно было бы скомбинировать въ круговой процессъ одну реакцію съ прибавкой катализатора, а обратную безъ катализатора, что противорѣчитъ второму основному положенію энергетики“.

¹⁾ Ostwald Lehrbuch d. allgem. Chemie (2 Aufl) 2^e S. 262.

²⁾ Die Chemische Dynamik d. Acetonkondensation, Zeitschrift für physik. Chemie XXXIII, 129, 1900.

Вышеприведенныя ссылки дѣлають необходимымъ первый выводъ, полученный мною эмпирически въ 1888 году, относительно связи ускоряющихъ катализаторовъ обратимой реакціи

$$(\text{CH}_3 \text{ CON})_3 \rightleftharpoons 3 \text{ CH}_3 \text{ CON},$$

для скорости которой имѣю

$$\frac{dc}{dt} = K_1 \text{ Cr} - K_2 \text{ Ca}^3;$$

а при равновѣсіи $K = \frac{K_1}{K_2} = \frac{\text{Cr}}{\text{Ca}^3}$

гдѣ K_1 и Cr —константа скорости разложенія и активная масса паральдегида, а K_2 и Ca —константа скорости образованія альдегида и активная масса его.

Чтобы изъ вышеприведенныхъ положеній Вантгоффа, Оствальда и Кэлихена вывести, какъ слѣдствіе, подмѣненное мною въ 1888 году соотношеніе между катализаторами вышеупомянутой обратимой реакціи, слѣдуетъ только установить слѣдующее: 1) въ виду нынѣшняго взгляда на катализъ (катализаторы не вызываютъ химическихъ реакцій, а только измѣняютъ ихъ скорости) слѣдуетъ теперь редакцію подмѣченного мною соотношенія измѣнить такъ: только тѣ вещества, которыя при низшей температурѣ ускоряютъ уплотненіе альдегида въ паральдегидъ, при высшей будутъ ускорять переводеніе послѣдняго въ первоначальное состояніе; 2) въ жидкой фазѣ при обыкновенной температурѣ равновѣсное состояніе при вышеупомянутой реакціи таково, что активная масса паральдегида очень сильно преобладаетъ надъ таковой альдегида, что было извѣстно и раньше моей работы 1888 года; тогда какъ при 100° въ парофазѣ имѣемъ совершенно обратное (хотя методъ опредѣленія плотности пара по Гофману и даетъ, какъ предѣль, сто процентовъ разложенія паральдегида, но теоретически, особенно еще принявши во вниманіе малую точность этого метода, нужно допустить не 100% разложенія паральдегида, а нѣсколько меньшее, хотя и близкое число); 3) вещества, будучи катализаторами извѣстной реакціи при обыкновенной температурѣ, вообще не теряютъ этой способности при высшей температурѣ (и обратно), особенно если эта высшая температура не далеко отстоитъ отъ первой, обыкновенной; такова въ моихъ опытахъ температура 100°.

Теперь непосредственно слѣдуетъ, что вещества, которыя, какъ цѣанъ, при обыкновенной температурѣ не вліяютъ на величину K_2 вышеприведеннаго уравненія, т. е. не увеличиваютъ скорости образованія альдегида, не будутъ при той же температурѣ вліять и на K_1 т. е. не ускорятъ распаденія паральдегида; слѣд. и при 100° не будутъ вызывать ускоренія распаденія паральдегида. Обратно, вещества, какъ сѣрнистый ангидридъ, вліяющіе на K_2 при обыкновенной температурѣ, будутъ при той же температурѣ вліять и на K_1 по нынѣшнему взгляду на катализъ, а слѣд. по посылкамъ

2-й и 3-й вызовутъ и при 100° распадѣніе (ускореніе распадѣнія) паральдегида на альдегидъ почти нацѣло.

При промежуточных температурах слѣдовало ожидать при равновѣсіи большаго равенства активныхъ массъ этихъ двухъ веществъ. Разысканіемъ такого равновѣсія я и занялся съ октября 1899 года въ Лейпцигской лабораторіи проф. Оствальда; причемъ сейчасъ же эта реакція, катализъ паральдегида, имѣющая очень много катализаторовъ и притомъ вполне различной природы, доставила возможность впервые въ широкомъ размѣрѣ, на опытъ провѣрить требованіе теоріи: *природа катализатора не вліяетъ на предѣлъ обратимой реакціи, а только на скорость.*

Именно катализъ паральдегида долженъ вести къ значительному расширенію первоначальнаго объема ввиду сильной разности въ удѣльных вѣсахъ между альдегидомъ и паральдегидомъ; пужно было опредѣлять это приращеніе объема паральдегида при самыхъ разныхъ катализаторахъ и посмотришь, будетъ ли оно при наступленіи предѣла катализа одинаковымъ, какова бы ни была природа избраннаго катализатора. Опыты мои подтвердили предсказанія теоріи; описанію ихъ я и посвящаю первую главу (настоящаго труда).

ГЛАВА ПЕРВАЯ.

О паральдегидѣ, взятомъ для опытовъ.

Въ началѣ работы я подвергалъ для очистки паральдегидъ (препаратъ отъ Kahlbaum'a) перегонкѣ съ дефлегматоромъ (собиралась порція кипящая 121° — 123°) и повторному отмораживанію. Последняя операція давала для точки плавленія такимъ образомъ очишаемаго паральдегида все высшія и высшія числа. Я прекратилъ отмораживаніе, когда получилъ паральдегидъ съ точкой плавленія, равной $12,50^{\circ}$ *) Цел. (термометръ нормальный, какъ и всюду ниже). Последній препаратъ не содержалъ воды (поскольку чувствительна для открытія воды реакція съ обожженнымъ мѣднымъ купоросомъ), а альдегида—развѣ ничтожныя количества: такой паральдегидъ не только при обыкновенной температурѣ, но даже и при нагрѣваніи съ твердымъ ѣдкимъ кали даетъ только слѣды желтой окраски; тогда какъ малыя количества альдегида, прибавленныя къ такому паральдегиду, и при обыкновенной температурѣ, а особенно при нагрѣваніи, даютъ при дѣйствіи твердаго ѣдкаго кали обильное образованіе бурой окраски, альдегидной смолы. Порція паральдегида этого приготовленія, плавающая при $12,20^{\circ}$, имѣетъ при 15° удѣльный вѣсъ $S \frac{15^{\circ}}{4^{\circ}} = 0,9983$. [Подобное обозначеніе — $S \frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ — для удѣльнаго вѣса, измѣреннаго или вычисленнаго, при извѣстной температурѣ (15°) и отнесеннаго къ водѣ наибольшей плотности, принято и всюду ниже].

Въ послѣдующіе періоды своей работы для очистки продажнаго паральдегида (отъ Кальбаума) производилъ я слѣдующія три операціи:

1) перегонку одного паральдегида съ дефлегматоромъ; порція, кипящая ниже 121° , оставлялась для полученія альдегида; очень малая порція, кипящая выше 123° , отбрасывалась;

2) перегонку средней порціи, полученной послѣ первой операціи, кипящей 121 — 123° , надъ металлич. натріемъ, чѣмъ кромѣ отнятія воды достигается и превращеніе альдегида въ бурные нелетучіе продукты, и удаленіе многихъ катализаторовъ (если таковые случайно содержались въ продажномъ паральдегидѣ);

*) Температуры всюду въ этой работѣ даны по термометру Цельзія.

3) повторное отмораживание порции, очищенной перегонкой надъ натріемъ. Последняя операція однажды дала послѣдовательно порціи съ точками плавленія—11,80°—12,55°—12,61°. Изъ нихъ послѣдняя порція отплавлена болѣе, чѣмъ на половину, и тогда слитая (жидкая) часть замерзала при 12,58°, а оставшаяся (твердая)—при 12,57°. [Основываясь на послѣднихъ данныхъ, принимаю для точки плавленія очень чистаго паральдегида число 12,58° Цел. (съ ошибкой 0,05°), т. е. по крайней мѣрѣ на 0,5° выше, чѣмъ даетъ Lieben (см. Бейльштейнъ), имѣвшій, судя по точкѣ плавленія, болѣе чистый паральдегидъ, чѣмъ предыдущіе изслѣдователи, напр. Kekulé и Zincke].

Удѣльный вѣсъ такого паральдегида $S \frac{15,7^\circ}{4^\circ} = 0,99753$ или $S \frac{15,0^\circ}{4^\circ} = 0,99817$ (принимая для расширенія данныя Перкина, см. Бейльштейнъ) тотчасъ по приготовленіи. Когда же этотъ чистѣйшій паральдегидъ простоялъ при комнатной температурѣ (20°) въ теченіе 1 мѣсяца 8 дней, то его удѣльный вѣсъ $S \frac{50,5^\circ}{4^\circ} = 0,9584$, а простоявшаго 1 мѣсяць 20 дней. — $S \frac{17,4^\circ}{4^\circ} = 0,9963$ и $S \frac{50,5^\circ}{4^\circ} = 0,9581$, а сводя по даннымъ расширенія Перкина

имѣю $S \frac{15,7^\circ}{4^\circ} = 0,99768$, что показываетъ, что притягиванія влаги, вообще измѣненія при сохраненіи на воздухъ въ такомъ сосудѣ (склянка съ колпачкомъ) не было (или ничтожно малое). Основываясь на этихъ измѣреніяхъ, я во все время этой работы пользовался паральдегидомъ, сохраняющимся въ подобныхъ сосудахъ. Далѣе, тотъ же паральдегидъ далъ удѣльные вѣсы

$$S \frac{30,0^\circ}{4^\circ} = 0,98170 \text{ и } S \frac{30,05^\circ}{4^\circ} = 0,98155$$

Слѣдовательно $\frac{ds}{dt}$, коэффициентъ измѣненія плотности съ температурой, въ предѣлахъ 15° — 30° = 0,00116

$$30^\circ - 50^\circ = 0,00115$$

$$\text{почему } S \frac{25,0^\circ}{4^\circ} = 0,98746 \text{ и } S \frac{35,0^\circ}{4^\circ} = 0,97014.$$

Работалъ же я во всѣхъ ниже описанныхъ опытахъ съ паральдегидомъ, плавящимся при 12,2°—12,4°.

Относительно показанія Troeger'a¹⁾, что паральдегидъ способенъ при храненіи при обыкновенной температурѣ переходить почти нацѣло въ альдегидъ (въ теченіе года), я приведу 2 слѣдующихъ наблюденія.

1) Паральдегидъ, плавящійся при 12,58°, запаянъ въ трубку и поставленъ въ термостатъ 50,5° 7-го декабря 1899 года. 20 февраля 1900 г.

¹⁾ Berlin. Berichte 25, 3316.

точка плавления найдена при $12,32^\circ$. Трубка эта, вскрытая вновь 1-го мая, следовательно, подвергавшаяся нагреванию до $50,5^\circ$ въ течение $4\frac{2}{3}$ мѣсяца, дала т. плавлен. $= 12,22^\circ$.

Вновь запаявши паральдегидъ въ трубку и продержавъ непрерывно при $50,5^\circ$ еще три мѣсяца, опредѣлилъ я въ Бекмановскомъ приборѣ т. плавления $= 12,10^\circ$. Итакъ температура плавления упала только на $0,48^\circ$, при нагреваніи до $50,5^\circ$ въ течение $7\frac{2}{3}$ мѣсяца.

Термодинамика (см. van't Hoff, Vorlesungen, Die Chemische Statik, 47) позволяетъ вывести слѣдующее уравненіе:

$$-\frac{\Delta t}{a} = \frac{0.02 T^2}{W},$$

гдѣ $\frac{\Delta t}{a}$ — пониженіе въ градусахъ Цельзія точки замерзанія однопроцентнаго раствора какого нибудь вещества, имѣющаго въ такомъ растворѣ молекулярный вѣсъ $= m$; T и W — температура, отсчитанная отъ абсолютнаго нуля, и скрытая теплота плавленія чистаго растворителя.

Примѣняя это уравненіе къ данному случаю, т. е. желая опредѣлить, сколько во взятомъ паральдегидѣ за $7\frac{2}{3}$ мѣсяца образовалось альдегида соотвѣтственно пониженію точки замерзанія паральдегида на $0,48^\circ$, я долженъ T положить равнымъ $273 + 12,58$ т. е. $285,58^\circ$, m — равнымъ 44 (каковой молекулярный вѣсъ имѣетъ альдегидъ и въ парообразномъ состояніи, и въ растворахъ многихъ растворителей); наконецъ для W съ большой степенью вѣроятности можно взять 40 (приблизительно) калорій. (Физико-химическія таблицы Landolt'a даютъ для скрытой теплоты плавленія

Муравьиной кислоты	57,38 калорій.
Уксусной „	44,34 „
Глицерина	42,5 „
Лауриновой кислоты	44,9 „
Пчелинаго воска	42,3 „

Тогда предидущее уравненіе доставитъ для $\frac{\Delta t}{a}$ величину $\frac{0,02 \times (285,58^\circ)^2}{40 \times 44}$, равную $0,93^\circ$ Цельзія.

Слѣд. количество альдегида, вызывающее пониженіе т. замерзанія паральдегида на $0,48^\circ$, будетъ приблизительно равно $0,5\%$ альдегида.

(Предидущій расчетъ сдѣланъ въ предположеніи, что наблюдаемое пониженіе точки замерзанія паральдегида на $0,48^\circ$ вызвано только образованіемъ альдегида. Я пропустилъ доказать (качественно и количественно) присутствіе этихъ $1\frac{1}{2}\%$ альдегида потому, что это наблюденіе не составляло прямой цѣли моего изслѣдованія, а было сдѣлано мимоходомъ. Долженъ упомянуть здѣсь, что паральдегидъ этотъ за все теченіе опыта ($7\frac{2}{3}$ мѣсяца) сохранилъ безцвѣтность и однородность, но по выливаніи его изъ вскрытой

трубки въ Бэкманновскій приборъ для опредѣленія точки замерзанія я замѣчалъ каждый разъ появленіе на стѣнкахъ трубки ничтожнаго количества безцвѣтныхъ прозрачныхъ крупинокъ, очень похожихъ на тѣ, которыя встрѣчаются въ неоднородномъ, плохо проплавленномъ, стеклѣ. Такія крупинки, смоченныя паральдегидомъ, при лежаніи этой трубки на воздухѣ исчезали чрезъ нѣкоторое время. Я не изслѣдовалъ ихъ, главнымъ образомъ, въ виду ничтожнаго ихъ количества).

2) Порція паральдегида, простоявшая въ лабораторномъ шкафу при комнатной температурѣ около 2 мѣсяцевъ (кажется 2 м. 5 дней) въ склянкѣ съ притертою пробкою, но безъ колпачка, и плавящаяся въ началѣ при $+11,5^{\circ}$, дала къ концу этого срока т. плавл. $+1,5^{\circ 1}$).

Это, второе наблюденіе ясно противорѣчитъ первому, несравненно лучше обставленному: такъ какъ скорости химическихъ реакцій сильно возрастаютъ съ температурой, такъ какъ время во второмъ наблюденіи было въ три слишкомъ раза меньше, чѣмъ въ первомъ, нужно было, основываясь на первомъ опытѣ, ожидать совершенно ничтожнаго образованія альдегида во второмъ опытѣ. Получилось совершенно обратное: почти въ 20 разъ большее пониженіе точки замерзанія и, соотвѣтственно этому, обильное образованіе альдегида, приблизительно 10 %, если принять пропорціональность концентрации альдегида и пониженія точки замерзанія. Такой, неправильный результатъ я приписываю, вопервыхъ, значительно меньшей чистотѣ паральдегида во второмъ опытѣ, точка замерзанія котораго на $1,08^{\circ}$ была ниже таковой въ опытѣ первомъ, что, можетъ быть, указываетъ на загрязненіе его какимъ либо катализаторомъ; во вторыхъ, приписываю тому обстоятельству, что въ этомъ же шкафу, почти рядомъ со склянкой, содержащей паральдегидъ, не имѣвшей колпачка, а простую шлифованную, при томъ, можетъ быть, плохо, пробку, стояли двѣ плохо закрытыя склянки съ бензоломъ, насыщеннымъ при 0° газами HCl и SO_2 ; почему эти газы — катализаторы могли диффундировать въ склянку, содержащую паральдегидъ, и вызвать ускоренное образованіе альдегида.

Troeger (loco citato), наблюденіе котораго цитируетъ Бейльштейнъ, говоритъ, что при стояніи при обыкновенной температурѣ въ теченіе года паральдегидъ почти нацѣло превращается въ альдегидъ. „Bis auf eine geringe Menge unveränderten Paraldehydes ging nämlich bei der fractionirten Destillation Acetaldehyd von Siedepunkte $22-25^{\circ}$ über“.

Troeger не даетъ никакихъ данныхъ для сужденія о чистотѣ этого единственнаго образчика паральдегида, надъ которымъ сдѣлалъ онъ такое наблюденіе, ни о томъ, какъ сохранялся онъ въ лабораторной атмосферѣ, кромѣ

¹⁾ Запахъ альдегида очень ясенъ въ такомъ паральдегидѣ, кипѣвшемъ къ тому же долгое время при $20^{\circ}-32^{\circ}$.

того только указанія, что паральдегидъ сохранялся не въ темнотѣ, но и не стоялъ на прямомъ солнечномъ свѣтѣ. Можетъ быть этотъ образецъ паральдегида Troeger'a или содержалъ уже въ моментъ начала опыта примѣсъ какогонибудь катализатора, или, какъ то подозреваю и въ своемъ второмъ опытѣ, притянулъ нѣкоторые лабораторные пары — катализаторы, будучи сохраняемъ не въ герметически закупоренной склянкѣ. Въдѣ именно такое отношеніе при перегонкѣ — почти полное превращеніе въ альдегидъ — показываетъ паральдегидъ, содержащій примѣсъ катализаторовъ; съ другой стороны при обыкновенной температурѣ при равновѣсіи сильно преобладаетъ паральдегидъ, какъ то и было давно извѣстно, и вытекаетъ изъ данныхъ моего настоящаго труда. Ввиду всего вышесказаннаго я склоненъ гораздо больше считать заключеніе Troeger'a мало обоснованнымъ, чѣмъ видѣть въ немъ образчикъ тѣхъ „ложныхъ равновѣсій“, теорію которыхъ развилъ въ послѣднее время особенно Duhem, а Pelabon и Hélier доставили опытный матеріалъ (см. van't Hoff Vorlesungen I Heft, 207).

Порція паральдегида, приготовленная въ 3-й разъ (21 февраля 1900 г.) по методу, изложенному раньше, съ точкой плавленія $12,40^{\circ}$, дала слѣд. удѣльные вѣса:

$$S \frac{18,07^{\circ}}{4^{\circ}} = 0,9948 \text{ и } S \frac{18,07^{\circ}}{4^{\circ}} = 0,9953 \text{ (другой пикнометръ)}$$

$$S \frac{50,5^{\circ}}{4^{\circ}} = 0,9586 \text{ и } S \frac{50,5^{\circ}}{4^{\circ}} = 0,9584$$

вычисляю

$$S \frac{15,0^{\circ}}{4^{\circ}} = 0,9984 \text{ и } S \frac{15,0^{\circ}}{4^{\circ}} = 0,9989$$

Повидимому, разница образчиковъ паральдегида (какъ сказывается опы на точкѣ замерзанія), приготовленныхъ въ разное время, зависѣла главнымъ образомъ отъ содержанія воды, ибо примѣсъ въ малыхъ дозахъ послѣдней, имѣющей очень близкій удѣльный вѣсъ къ удѣльному вѣсу паральдегида, должна нечувствительно сказываться на удѣльномъ вѣсѣ послѣдняго.

О методѣ.

Употребленный методъ былъ методъ дилатометрическій. Стекланный приборъ, гдѣ производились измѣренія, имѣлъ форму обыкновеннаго дилатометра; только вмѣсто капилляра припаявалъ я къ резервуару обыкновенную тонкую трубку. Трубки эти до припайки къ резервуару тщательно калибровались короткимъ ртутнымъ столбикомъ. Къ такой трубкѣ припаявался резервуаръ изъ трубки гораздо болѣе широкаго просвѣта и недалеко отъ мѣста спайки резервуара дѣлалась алмазомъ черта (нижняя). Емкость этихъ

резервуаровъ до нижней черты измѣрена при определенной температурѣ обыкновенно водою, а иногда и ртутью.

Размеры дилатометровъ:

№ дилатометровъ.	Объемъ резервуара до нижней черты въ куб. сант.	Емкость одно-миллиметроваго отрезка тонкой трубки въ куб. сант.	Сколько одно-миллиметровыхъ отрезковъ тонкой трубки содержится въ резервуарѣ до нижней черты.
№ 2.	3.560 при $T = 14^{\circ}$	0,00706	504,3
№ 4.	3.6953 $T = 14^{\circ}$	0,00735	502,7
№ 5.	4.296 $T = 14^{\circ}$	0,00813	528,5
№ 6.	5.0465 $T = 14^{\circ}$	0,00728	693,2
№ 8.	7.981 $T = 14^{\circ}$	0,00815	979,6
№ 9.	6.5396 $T = 25^{\circ}$	0,00844	774,4
№ 10.	5.6133 $T = 25^{\circ}$	0,00832	674,8
№ 11.	10.731 $T = 18^{\circ}$	0,00984	1090,4
№ 12.	7.3165 $T = 18,5^{\circ}$	0,00408	1791,7

Для вычисления емкости при высшихъ температурахъ (не выше $50,5^{\circ}$) приняты коэффициентъ расширения стекла = 0,000025. Положеніе уровня содержимаго такихъ дилатометровъ отчитывалось на миллиметровой шкалѣ, укреплённой въ первыхъ опытахъ посредствомъ смолы къ тонкой трубкѣ такъ, чтобы нуль дѣленія шкалы совпадалъ съ нижней чертой. Но такой

способъ прикрѣпленія оказался неподходящимъ, ибо парафиновое масло, налитое на воду термостата, поднималось въ силу капиллярности между шкалой и тонкой трубкой дилатометра, растворяло (размягчало) прикрѣпитель смолу, и положеніе шкалы измѣнялось. Это скоро было замѣчено и такое прикрѣпленіе шкалы замѣнено укрѣпленіемъ обычнымъ винтовымъ зажимомъ съ кожаными прокладками. Эти зажимы держали превосходно. Какъ термостатъ я употреблялъ обыкновенный Оствальдовскій (см. *Lehrbuch d. allg. Chemie* II Band 633, 1893) температуры $50,5^{\circ}$ такой высоты, что весь дилатометръ былъ подъ водою. Въ началѣ же работы я пользовался неглубокимъ термостатомъ, верхушка тонкой трубки дилатометра была на воздухѣ; въ ней скоплялось немного жидкости, которую раньше отчета приходилось удалять нагреваніемъ.

Пустой, сухой дилатометръ взвѣшивался; твердые, порошковатые катализаторы вбрасывались чрезъ тонкую трубку въ резервуаръ, послѣ чего тонкая трубка протиралась пропускной бумагой, привязанной къ мѣдной проволоцѣ; жидкіе же катализаторы и паральдегидъ вливались чрезъ воронку съ оттянутой длинной трубкой соответственной толщины.

Внеся въ приборъ катализаторъ, я вновь взвѣшивалъ дилатометръ, что давало вѣсъ взятаго для опыта катализатора; иногда же, какъ при SO_2 и нѣкоторыхъ другихъ катализаторахъ, вѣса послѣднихъ опредѣлялись обычными аналитическими методами по окончаніи опыта, по вскрытіи дилатометра. По наполненіи прибора паральдегидомъ (тонкая трубка дилатометра опять вытиралась пропускной бумагой) приборъ запаивался и взвѣшивался, что давало вѣсъ взятаго для опыта паральдегида.

(Разумѣется въ приборѣ запаивался и нѣкій объемъ воздуха, который съ теченіемъ времени, когда паральдегидъ, превращаясь въ альдегидъ, сильно увеличивалъ свой объемъ, подвергался значительному сжиганію и притомъ, разумѣется, нѣсколько различному въ различныхъ дилатометрахъ. Но колебанія эти при различныхъ опытахъ не велики, максимумъ $0,5$ атмосферы, ибо давленіе этого воздуха возрастало съ 1 атмосферы до $1,5$ — $2,0$ атмосферъ въ разныхъ опытахъ, какъ это легко опредѣлить, зная длину столба первоначально запаиваемаго воздуха и длину по окончаніи катализа. Въ приборахъ устанавливалось далеко высшее давленіе отъ паровъ альдегида, такъ что эти измѣненія объема отъ нѣсколько различнаго давленія въ дилатометрахъ считаю далеко ниже другихъ погрѣшностей; да и опыты это вполне подтвердили. Какъ слѣдуетъ ожидать по теоріи, увеличеніе давленія будетъ вести къ меньшему количеству альдегида при равновѣсіи, а я иногда получалъ даже большій объемъ при большемъ же давленіи оставшагося въ дилатометрахъ воздуха—очевидно хотъ болѣе вліятельныхъ погрѣшностей. Н

Однажды, именно, когда катализатором былъ взятъ мѣдный купоросъ обезвоженный, тонкая трубка оканчивалась вверху шарикомъ, размѣра значительно большаго всей тонкой трубки; почему воздухъ, заглаженный въ приборъ, отъ расширенія температурнаго и, главное, вызваннаго катализомъ, очень мало увеличился въ своей упругости; слѣдовательно здѣсь, сравнительно съ прежними опытами, когда упругость этого воздуха возрастала иногда до 2 атмосферъ, слѣдовало по теоріи ожидать большаго расширенія; получилось же нѣсколько меньшее отъ причинъ, изложенныхъ ниже (см. детальное описаніе опыта съ CuSO_4) и оттого, что, очевидно, только большія давления ясно измѣняютъ предѣльное состояніе при этомъ катализѣ).

Тогда дилатометръ съ прикрѣпленной шкалой опускался въ термостатъ, отмѣчалось время, а черезъ 3—4 минуты дѣлался первый отчетъ уровня; послѣдній промежутокъ времени, 3—4 минуты, оказался по многимъ предварительнымъ опытамъ вполне достаточнымъ, чтобы содержимое дилатометра приняло температуру термостата, показало уровень далѣе неизмѣнный, ибо резервуаръ былъ длинный и тонкій цилиндръ, а тонкая трубка, не будучи тонкимъ капилляромъ, не показывала малыхъ разностей температуры.

При вычисленіи данныхъ опыта принималъ, что катализаторъ, даже когда онъ вполне растворялся сейчасъ или съ теченіемъ нѣкотораго времени въ паральдегидъ, объема своего, также и объема паральдегида не измѣняетъ. Непосредственно этого измѣненія объема опредѣлить нельзя, ибо оно вполне маскируется катализомъ. Можно только тамъ сдѣлать это, на примѣръ съ монохлоруксусной и трихлоруксусной кислотами, гдѣ раствореніе очень быстро, а катализъ очень медленный. Но въ послѣднемъ случаѣ расширеніе отъ катализа вполне не зависитъ отъ этого вышеупомянутаго измѣненія объема, ибо, зная всѣ паральдегида, я знаю и объемъ его; а ввиду очень медленнаго катализа я знаю начальный объемъ системы, когда разложеніе паральдегида еще равно нулю, т. е. имѣю всѣ элементы для вычисленія.

Можно вывести нѣкоторое понятіе объ этомъ измѣненіи объема при раствореніи катализатора, зная эти измѣненія при другихъ, сходственныхъ съ паральдегидомъ, растворителяхъ.

Напримѣръ, HgCl_2 , растворяясь въ спиртъ, если и измѣняетъ свой объемъ, то совершенно незамѣтно при точности, свойственной моимъ измѣреніямъ. Взявши опредѣленія И. Ф. Шредера (Менделѣевъ, Излѣдованіе растворовъ по удѣльному вѣсу ст. 418), имѣю, что 100 грам. *раствора* изъ 2,4 грам. $\text{HgCl}_2 + 97,6$ гр. спирта имѣютъ при 30° объемъ, равный 121,56 куб. сант. ($= \frac{100}{0,8227}$), а до растворенія сумма объемовъ этихъ компонентовъ составляетъ 121,54, или 121,543, или 121,545, или 121,55 куб. сант., смотря по тому, какой изъ (5,548—5,420—

до и послѣ растворенія будетъ $\frac{121,56-121,54}{20} = 0,001$ куб. сант. въ са-

СОСТАВЪ РАСТВОРА. Объемы
до и послѣ
растворенія.

[illegible]

Для вычисления этой таблицы взяты удѣльные вѣса 1.151 (нафталина) 1.203 (азобензола) и 1.159 (дифениламина) у Бейльштейна и у Landolt'a (Physikalisch—Chemischen Tabellen). остальные данныя изъ вышепоименованныхъ статей Zeitschrift f. ph. Chemie. Итакъ при образованіи этихъ растворовъ происходитъ то расширеніе, то сжатіе, для слабѣйшихъ растворовъ (1:100) измѣненіями объемовъ можно совершенно пренебрегать при точности моихъ опытовъ; для растворовъ болѣе крѣпкихъ (5:100) такое расширеніе, какъ $143.25 - 143.11 = 0.14$ куб. сант., или такое сжатіе, какъ $143.01 - 142.72 = 0.29$ куб. сант., отнесенныя къ тѣмъ количествамъ, съ которыми работала я (отъ 3.5 до 10.7 куб. сант., въ среднемъ 7 куб. сант.) даютъ измѣненія объемовъ $0.14/20 = 0.007$ и $0.29/20 = 0.014$ куб. сант., которыя чувствуются въ моихъ опытахъ, ибо равны миллиметру и болѣе тонкой трубки.

Изъ наиболѣе употребительныхъ растворителей спиртъ и обыкновенный эфиръ по своему химическому характеру наиболѣе*) подходятъ къ паральдегиду, и вышеприведенныя данныя подтверждаютъ справедливость сдѣланнаго мною допущенія относительно неизмѣняемости объемовъ при раствореніи катализаторовъ, когда послѣдніе взяты въ малыхъ количествахъ, о чемъ и старался я въ большинствѣ своихъ опытовъ; тѣмъ же опытамъ, гдѣ катализаторовъ взято болѣе обыкновеннаго количества (напр. монохлоруксусной кислоты — 6,7%, щавелевой — 3,3%, трихлоруксусной кисл. — 3,0%) я придаю наименѣе значенія; преимущественно эти опыты дали и большой процентъ для содержанія альдегида въ моментъ равновѣсія (см. главу „Разборъ опытныхъ данныхъ“).

Объемъ, занимаемый катализаторомъ, расчисленъ по его вѣсу и тѣмъ удѣльнымъ вѣсамъ, которые я могъ найти въ литературѣ; причемъ, если не могъ найти удѣльныхъ вѣсовъ этихъ катализаторовъ для 50,5°, или близкихъ температуръ, бралъ данныя для обыкновенной температуры, опять таки въ виду того, что ошибка отъ этого ничтожна при употребленіи мною этихъ катализаторовъ въ маломъ количествѣ сравнительно съ паральдегидомъ.

Далѣе, если катализъ шелъ такъ медленно, что въ началѣ его уровень долго оставался неизмѣннымъ, возможно было по этому уровню (и заранѣе вымѣренному дилатометру) перейти къ начальному — до катализа — объему паральдегида и катализатора, даже не зная вѣса паральдегида, а слѣдовательно и объема, имъ занимаемаго; а вычтя объемъ катализатора, знаю объемъ одного паральдегида до начала катализа. Принявъ послѣдній объемъ за 100 и наблюдая уровень при равновѣсіи, слѣдовательно, зная расширеніе отъ катализа, вычисляю расширеніе это для 100 объемовъ начального количества одного чистаго паральдегида.

Для катализомъ же быстро протекающихъ, когда за періодъ сваряженія для опыта и обогрѣванія дилатометра въ термостатѣ 50,5° уже начинается катализъ, необходимо знать и вѣсъ употребленнаго паральдегида, чтобы вычислить по удѣльному вѣсу его для 50,5° (принятому разъ навсегда равнымъ 0.9583) объемъ его до начала катализа.

Катализъ паральдегида сопровождается другой реакціей, назову ее просто осмоленіемъ, протекающей несравненно медленнѣе первой и сказывающейся въ уменьшеніи объема. Очень различная скорость этихъ 2 процессовъ позволяетъ наблюдать катализъ почти въ совершенной чистотѣ, какъ то показываетъ разсмотрѣніе нижеслѣдующихъ деталей при употребленіи разныхъ катализаторовъ. Если продержать долго при 50,5° паральдегидъ съ сильными катализаторами, напримѣръ SO_2 , то содержимое дилатометра сокращается очень значительно, далеко больше, чѣмъ на 8%, и превращается въ черный, тягучій, смолистый продуктъ, имѣющій характерный запахъ альдегидной смолы, нерастворимый въ водѣ, но растворимый въ спиртѣ.

*) Ацетонъ подходилъ бы еще болѣе, но соотвѣстныхъ данныхъ мною не найдено.

Детальное описание опытовъ.

Фосфорная кислота.

Какъ катализаторъ, я употреблялъ сиропообразный растворъ фосфорной кислоты, содержащій 70,4% H_3PO_4 . Этотъ катализаторъ даетъ съ паральдегидомъ два несмѣшивающихся слоя. Это раздѣленіе на 2 слоя исчезаетъ, когда образуется достаточно альдегида.

1) Дилатометръ № 5 содержитъ паральдегида 4.1818 грам.; начальный объемъ послѣдняго при 50,5° равенъ конечно $\frac{4.1818}{0.9583} = 4.364$ куб. сант.

Катализатора взято 0,116 грам. (3 капли); количество его опредѣлялось послѣ опыта титрованіемъ помощью КОН—индикаторъ фенолфталейнъ—всего содержамаго дилатометра. Слѣдовательно, относя каталитическое дѣйствіе къ молекуламъ H_3PO_4 , въ этомъ опытѣ имѣю 1,9% катализатора (H_3PO_4) относительно взятаго количества паральдегида.

Высота (въ миллиметрахъ) уровня надъ нижней чертой измѣнялась съ теченіемъ времени такъ:

Время. . . .	1 ч. 0 м.	1 м.	3 м.	10 м.	22 $\frac{1}{2}$ м.	40 м. ¹⁾	54 м.
Уровень. . .	19.4	20	20.2	22.1	25.3	30	33.7
Время. . . .	3 ч. 40 м. ²⁾	4 ч. 54 м.	5 ч. 9 м.	30 м.	51 м. ³⁾	9 ч. 12 м. в.	
Уровень. . .	53.0	57.0	58.6	59.3	60.0	62.5	

На слѣдующій день

Время.	9 ч. 25 м.	11 ч. 27 м.	12 ч. 2 м.	52 м.	2 ч. 0 м.	4 ч. 28 м.
Уровень.	62.5	63.0	63.0	62.8	62.8	62.5

Здѣсь опытъ прекращенъ.

¹⁾ Все еще видно два несмѣшивающихся слоя, но побурѣнія нѣтъ.

²⁾ Раздѣленіе на 2 слоя исчезло, содержимое дилатометра безцвѣтно.

³⁾ Содержимое все таки безцвѣтно.

Содержимое этого дилатометра и на слѣдующій день, даже до 5 час., однородно и безцвѣтно. Объемъ, при равновѣсіи, паральдегида и катализатора $= 4,300 + 63 \times 0.00813 = 4.8126$ куб. сант. Объемъ воднаго, нижняго слоя — катализатора $=^{0.116}/_{1.5155}$ (гдѣ 1,5155 есть удѣльный вѣсъ 70,4% раствора фосфорной кислоты, см. Менделѣевъ, Изслѣдованіе водныхъ растворовъ по удѣльному вѣсу стр. 362, 1887) т. е. 0.0773 куб. сант.; слѣдовательно, начальный общій объемъ $= 4.364 + 0.0773 = 4.4413$ куб. сант.; а потому при достиженіи равновѣсія расширеніе $= 4.8126 - 4.4413 = 0.3713$ куб. сант. или 8,51% начального, до катализа, объема паральдегида.

Для удѣльнаго вѣса 70,4% раствора фосфорной я взялъ число 1,5155, данное Кольраушемъ для 70,0% раствора при 15° Cels. На самомъ дѣлѣ слѣдовало бы взять число, нѣсколько меньшее; именно сперва слѣдовало увеличить 1,5155 соотвѣтственно содержанію H_3PO_4 , большому на 0,4%, чѣмъ у Кольрауша (но эта поправка мала, она измѣняетъ 3-тю децималь), а затѣмъ уменьшить соотвѣтственно расширенію отъ 15° до 50,5°. Данныхъ для расширенія растворовъ H_3PO_4 я не нашелъ, если же принять это расширеніе очень близкимъ къ расширенію раствора сѣрной кислоты въ 80,7% H_2SO_4 (см. цитированное выше сочиненіе Менделѣева стр. 116), то для удѣльнаго вѣса фосфорной слѣдуетъ взять число 1,47 — большей точности конечно не требуется. Тогда объемъ начальный $= 4.364 + 0.079 = 4.443$; расширеніе $= 4.8126 - 4.443 = 0.3696$ куб. сант. или 8,47%; поправка, какъ и слѣдовало ожидать, ничтожна; очень возможно, что большую погрѣшность вноситъ опусканіе неизвѣстной поправки на измѣненіе объема при полномъ сліяніи 2 слоевъ въ теченіе реакціи¹⁾.

2) Въ дневникѣ помѣчено: „наиболѣе тщательно обставленный опытъ“. Дилатом. № 10 содержалъ 1 каплю катализатора или 0.0302 грам. H_3PO_4 (опредѣлено титрованіемъ), т. е. 0,043 граммъ 70,4% раствора фосфорной кислоты, объема 0,029 куб. сант. ($= 0.043/_{1.5}$). Паральдегида взято 5,580 граммъ, слѣд., начальный объемъ его при 50,5° равенъ $\frac{5.580}{0.9583} = 5.822^2)$; почему начальный объемъ системы при 50,5° $= 5.822 + 0.029 = 5.851$ куб. сант. Высота (въ миллиметрахъ) уровня надъ нижней чертой измѣнялась съ теченіемъ времени такъ:

¹⁾ Дилатометръ № 5 по достиженіи предѣла, когда уровень при 50,5° былъ = 63 миллиметра надъ нижней чертой, былъ опущенъ на 20 минутъ въ ванну 17°; затѣмъ вновь перенесенъ въ термостатъ 50,5° и чрезъ 3—4 минуты показалъ уровень только 60 миллиметровъ, т. е. слабое превращеніе альдегида въ паральдегидъ происходитъ и при обыкновенной (17°) температурѣ.

²⁾ Слѣд. количество катализатора (H_3PO_4) въ % равно $\frac{0.302}{5.822} \times 100 = 0.52\%$.

21 февраля.

Время	1 ч. 0 м.	1 мин.	10 мин.	22 мин.	54 мин.
Уровень	29.6	30.0	31.4	33.3	38.0
Время	3 ч. 42 м.	4 ч. 40 м.	5 ч. 30 м.	51 мин.	9 ч. 12 м.
Уровень	44.3	47.3	50.2	51.0	60.6

22 февраля.

Время	9 ч. 25 м.	11 ч. 27 м.	12 ч. 52 м.	4 ч. 28 м.	5 ч. 40 м.
Уровень	78.0	79.3	80.3	82.0	82.2

Содержаніе дилатометра безцвѣтно и однородно.

23 февраля.

Время	9 ч. 34 м.	10 ч. 10 м.	1 ч. 27 м.	4 ч. 33 м.	5 ч. 40 м.
Уровень	84.7	85.2	85.2	85.3	85.2

24 февраля уровень не измѣнился (85.2).

26 " " = 85.0.

Положеніе уровня при равновѣсїи принято, конечно, = 85.2 миллиметра, конечный объемъ системы = $5.6164 + 85.2 \times 0.00832 = 6.3251$ куб. сант. Расширеніе равно $6.325 - 5.851 = 0.474$ куб. сант или 8.10% начального объема паральдегида.

3) Два предыдущіе опыта расчислены по вѣсу первоначально взятаго паральдегида; расчислять по первоначальному объему здѣсь нельзя, ибо реакція достаточно быстро протекаетъ. Третій опытъ съ тѣмъ же катализаторомъ не могъ быть расчисленъ такъ, какъ 2 предыдущіе: во время послѣдней операціи, взвѣшиванія, дилатометръ былъ разбитъ; почему, не зная вѣса паральдегида, я не могъ вычислить и его начального, до катализа, объема; но, опираясь на первое опредѣленіе (дилат. № 5), можно дать этотъ начальный объемъ, дѣлая, по всей вѣроятности, самую ничтожную ошибку. Въ этомъ третьемъ опытѣ катализатора взято наиболѣе, именно 0.123 грамма H_3PO_4 (опредѣлено титрованіемъ) или 0,175 грам. $70,4\%$ раствора фос-

формной кислоты. Дилатометръ опущенъ въ термостатъ 50.5° въ 12 ч. $55\frac{1}{2}$ м. Уровни надъ нижней чертой (въ миллиметрахъ) таковы (дилат. № 4):

21 февраля.

Время. . . .	12 ч. 58 м.	1 ч. 0 м.	1 ч. 1 м.	3 м.	10 м.	$22\frac{1}{2}$ м.	40 м.
Уровень. . .	20	20.7	21.0	21.6	23.2	26.3	$31.0^1)$
Время. . . .	54 м.	3 ч. 42 м.	4 ч. 40 м.	5 ч. 9 м.	30 м.	5 ч. 51 м.	9 ч. 12 м.
Уровень. . .	35.0	$51.3^2)$	55.0	56.0	56.8	57.0	59.4
Время. . . .	22 фев. 9 ч. 25 м.	11 ч. 27 м.	12 ч. 2 м.	52 м.	2 ч.	4 ч. 28 м.	
Уровень. . .	$59.1^3)$	59.9	59.7	59.7	59.7	59.7	59.4

За положеніе уровня, соответствующее состоянію равновѣсія, считаю 59.7 миллиметровъ надъ нижней чертой.

Дилатом. № 5 (см. опытъ 1), простоявшій въ термостатѣ $4\frac{1}{2}$ минуты (время по предварительнымъ опытамъ вполне достаточное, чтобы принять вполне температуру 50.5°) имѣетъ уровень въ 19.4 миллиметровъ надъ нижней чертой, объемъ же системы до начала реакціи = 4.441 куб. сант. Выбрасывая 4.300 куб. сант., т. е. объемъ резервуара до нижней черты, получаю $4.441 - 4.300 = 0.141$ куб. сант. или $0.141 : 0.00813 = 17.35$ миллиметровъ надъ нижней чертой для начального объема, если бы превращенія въ альдегидъ совѣмъ не было ($0.00813 =$ въ куб. сантим. объемъ 1 миллиметра трубки дилатометра № 5). Итакъ на $(19.4 - 17.35) = 2.05$ миллиметра поднялся уровень за время до первого отчета вслѣдствіе превращенія нѣкотораго количества паральдегида въ альдегидъ. Считая, что въ 12 часовъ 59 минутъ дилатометръ № 4 (резервуаръ состоитъ изъ болѣе тонкой трубки, чѣмъ у другихъ дилатометровъ) вполне уже принялъ температуру термостата, беру для уровня число $\frac{20.0 + 20.7}{2} = 20.35$, а вводя поправку, т. е. вычитая 2.05, имѣю 18.3 миллиметра надъ нижней чертой, какъ уровень до начала реакціи, катализа. Тогда, такъ какъ резервуаръ до нижней черты содержитъ 502.7 миллиметровыхъ

¹⁾ Все еще замѣтны 2 несмѣшивающихся слоя, но побурѣнія, осмоленія нѣтъ.

²⁾ Слой фосфорной слабо окрашенъ, паральдегидъ безцвѣтенъ.

³⁾ Нижний слой очень слабо окрашенъ. Если размѣшать содержимое дилатометра, то эта слабая окраска пропадаетъ.

отрѣзковъ тонкой трубки, объемъ паральдегида и воднаго нижняго слоя—фосфорной кислоты—до начала катализа $= 502,7 + 18,3 = 527,0$ миллиметровыхъ отрѣзковъ, а выбрасывая объемъ занимаемой фосфорной кислотой— $16,2$ въ тѣхъ же единицахъ ($\frac{0,175}{1,47 \times 0,00735} = 16,2$)—имѣю $504,8$ для объема паральдегида до начала реакціи; расширеніе же по достиженіи предѣла равно $59,7 - 18,3 = 41,4$ миллиметровыхъ отрѣзковъ или $\frac{41,4}{504,2} \times 100 = 8,21\%$ начального объема паральдегида.

Такъ какъ вѣсъ взятаго паральдегида $= 504,2 \times 0,00735 \times 0,9583$ ($0,9583$ есть вѣсъ въ граммахъ 1 куб. сант. паральдегида при $50,5^\circ$) $= 3,548$ грамма, то катализатора, въ видѣ H_3PO_4 , взято $\frac{0,123}{3,548} \times 100 = 3,5\%$ взятаго количества паральдегида

Не вводя таковой поправки для опредѣленія начального объема, принявши, что въ 12 ч. 58 м. катализъ еще не начался, я получилъ бы, что $(502,7 + 20 - 16,2)$ объемныхъ единицъ паральдегида по окончаніи катализа расширились на $(59,7 - 20)$ объемныхъ единицъ, что въ процентахъ равно $7,84$ —число ясно малое. Поправка начального объема въ опытѣ третьемъ на $2,05$ объемныхъ единицъ, сдѣланная въ предположеніи равенства скоростей реакціи какъ въ первомъ, такъ и въ третьемъ опытѣ, потому уже близка къ истинѣ, что начальные объемы паральдегида въ этихъ двухъ опытахъ очень близки другъ къ другу: въ первомъ 538 , а въ третьемъ 507 ; количество же катализатора, хотя и различно, но при неоднородности системы, при нерастворимости катализатора въ паральдегидѣ не можетъ сильно вліять на малую величину этого начального расширенія.

Щавелевая кислота.

1) Кристалловъ двухводной щавелевой взято $3,3\%$ сравнительно съ вѣсомъ паральдегида, именно паральдегида $3,440$ грамма, а щавелевой ($\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$) по титрованію $0,120$ граммъ. Катализъ даже при такомъ, сравнительно большомъ количествѣ катализатора протекаетъ медленно: именно, высота уровня надъ нижней чертой (въ миллиметрахъ) измѣнялась такъ:

12 декабря.				
Время	12 ч. 20 м.	37 м.	1 ч. 40 м.	4 ч. 50 м.
Уровень.	15	15,5	15,8	15,8

	13 декабря.		14 декабря.	
Время	9 ч. 25 м.	12 ч. 10 м.	9 ч. 40 м.	2 ч. 15 м.
Уровень.	19,0	20,0	31,3	36,0
	14 декабря.		15 декабря.	
Время	5 ч. 30 м.	9 ч. 37 м.	3 ч. 10 м.	5 ч. 20 м.
Уровень.	40,0	55,0	56,8	57,3
	16 декабря.		17 декабря.	18 декабря.
Время	9 ч. 28 м.	2 ч. 20 м.		
Уровень	59,4	59,4	—	59,4

Предѣлъ очевидно достигнуть черезъ 4 сутокъ.

Скорость катализа ясно возрастаетъ по мѣрѣ растворенія кристалловъ щавелевой; только 15-го декабря совершилось полное раствореніе этихъ кристалловъ, а скорость реакціи въ этотъ день, несмотря на близость къ предѣлу, значительно превосходитъ скорость въ началѣ реакціи, т. е. 12-го числа.

Подобное явленіе, замѣченное еще при сулемѣ (см. ниже), можетъ быть, представляетъ примѣръ „химической индукціи“*); но такъ какъ въ обоихъ случаяхъ имѣемъ дѣло съ неоднородными системами, то не будетъ ли справедливѣе приписать эту медленность расширенія въ началѣ катализа столь извѣстной разности въ скорости дѣйствія массъ раствореннаго вещества и твердой фазы, тѣмъ болѣе, что при отсутствіи движенія, катализаторы, растворяясь, очень медленно диффундируютъ вверхъ со два дилатометра?

Maximum расширенія=44,4 миллиметра или $44,4 \times 0,00704$ куб. сант. (0,00704 есть объемъ въ куб. сант. 1 миллиметра тонкой трубки дилатометра № 2, см. выше размѣры дилатометровъ). Принимая при $50,5^\circ$ удѣльный вѣсъ взятой щавелевой ($C_2O_4H_2 + 2H_2O$) за 1,60 (см. Chem. Handw. Fehling), получаю, что 100 объемовъ паральдегида расширились на 8,66 объемовъ, если вычисленіе вести по начальному объему (уровень на 15,0 мил.) вычетъ объемъ, занятый щавелевой. По вѣсу паральдегида (3,44 гр.), переводя на объемы, имѣю для того же расширенія 8,73; или въ среднемъ 8,70.

Если дилатометръ, взятый въ этомъ опытѣ, опустить по достиженіи предѣла (уровня 59,4) въ ледяную воду на 5 минутъ, а затѣмъ опять въ термостатъ $50,5^\circ$, то черезъ $2\frac{1}{2}$ минуты достигается прежній уровень=59,5.

*) См. Cohen, Studien z. Chem. Dynamik 95, 1896.

Когда же онъ простоялъ въ комнатной водѣ 21 минуту и затѣмъ перенесенъ былъ опять въ термостатъ $50,5^{\circ}$, то высота уровня была

черезъ 2	минуты по погруженіи		59,0
3	" " "		59,0
$6\frac{1}{4}$	" " "		59,0

т. е. превращеніе альдегида въ паральдегидъ за эти 21 мин. ничтожно. Но за 4 сутокъ стоянія этого раствора при комнатной температурѣ паральдегида образуется, конечно, уже замѣтныя количества: по перенесеніи въ термостатъ этого дилатометра и надлежащемъ обогрѣваніи его отсчитанъ тотчасъ уровень, равный только 35 миллиметрамъ, и только чрезъ нѣсколько дней—опять 59,5 миллиметровъ, какъ неизмѣнный въ теченіе нѣсколькихъ дней тахіум. Побурѣнія (осмоленія) содержимаго не замѣчалось никакого.

2) Кристалловъ двухводной щавелевой взято $0,58\%$ паральдегида, (по слѣднѣго взято 3,470 граммъ). Высоты уровней (въ миллиметрахъ) надъ нижней чертой таковы:

Время . .	19 янв.	20	22	23	24	25	26	29	
Уровень .	12	20	28	31	32,5	35	36,5	40,5	
Время . .	31 янв.	1 фев.	2	6	7	8	9	10	
Уровень .	42	43	44,2	46,3	47,0	47,1	47,8	48	
Время . .	12 фев.	14	15	16	17	19	21	24	26
Уровень .	49,0	49	49,5	50	50	50,8	50,4	50,8	50,5

Все время—полная безцвѣтность содержимаго дилатометра; объемъ системы въ началѣ $\frac{3,47}{0,9583} +$ объемъ щавелевой; за конечный принять $3,563 + 0,00706 \times 50,8$ (дилатометръ № 2); откуда, расширеніе вычисляется равнымъ $7,90\%$ начального объема паральдегида. Вычисленіе по начальному уровню здѣсь невозможно, ибо снаряженный для опыта дилатометръ простоялъ до погруженія въ термостатъ 19 января 3—4 дня при комнатной температурѣ, а за этотъ срокъ образовалось нѣкоторое количество альдегида, хотя и малое. (Дѣйств., считая за начальный уровень 12 миллиметровъ, имѣю для расширенія только $7,60\%$). Въ виду очень медленной въ концѣ катализа скорости слѣдовало бы опытъ продолжить нѣсколько дольше.

3) Взята щавелевая кислота, обезвоженная нагреванием на водяной бане и долгим стоянием в эксикаторе над H_2SO_4 . Количество ее равно 0,52% паральдегида (дилатом. № 9). Уровни (в миллиметрах) над нижней чертой таковы:

Время	22 февраля.			23 февраля.
	11 ч. 8 м.	12 ч. 2 м.	5 ч. 40 м.	съ утра до 5 ч. 40 м.
Уровень	26	26,1	26,1	31—34,5
Время	1 марта.	6 марта.	12 марта.	14 марта.
Уровень	76,8—77,7	86,6	91,0	91,8
Время	15 марта.	16 марта.	17 марта.	28 марта.
Уровень	92	92	92	92

Катализ достиг предѣла въ 21 день, и затѣмъ, въ теченіе 14 дней, уровень остался неизмѣннымъ; содержимое дилатометра оставалось постоянно безцвѣтнымъ. Вычисленіе расширенія вполне возможно здѣсь по начальному объему и дало 8,27%, ибо резервуаръ до нижней черты содержитъ 774,4 миллиметровыхъ отрѣзковъ тонкой трубки; почему начальный объемъ паральдегида $= 774,4 + 26 - 2,6 = 797,8$, гдѣ 2,6 — число дѣленій (отрѣзковъ), занимаемыхъ взятымъ вѣсовымъ количествомъ (0.0335 граммъ) щавелевой ($2.6 = \frac{0.0335}{1.5 \times 0.00844}$), за удѣльный вѣсъ при $50,5^\circ$ безводной щавеловой взято 1.5, а объемъ 1 миллим. отрѣзка $= 0.00844$ куб. сант. Расширеніе же $= 92 - 26 = 66$ отрѣзкамъ, что и составляетъ $\frac{66}{797.8} \times 100 = 8.27\%$.

28 марта этотъ дилатометръ перенесенъ въ термостатъ 35.2° . Уровень тотчасъ не наблюдался; приблизительно чрезъ 10 мин. уровень $= 72.8$ милл. надъ нижней чертой; это съ утра, тоже и въ 5 час. 40 мин.; затѣмъ уровень падалъ такъ:

Время	28 мар.	29	30	31	2 апр.	4 апр.
Уровень	72.8	68.5	65.5	63	58.5	55.1

Время	24 апр.	1 мая.	9 мая.	16 мая.	22 мая.	1 июня.
Уровень	42.5	41.3	41.0	40.6	40.7	40.8

Вѣроятно, 1 июня дилатометръ вынуть изъ термостата.

Вычисленіе, на сколько при 35.2° , достигая предѣла катализа, расширяются 100 объемовъ паральдегида, производилось такъ. При 25° резервуаръ до нижней черты дилатометра № 9 по вымѣркѣ водой имѣетъ объемъ $= 6.5396$ куб. савт., а 1 миллиметръ тонкой трубки имѣетъ емкость 0.00844 куб. савт. Принимая за коэффициентъ расширенія стекла 0.000025 , имѣю:

Конечный объемъ при 35.2° паральдегида и щавелевой равенъ $[40.7 \times 0.00844 + 6.5396] [1 + 0.000025 (35.2 - 25)] = 6.885$ куб. савт. Начальный объемъ паральдегида + щавелевая до катализа при 50.5° равенъ $[26 \times 0.00844 + 6.5396] [1 + 0.000025 (50.5 - 25)] = 6.764$ куб. савт. Слѣд. при 35.2° тотъ же начальный объемъ будетъ $6.684 = \frac{6.764 \times 0.9583}{0.9699}$, гдѣ 0.9583 и 0.9699 — величины удѣльныхъ вѣсовъ

чистаго паральдегида при 50.5° и 35.2° . Конечно слѣдовало бы взять удѣльные вѣса, принимая въ расчетъ малое количество (0.52%) растворенной щавелевой, но вліяніе этой малой примѣси сказывается почти одинаково и очень мало какъ на числитель 0.9583 , такъ и на знаменатель, почему имъ вполне возможно пренебречь. Слѣд. расширеніе отъ катализа при $35.2^{\circ} = 6.885 - 6.684 = 0.201$ куб. савт. Начальный же объемъ чистаго паральдегида, за вычетомъ объема щавелевой, выразится чрезъ $6.684 - \frac{0.0335}{1.5} = 6.662$ куб. савт.;

почему искомое расширеніе отъ катализа при 35.2° равно $\frac{0.201}{6.662} \times 100 = 3.02\%$. Это расширеніе приводитъ къ слѣдующему составу жидкой фазы въ моментъ равновѣсія, если только допустить, что объемы смѣсей альдегида и паральдегида можно вычислить изъ уд. объемовъ компонентовъ по правилу смѣшенія. Отношеніе послѣднихъ другъ къ другу, равное обратному отношенію ихъ уд. вѣсовъ, равно $1:1.276$ (см. главы объ альдегидѣ и паральдегидѣ). Почему превращеніе 1% паральдегида въ альдегидъ влечетъ увеличеніе 100 объемныхъ единицъ на 0.276 об. единицы; откуда слѣдуетъ, что найденное расширеніе (3.02%) отвѣчаетъ превращенію 10.94% паральдегида въ альдегидъ. Къ нѣсколько иному, хотя и достаточно близкому, результату приводитъ допущеніе пропорціональности расширенія и количества альдегида, образовавшагося изъ паральдегида; именно, такъ какъ расширенію, равному 8.20% начального объема паральдегида,

отвѣчаетъ содержаніе 33.9% альдегида въ смѣси (см. ниже), то найденное расширеніе (3.02%) указываетъ на 12.48% превращенія паральдегида при 35,2° въ моментъ достиженія равновѣсія, ибо

$$8.2 : 3.02 = 33.9 : 12.47$$

Послѣднее число (12.47) вѣрно въ первомъ (10.94), ибо получено при одинаковомъ, вѣрномъ только приблизительно, допущеніи о возможности примѣненія правила смѣшенія, но при значительно суженномъ интервалѣ.

Борный ангидридъ.

Для характеристики дѣйствія паральдегида на B_2O_3 при обыкновенной температурѣ былъ взятъ паральдегидъ, плавящійся при 12,2° и имѣвшій удѣльный вѣсъ $S \frac{15^\circ}{4^\circ} = 0.99833$, и оставленъ при комнатной температурѣ надъ кусками B_2O_3 въ теченіе 2 сутокъ. Отфильтровывая его отъ кусковъ B_2O_3 , я получалъ фильтратъ, тотчасъ же мутнѣющій на воздухѣ, а съ теченіемъ нѣкотораго времени дающій бѣлый кристаллическій осадокъ.

Удѣльный вѣсъ такого *мутнаго* паральдегида $S \frac{15^\circ}{4^\circ} = 0.99887$; если же отфильтровать отъ бѣлаго, кристаллическаго осадка, то удѣльный вѣсъ $S \frac{15^\circ}{4^\circ} = 0.99846$ т. е. почти такой же, какъ и исходнаго паральдегида.

Когда былъ взятъ паральдегидъ, плавящійся при 12.50° и настоявъ 4 сутокъ надъ B_2O_3 , то онъ даетъ мутный растворъ удѣльнаго вѣса $S \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.99888$.

Ясно, что взаимодействіе между этими 2 веществами въ теченіе 2 и даже 4 сутокъ очень слабое.

Этотъ мутный растворъ паральдегида, по прилитіи раствора КОН и выпариваніи до суха, далъ съ HCl ясную реакцію $B(OH)_3$ на куркуму.

Съ цѣлью испытать, не образовался ли въ теченіе 4 сутокъ хотя въ небольшихъ количествахъ альдегидъ, я такой отфильтрованный мутный растворъ смѣшивалъ съ КОН (твердымъ), прибавлялъ немного воды и даже при нагреваніи не получалъ сколько нибудь замѣтнаго желтобурого окрашиванія ¹⁾. Прибавленный же въ эту пробирку въ небольшихъ количествахъ альдегидъ вызвалъ тотчасъ при обыкновенной температурѣ обильное образованіе альдегидной, бурой смолы и разогрѣваніе жидкости. Слѣд., при комнатной температурѣ образованіе въ 4 сутокъ альдегида изъ паральдегида + B_2O_3 , если и происходитъ, то въ очень ничтожныхъ количествахъ. Также и дѣйствіе при

¹⁾ Одна изъ реакцій на альдегидъ, см. Бейльштейнъ. В. I.

обыкновенной температурѣ B_2O_3 на альдегидъ. кипящій при 22° , если и дало, то небольшія количества паральдегида, ибо такой альдегидъ, простоявшій 4 сутокъ въ запаянной трубкѣ надъ кусками B_2O_3 , слитый съ B_2O_3 , очень быстро и притомъ вполне улетучивался на воздухѣ, оставляя пленку борнаго соединенія, очевидно раствореннаго въ этой смѣси альдегида (и паральдегида), и имѣлъ яснѣйшій запахъ альдегида.

Итакъ B_2O_3 способенъ или растворяться безъ измѣненія въ смѣси паральдегида съ альдегидомъ, или, растворяясь, образовать нѣкоторое соединеніе. Этого вопроса дальше я не обследовалъ.

1) Порошокъ, недостаточно мелкій, B_2O_3 взять въ значительномъ количествѣ, далеко большемъ 3% вѣса паральдегида.

Уровни (въ миллиметрахъ) таковы (шкала обращена):

Время . .	13 декабря.		14 декабря.			15 декабря.
	12 ч. 22 м.	5 ч. 50 м.	9 ч. 40 м.	2 ч. 15 м.	5 ч. 30 м.	9 ч. 37 м.
Уровень . .	98	93	71	65	65	55
Время . .	15 декабря.		16 декабря.		18 декабря.	
	3 ч. 10 м.	5 ч. 20 м.	9 ч. 28 м.	2 ч. 20 м.	9 ч. 20 м.	
Уровень . .	51	48	43	39	46	

Объемъ до начала катализа (уровень 98) не достовѣренъ: могло образоваться нѣкоторое количество альдегида, а слѣдовательно объемъ, большій истиннаго, ибо я до погруженія дилатометра въ термостатъ слегка нагрѣвалъ резервуаръ его, чтобы изгнать пузырьки воздуха, засѣвшіе между кусками B_2O_3 . Далѣе, 17-го декабря не сдѣлано отчета, а 18-го уже наблюдается значительное сжатіе, сопровождавшееся сильнымъ побурѣніемъ содержамаго на днѣ резервуара, гдѣ лежали куски B_2O_3 ; слѣдовательно, максимумъ объема, если признать его на 39, установленъ недостовѣрно; возможно, что уровень при равновѣсіи выше. Эти двѣ причины, дѣйствующія въ одну и ту же сторону, приводятъ только къ тому выводу, что расширеніе должно быть ни въ какомъ случаѣ не меньше 6,72 об. на 100 об. первоначальнаго паральдегида. Для такого вычисленія я, охладивши дилатометръ, слилъ жидкость и, оставивъ куски B_2O_3 , промылъ нѣсколько разъ эфиромъ, высушилъ и вымѣрилъ объемъ дилатометра, свободный отъ кусковъ B_2O_3 , ртутью. При такомъ методѣ очень вѣроятна погрѣшность; въ виду доказаннаго прежде растворенія B_2O_3 въ паральдегидъ объемъ остальнаго, не занятого имъ пространства, считаемый мною при вычисленіи, какъ объемъ чистаго паральдегида, получается нѣсколько большій, т. е. эта погрѣшность (если

только она значительна) дѣйствуетъ въ ту же сторону, что и первыя двѣ, даетъ малое число для предѣльнаго расширенія.

2) Во второмъ опытѣ (дилатом. № 5) высота (въ миллиметрахъ) уровня жидкой фазы надъ нижней чертой измѣнялась такъ:

Время . . .	16 января.			
	12 ч. 40 м.	43 мин.	57 мин.	1 ч. 14 м.
Уровень . . .	7.5 ¹⁾	8.2	9.2	10
Время . . .	16 января.		17 января.	18 января.
	3 ч. 51 м.	5 ч. 38 м.	2 ч. 46 м.	отъ 10 ч. до 5 ч.
Уровень . . .	13.2	15.8	30.5	38—40

19 января отъ 9¹/₂ час. до 5 час. (42—44.7)
 20 " " 9¹/₂ час. до 12¹/₂ час. (46.5—46.0)
 22 " " 49.0
 23 " " 49.0
 24 " отъ 10 час. до 3¹/₂ час. (48.8—48.9); осмоленія нѣтъ.
 25 " въ 9 час. 37 мин.—47.0; ясное осмоленіе внизу резервуара, гдѣ лежатъ куски В₂О₃; почему опытъ оконченъ.

Истинный вѣсъ (исправленный на пустоту) взятаго паральдегида=4.084
 грамма, объемъ его при 50.5° = $\frac{4.084}{0.9583} = 4,262$ к. с.

Позабывши опредѣлить вѣсъ В₂О₃ непосредственно, взвѣшиваніемъ, я могу вычислить его на основаніи такихъ данныхъ. До погруженія въ термостатъ 50.5° дилатометръ этотъ выдержанъ пять минутъ въ термостатѣ 35.2°, при каковой температурѣ начальный объемъ всей системы нашелъ я равнымъ 4.276 куб. сант. (слѣдуетъ принять, что при 35.2° за пять минутъ не произошло сколько нибудь замѣтнаго образованія альдегида). Для объема же одного паральдегида при 35,2° вычисляю 4,211 куб. сант. ($= \frac{4.084}{0.9699}$), по уд. вѣсу паральдегида при этой температурѣ. Слѣдовательно, при 35,2° объемъ занимаемый В₂О₃, былъ 4.276—4,211 = 0.065 куб. сант. Принимая съ погрѣшностью, которой возможно пренебречь, что и при 50.5° объемъ В₂О₃ такой же — 0.065 куб. сант., имѣю для начального объема системы при 50.5° 4.262 + 0.065 = 4.327 куб. сант., а для конечнаго—4.300 + 49 × 0.00813 = 4,6982 (объемъ резервуара до нижней черты + объемъ въ тонкой трубкѣ при достиже-

1) Начальный уровень—нѣкоторые отчеты не приведены—давалъ небольшія колебанія.

ніи равновѣсія). Слѣд., расширеніе $= 4.6983 - 4.327 = 0.3713$ куб. сант., что составляет $8,71\%$ первоначальнаго объема паральдегида (4.262).

Другой способъ вычисленія, при допущеніи уровня до катализа на 7,5 миллиметровъ выше нижней черты, приводитъ къ значительно меньшему числу для предѣльнаго расширенія.

Именно, т. к. резервуаръ до нижней черты содержитъ 528,5 миллиметровыхъ отрѣзковъ тонкой трубки, а объемъ одного такого отрѣзка $= 0,00813$ куб. сант., то начальный объемъ одного паральдегида въ этихъ единицахъ равенъ $528,5 + 7,5 - \frac{0,065}{0,00813} = 528$, а расширеніе $= 49 - 7,5 = 41,5$, что въ процентахъ дастъ 7,86. Малыя числа, какъ и въ другихъ случаяхъ, получаются тогда, когда за время обогрѣванія дилатометра успѣлъ уже начаться катализъ, что и возможно подозрѣвать въ этомъ случаѣ; кромѣ того, это послѣднее вычисленіе, по начальному объему, еще и потому недостоверно, что, какъ сказано въ примѣчаніи, на предыдущей страницѣ, начальный уровень (7,5) давалъ небольшія колебанія. Но и первый способъ вычисленія, по вѣсу паральдегида, давшій несомнѣнно большее ($8,71\%$) число для искомага расширенія, въ виду неопредѣленнаго непосредственно, взвѣшиваніемъ, вѣса катализатора, не имѣетъ особыхъ преимуществъ предъ вторымъ способомъ; почему для искомага расширенія беру среднее 8,28, не относя этого опыта въ категорію точныхъ.

Принимая для удѣльнаго вѣса B_2O_3 число 1,75 (см. Dammer, Handbuch. d. anorgan. Ch.), имѣю вѣсъ его равнымъ $0,065 \times 1,75 = 0,114$ грам., т. е. $2,7\%$ вѣса паральдегида.

3) Взято B_2O_3 $0,59\%$ вѣса паральдегида. Уровни (въ миллиметрахъ) надъ нижней чертой таковы:

Время . . .	16 января.				17 янв.
	12 ч. 26 м.	29 мин.	43 мин.	5 ч. 37 м.	
Уровень . . .	23,8	23,9	23,8	26	32,5
Время . . .	18 янв.	19	20	22	23
Уровень . . .	40,5	47	51	59	61
Время . . .	24 янв.	25	26	27	29
Уровень . . .	63,3	65	67	68	70

Время . . .	31 янв.	1 февр.	2	6	7
Уровень . . .	71,8	72,8	73,8	76,2	76,9
Время . . .	8 февр.	9	12	14	17
Уровень . . .	77,1	77,5	78,9	79,2	80
Время . . .	22 февр.	24	14 марта.	19	28
Уровень . . .	82	82	83,3	83,1	82
Время . . .	24 апрѣля.		25	31 іюля.	
Уровень . . .	78,5		78,5	71,7	

Все время, съ 16-го января по 31-е іюля, дилатометръ этотъ просто-ялъ въ термостатѣ $50,5^{\circ}$, но растворъ не окрашенъ. B_2O_3 нацѣло перешелъ въ растворъ; отсюда заключаю, что при $50,5^{\circ}$ 100 граммъ паральдегида способны растворить по меньшей мѣрѣ 0,59 грам. B_2O_3 .

Вычисляя по начальному объему (уровень на 23,8) и взявши для тахімѣтра расширенія объема, соответствующій уровню 83,3, нахожу для расширенія при равновѣсіи только 6,02, что значительно ниже другихъ полученныхъ чиселъ; объясненіе этого откладываю до конца этой главы.

Сѣрнистая кислота.

Одновременно поставлены три опыта съ SO_2 . Взвѣшенные дилатометры наполнены паральдегидомъ, въ который затѣмъ пропускалось нѣсколько пузырьковъ сѣрнистаго газа, получаемого нагреваніемъ крѣпкой сѣрной съ мѣдными стружками. Запаянные дилатометры взвѣшены по окончаніи катализа, что дало вѣсъ одного паральдегида, для вычисленія его объема, ибо малымъ количествомъ SO_2 (см. ниже) я пренебрегъ.

Катализъ начинается уже при обыкновенной температурѣ: эти три дилатометра, поставленные въ термостатъ $16,8^{\circ}$, давали слѣдующіе уровни въ миллиметрахъ надъ нижней чертой:

Время	Дилатометръ № 6.	У	р	о	в	н	и.	Дилатометръ № 4.	Дилатометръ № 10.
2 ч. 0 м.	1							3	1,0
2 ч. 13 м.	2							5	1,5
3 ч. 45 м.	7							8	6,5

Затѣмъ эти дилатометры (содержимое ихъ осталось безцвѣтно) перенесены въ 3 час. 47^{1/2} мин. въ термостатъ 50,5°. Высоты уровней таковы:

Время	№ 6	№ 4	№ 10.
3 ч. 50 ^{1/2} м.	53	44	38,5
" 53 "	67	56,2	45,2
" 56 "	77	62,1	53,9
" 59 "	80,8	63,3	62,1
4 ч. 1 ^{1/2} "	82,0	63,3	68,3
" 4 "	83,0	63,5	73
" 7 ^{1/2} "	83,5	"	78
" 10 ^{1/2} "	"	"	80,8
" 14 ^{1/2} "	"	"	82,3
" 19 ^{1/2} "	"	62,8	83,8
" 24 ^{1/2} "	"	63,1	84,1
" 29 ^{1/2} "	"	63,3	84,3
" 34 ^{1/2} "	"	63,3	84,3
" 44 ^{1/2} "	83,0	62,8	84,3
5 ч. 0 "	"	"	83,8
" 26 "	"	"	84,3

На слѣдующій день (дилатометры оставлены въ термостатѣ) уровни пали отъ осмоленія

до 72 54 78 миллиметровъ.

Осмоленіе при этомъ катализаторѣ проявляется въ видѣ отдѣльныхъ бурыхъ капелекъ, не собирающихся въ одну и скопляющихся, очевидно въ виду ихъ тяжести, въ нижней части резервуара дилатометра.

Количество сѣрнистаго газа опредѣлялось, выпуская содержимое дилатометра въ титрованный растворъ іода ($1/100$ молекулы I_2 въ литрѣ) и до-титровывая $Na_2S_2O_3$; такимъ образомъ найдено, что въ дилатометрахъ сѣрнистаго газа было

№ 6
0,068

№ 4
0,079

№ 10
0,002,

считая за 100 количество паральдегида тѣхъ же дилатометровъ¹⁾. Образовавшійся при катализѣ альдегидъ не реагируетъ съ іодомъ, уничтожая дѣйствіе его на $Na_2S_2O_3$, ибо я нашелъ въ дилат. № 10 наименьшее, а въ дилатом. № 4 наибольшее количество іода, тогда какъ количества альдегида въ этихъ дилатометрахъ были, какъ разъ, въ обратномъ отношеніи.

¹⁾ Какъ и слѣдовало ожидать (см. K. Koelichen Zeits. f. ph. Chemie XXXIII, 129, 1900 года.), чѣмъ больше катализатора, тѣмъ больше и скорость катализа.

Зная вѣсъ и объемъ жидкой фазы, я легко могъ опредѣлить и удѣльный вѣсъ ея въ моментъ наступленія равновѣсія, предѣла катализа. Оказалось, что

въ дилатометрѣ	№ 10	жидкая фаза имѣла уд. вѣсъ $S \frac{50,5^0}{4^0} = 0,8858$
”	№ 4	” $= 0,8856$
”	№ 6	” $= 0,8845$

Приращенія объема вычислены изъ слѣдующихъ данныхъ, конечно, по вѣсу паральдегида, ибо катализъ протекаетъ быстро.

Вѣса паральдегида, исправленные на пустоту, были

въ дилатометрѣ № 6	№ 4	№ 10
5,005	3,6862	5,5966 грам.

Слѣд., начальные, до катализа, объемы (дѣля на 0,9583)

5,223	3,8465	5,8403 к. с.,
-------	--------	---------------

а конечные, по максимальнымъ уровнямъ 83,5—63,3—84,3 мил.,

5,6585	4,1619	6,3183 к. с.
--------	--------	--------------

Расширенія равны 0,4355

0,3154

0,4780 к. с.

или въ процентахъ первоначального объема паральдегида

8,34

8,20

8,19

Объемы воздуха, оставшіеся при запайкѣ въ тонкихъ трубкахъ этихъ дилатометровъ, отъ теплотного и каталитического расширеній жидкой фазы уменьшились на столько, что давленія съ атмосфернаго возросли въ дилатометрахъ

№ 6 до 2,00 атмосферъ.

№ 4 „ 1,53

№ 10 „ 1,66

Такія разницы въ давленіяхъ не сказываются на результатѣ моихъ опытовъ, какъ я упоминалъ въ статьѣ о методѣ; иначе я долженъ былъ бы въ опытѣ съ дилатометромъ № 6 получить наименьшее расширеніе, согласно правилу Le Chatelier (см. Bancroft the phase rule p. 4), а получилъ наибольшее.

Ясное расширеніе, испытываемое паральдегидомъ подъ вліяніемъ SO_2 и при обыкновенной ($16,8^0$) температурѣ, подтверждаетъ еще разъ тотъ фактъ, что и при этой температурѣ равновѣсіе между этими веществами устанавливается при ясномъ содержаніи альдегида, понятіе о которомъ даетъ слѣдующіе вычисленіе. Такъ какъ уд. вѣсъ паральдегида $S \frac{16,8^0}{4^0} = 0,9963$, то соответственно взятымъ количествамъ паральдегида

въ дилатометрахъ	№ 6	№ 4	№ 10.
въ граммахъ	5,005	3,6862	5,5966
имѣю до начала катализа объемы (дѣля на 0,9963)			
въ куб. сант.	5,024	3,700	5,617;

а, по достиженіи въ 3 ч. 45 м. уровней (надъ нижней чертой)
 въ миллим. 7 8 6,5,
 конечные объемы выразятся въ куб. сантим.
 черезъ 5,097 3,7541 5,667;
 почему расширенія будутъ
 въ куб. сантим. 0,073 0,054 0,050,
 или въ процентахъ начальныхъ объемовъ паральдегида
 1,45 1,46 0,89

Такъ какъ отношеніе уд. объемовъ паральдегида и альдегида при 16,8°
 равно 1:1,270 (я взялъ уд. вѣса при 18°, что разумѣется не вводить
 сколько нибудь ощутимой погрѣшности), то, вычисляя по правилу смѣшенія
 (какъ раньше, при щавелевой кислотѣ), нахожу, что каждый 1% превра-
 тившагося въ альдегидъ паральдегида вызоветъ увеличеніе объема на 0,27%,
 слѣд., вышеупомянутыя процентныя увеличенія объема намѣчаютъ слѣдующія
 содержанія альдегида (въ процентахъ, по вѣсу)

5,4 5,4 3,3

Очень близкія къ этимъ числа получаются при вычисленіи изъ пропорціи
 $8,2:1,45$ (или $1,46$, или $0,89$) = $33,9:X$,
 гдѣ X —процентное, по вѣсу, содержаніе альдегида, соответствующее выше-
 написаннымъ расширеніямъ (см. выше, при щавелевой кислотѣ); именно

6,0 6,0 3,7.

Итакъ, равновѣсная система изъ альдегида и паральдегида при 16,8°
 содержитъ по меньшей мѣрѣ 6% альдегида (по вѣсу); неизвѣстно, достигну-
 ли предѣлъ катализа въ дилат. № 6 и № 4; въ дилат. же № 10 въ виду
 наименьшаго количества катализатора и обусловленной этимъ наименьшей
 скорости катализа равновѣсіе, очевидно, еще не достигнуто.

Сѣрноокислый цинкъ.

Какъ катализаторъ взять сѣрноокислый цинкъ, обезвоженный нагрѣва-
 ніемъ семиводнаго гидрата при возможно низкой температурѣ; хлора ката-
 лизаторъ совершенно не содержалъ. Количество его = 0,1145 гр., что отвѣ-
 чаетъ 2,7% вѣса паральдегида. По достиженіи равновѣсія, вскрывши дила-
 тометръ, я отфильтровалъ отъ $ZnSO_4$ жидкую фазу; таковой собрано $3\frac{1}{4}$ куб.
 сантим. Разведя 10 куб. сантим. воды, взболтавши, отфильтровалъ отъ параль-
 дегида и въ фильтратѣ не получилъ и слѣдовъ цинка [проба $(NH_4)_2S +$
 $+ NH_4Cl$]. Слѣд., катализъ происходитъ только на поверхности твердой фазы.

Скорость реакціи была такова: по погруженіи дилатометра въ термостатъ
 50,5° въ 11 час. 12 $\frac{1}{2}$ мин. высота уровня надъ нижней чертой (въ мил-
 лиметрахъ) измѣнялась такъ:

8-го марта.						
Время . . .	15 ¹ / ₄ м.	21 м.	52 м.	12 ч. 20 м.	1 ч. 36 м.	5 ч. 30 м.
Уровень . . .	8,7	10	12,5	15	20,5	35
9 марта.						
Время . . .	10 ч. 23 м.	5 ч. 30 м.	12 мар.	14 мар.	15 мар.	16 мар.
Уровень . . .	48,5	48,5	49	49	48,2	47,8

Катализъ, повидимому, законченъ въ теченіе сутокъ.

Истинный вѣсъ одного паральдегида = 4,1337 грам.; слѣд., объемъ до катализа = $\frac{4,1337}{0,9583} = 4,3137$. Принимая удѣльный вѣсъ $\text{ZnSO}_4 = 3,4$ (см. Dammer, Handbuch d. anorgan. Chemie), имѣю для объема всей системы до катализа $4,3137 + \frac{0,1145}{3,4} = 4,3477$ куб. сант. Конечный же объемъ, соответствующій уровню 49 миллиметровъ, равенъ 4,6983 куб. сант. (дилат. № 5); откуда, расширение равно 0,3506 куб. сант., что въ процентахъ первоначальнаго объема паральдегида составляетъ 8,13.

Такъ какъ ZnSO_4 совершенно не растворяется въ жидкой фазѣ, то удѣльный вѣсъ ея легко вычислить по вышеприведеннымъ даннымъ. Оказалось, что удѣльный вѣсъ $S \frac{50,5^\circ}{4^\circ} = 0,8862$. Вычисленіе расширения по начальному уровню (8,7) непримѣнимо здѣсь: получается малое число (7,60), очевидно вслѣдствіе уже начавшагося во время обогрѣванія дилатометра катализа.

Дилатометръ этотъ 9-го марта на 24 мин. перенесенъ въ ванну комнатной температуры и затѣмъ опять въ термостатъ $50,5^\circ$; тогда черезъ 3 минуты уровень поднялся до 46 миллиметровъ, и вскорѣ до 46,4; слѣд., слабое превращеніе альдегида въ паральдегидъ (соответствующее разности уровней 48,5—46,4) совершилось за 24 минуты.

Сѣрнокислая мѣдь.

Катализаторъ приготовленъ обезвоживаніемъ обыкновеннаго пятияводнаго гидрата осторожнымъ нагреваніемъ при частомъ помѣшиваніи. Полученнаго грязнобѣлаго порошка взято 0,085 гр., т. е. 1,2% вѣса паральдегида (дилатометръ № 12).

Когда катализъ окончился, дилатометръ вскрытъ, отфильтрована жидкая фаза отъ твердой; полученные 6 куб. сант. жидкости по смѣшеніи съ обыкно-

веннымъ (10⁰/о) нашатырнымъ спиртомъ не дали и слѣдовъ синей окраски, но дали разогрѣваніе, сопровождаемое яснымъ запахомъ альдегидъ—амміака. Хотя я и не испыталъ здѣсь болѣе точныхъ реакцій для открытія слѣдовъ мѣди въ растворѣ, но, по аналогіи съ ZnSO_4 , очень вѣроятно и здѣсь допустить нерастворимость CuSO_4 въ жидкой фазѣ и катализъ только на поверхности CuSO_4 . Цвѣтъ CuSO_4 не измѣнился. Въ теченіе 6 сутокъ катализъ почти закончился (судя по скорости реакціи—здѣсь не приведенной—т. е. по измѣненію высоты уровня съ теченіемъ времени); но жидкость достигла шарика, которымъ оканчивалась тонкая трубка этого дилатометра; почему дилатометръ вскрытъ, часть жидкости отобрана, дилатометръ вновь запаянъ и взвѣшенъ. Тогда высота уровня (въ миллиметрахъ) надъ нижней чертой измѣнялась такъ:

Время . .	28 фев.	1 мар.	2 мар.	3 мар.	6 мар.	7 мар.
Уровень . .	87,0	87	87,8—89	89	90	90

7-го же марта этотъ дилатометръ и вскрытъ. Очень вѣроятно, что катализъ еще не вполне законченъ, и расширеніе получилось бы нѣсколько большее (хотя разумѣется очень немного) при продолженіи опыта.

Истинный вѣсъ одного паральдегида = 6,805 грам.; слѣдовательно, объемъ его до начала катализа $\frac{6,805}{0,9583} = 7,101$, а объемъ всей системы $7,101 + \frac{0,085}{3,5} = 7,125$ (по Dammer'y, Handbuch, за удѣльный вѣсъ CuSO_4 взялъ я 3,5). Конечный объемъ, соотвѣтственно уровню 90, вычисленъ въ 7,690 куб. сант.; слѣд., расширеніе = 0,565 куб. сант. или 7,96⁰/о начального объема паральдегида.

Удѣльный вѣсъ жидкой фазы вычисляется по вышеприведеннымъ даннымъ: $S_{\frac{50,5^{\circ}}{4^{\circ}}} = \frac{6,805}{7,690 - \frac{0,085}{3,5}} = 0,8877$.

Сѣрноокислый кадмій.

Катализаторъ полученъ изъ водной соли нагреваніемъ въ фарфоровомъ тиглѣ при довольно высокой температурѣ, близкой къ темнокрасному каленію. Взято его 2,3⁰/о вѣса паральдегида. Высота уровня жидкости надъ нижней чертой измѣнялась (въ миллиметрахъ) такъ:

Время . .	8 марта.	9	12	14	19	22
Уровень . .	16 ¹⁾	20	23	23	24.8	24
Время . .	23 марта.	28	24 апр.	25	31 июля.	
Уровень . .	23.3	23.5	24.5	25	27.2	

Дилатометръ все время (до 31-го іюля) стоялъ въ термостатѣ 50,5°; окрашиванія жидкой фазы, характеризующаго осмоленіе, не замѣчалось. Вычисленіе по начальному объему, соотвѣтственно уровню 16 миллиметровъ, даетъ для начального объема въ миллиметровыхъ отрѣзкахъ тонкой трубки

$$674,8 + 16 \frac{0,128}{4,72 \times 0,00832} = 687,6$$

[674,8—объемъ резервуара въ вышеназванныхъ единицахъ до нижней черты; 0,00832—объемъ въ куб. сант. одного миллиметроваго отрѣзка трубки; 0,128 и 4,72—количество граммовъ взятаго CdSO_4 и его удѣльный вѣсъ по Dammer'у].

Расширеніе, по 25 апрѣля, равно 9 (=25—16) въ тѣхъ же единицахъ, или $9/687,6 \times 100 = 1,31\%$ начального объема паральдегида. Къ такому же почти результату (1,38) приводитъ и вычисленіе по вѣсу паральдегида.

Вѣсъ одного паральдегида = 5,480 граммъ, объемъ $\frac{5,480}{0,9583} = 5,719$ кубич.

сант. Объемъ до катализа всей системы $5,719 + \frac{0,128}{4,72} = 5,746$ куб. сант.

Взявши расширеніе, соотвѣтствующее уровню 25 миллиметровъ надъ нижней чертой, имѣю для конечнаго объема 5,825 куб. сант.; для расширенія слѣд. 0,079 или $\frac{0,079}{5,719} = 1,38\%$ начального объема паральдегида.

Сулема.

Franchimont (Recueil de trav. chimiques de Pays—Bas 1,248) показалъ, что HgBr_2 при 90° способна превращать паральдегидъ въ альдегидъ; того же слѣдовало ожидать и для HgCl_2 ²⁾. Дѣйствительно, перегоняя паральдегидъ надъ HgCl_2 при обыкновенномъ давленіи, получаемъ альдегидъ съ образованіемъ только незначительнаго количества смолообразныхъ про-

¹⁾ Въ теченіе всего дня.

²⁾ Что и доказано мною въ 1888 году.

дуктовъ; причемъ газообразныхъ, нерастворимыхъ въ водѣ продуктовъ въ этой реакціи не получается, ибо, отведя выдѣляющіеся при вышеупомянутой перегонкѣ пузырьки газа чрезъ водянную ванну въ эвдіометръ, наполненный водой, я не наблюдалъ въ послѣднемъ пузырьковъ газа. При нагреваніи HgCl_2 растворяется въ паральдегидѣ далеко лучше, чѣмъ при низшей температурѣ.

1) Дилат. № 10 содержалъ 0,159 грамма HgCl_2 и 5,488 гр. паральдегида, т. е. 3% катализатора. Начальный (при 50,5°) объемъ паральдегида $= \frac{5,488}{0,9583} = 5,727$, а конечный, выбрасывая объемъ, занятый HgCl_2 (принимая удѣльный вѣсъ $\text{HgCl}_2 = 5,4$) $= 6,2375 - 0,030$; слѣд., расширеніе въ % равно 8,41. Высота уровня жидкости (въ миллиметрахъ) надъ нижней чертой измѣнялась такъ:

25-го января.							
Время . .	1 ч. 41 м.	49 м.	2 ч. 10 м.	33 м.	4 ч. 9 м.	5 ч. 0 м.	6 ч. 0 м.
Уровень .	17	17	17	17	17.3	18	19
26-го января.							
Время . .	9 ч. 55 м.	12 ч.	50 м.	3 ч. 49 м.	5 ч. 30 м.	12 ч. 49 м.	9 ч. 45 м.
Уровень .	74.8	75	75	74.7	74.5	74.1	73.3

29 января замѣчены слѣды осмоленія; не растворилось только ничтожное количество HgCl_2 .

2) Дилат. № 9 содержалъ 0,160 грамма HgCl_2 и 6,341 грам. паральдегида, т. е. 2.54% катализатора. Начальный (при 50,5°) объемъ паральдегида $= \frac{6,341}{0,9583} = 6,617$; а конечный $= 7,194 - 0,030$ (выбрасывая, какъ и выше, объемъ, занятый HgCl_2); слѣд., расширеніе $= 0,547$ к. с. или въ % $= 8.27$. Высота уровня (въ миллиметрахъ) надъ нижней чертой измѣнялась при опытѣ такъ:

25-го января.							
Время . .	1 ч. 41 м.	49 м.	2 ч. 10 м.	2 ч. 33 м.	4 ч. 7 м.	5 ч. 0 м.	6 ч. 0 м.
Уровень .	12.1	12.1	12.2	12.7	14.0	12	50.0 ¹⁾

¹⁾ Очевидно во время съ 4 час. 7 мин. до 6 час. произошла нѣкая пертурбація, вѣроятно быстрое раствореніе, образованіе пузырьковъ газа и т. д.

Время . .	26-го января.					27 янв.	29 янв.
	9 ч. 55 м.	12 ч.	50 м.	3 ч. 49 м.	5 ч. 30 м.	12 ч. 40 м.	
Уровень .	77.5	77	76.8	76.5	76.5	76.5	75.5

29-го января почти вся сулема растворилась; осмоления (окраски) — ничтожные слѣды.

3) Дилат. № 10 (шкала прикреплена смолой) содержалъ 0,261 грам. HgCl_2 и 5,500 граммъ паральдегида, т. е. 4,75% катализатора. Высота уровня надъ нижней чертой (въ миллиметрахъ) измѣнялась такъ: (11 января)

Время . . .	10 ч. 32 м.	36 мин.	48 мин.	11 час.	12 ч. 8 м.
Уровень . . .	32.0	32	32	32	32
Время . . .	39 мин.	59 мин.	1 ч. 27 м.	53 мин.	3 ч. 25 м.
Уровень . . .	32	32.1	32.1	32.2	33.7
12-го января.					
Время . . .	4 ч. 20 м.	4 ч. 46 м.	5 ч. 42 м.	9 ч. 53 м.	11 ч. 21 м.
Уровень . . .	34.5	35.0	36.0	90.2	89.5
12-го января					
Время . . .	2 ч. 19 м.	3 ч. 56 м.	5 ч. 41 м.	13 янв.	15 янв.
Уровень . . .	89.5	90.0	90	89.0	88.2

Въ этотъ день, 15 янв., замѣчались уже слѣды осмоления — буроватой окраски. Такъ какъ резервуаръ до нижней черты тонкой трубки содержитъ 674,8 миллиметровъ отрѣзковъ послѣдней, то объемъ въ началѣ опыта, выключая объемъ сулемы, $= 674,8 + 32 - \frac{0,261}{5,4 \times 0,00832} = 700,8$ (см. размеры дилатометровъ, выше), а расширение $= 58,2 = 90,2 - 32,0$ тѣхъ же единицъ; слѣд. расширение въ % $= 8,31$. Повидимому, въ началѣ реакція нѣкоторое время какъ бы дремлетъ, ибо въ теченіе (10 ч. 32 м. — 1 ч. 27 м.) почти 3 час. наблюдается ничтожное, въ предѣлахъ погрѣшности наблюденій, измѣненіе уровня.

4) Изъ этого опыта въ виду того, что не было опредѣлено вѣсъ катализатора, а слѣд., и объемъ его, можно было только заключить, что расширение болѣе 7,71%.

Употребляя катализаторомъ сулему, я сдѣлалъ наблюденія и при двухъ температурахъ ниже $50,5^{\circ}$. Именно, при $35,2^{\circ}$ я нашелъ, что 100 объемовъ первоначально взятаго количества паральдегида расширяются, при достиженіи предѣла катализа, на 3.42 объема, а при $25,3^{\circ}$ то же расширение равно всего 2,62 объемамъ. Не привожу деталей этихъ двухъ послѣднихъ опытовъ, такъ какъ не считаю ихъ достаточно точными (слѣдовало бы при такомъ маломъ, процентномъ расширеніи взять болѣе точные дилатометры); даю же эти числа только для руководства въ будущихъ изслѣдованіяхъ—надъ температурнымъ коэффициентомъ изучаемой здѣсь обратимой реакціи.

Хлористый цинкъ.

1) Дилат. № 4. Шкала прикрѣплена смолою. Паральдегида взято 3.617 грамма; первоначальный объемъ его при $50,5^{\circ} = \frac{3,617}{0,9583} = 3,7745$ куб. сант. Катализатора—порошковатаго, безводнаго хлористаго цинка—взято 0,0175 гр. или $0,48\%$ вѣса паральдегида. Наибольшая высота уровня наблюдается приблизительно черезъ 3 часа, именно (дѣленія произвольны, нижняя черта на нуль):

16-го января.					
Время . . .	1 ч. 11 м.	14 мин.	$21\frac{1}{2}$ мин.	48 мин.	2 ч. 3 м.
Уровень . . .	28	39	56	80	83.5
16-го января.					
Время . . .	3 ч. 51 м.	4 ч. 42 м.	5 ч. 37 м.	17-го января. 2 ч. 46 м.	
Уровень . . .	86.0	87.0	86.9	86,9 ¹⁾	

Такъ какъ 150 таковыхъ произвольныхъ дѣленій занимаютъ 95 миллиметровъ, то 87 дѣл.—55 миллиметровъ; почему объемъ конечный равенъ $3,6953 + 55 \times 0,00635 = 4,1005$ куб. сант. Принимая удѣльный вѣсъ ZnCl_2 равнымъ 2,75 (см. Dammer, Handbuch d. anorgan. Chemie), имѣю для объема его 0,006 куб. сант; почему расширение при равновѣсіи будетъ $4,1005 - 0,006 = 3,7745 = 0,320$ куб. сант., что составляетъ 8,48 процентовъ первоначальнаго, до катализа, объема паральдегида.

2) Дилат. № 4. Шкала прикрѣплена винтовымъ зажимомъ. Катализатора взято 0,080 гр., т. е. $2,22\%$ вѣса паральдегида; паральдегида же—3,602 грам.;

¹⁾ Осмоленія не видно, полное раствореніе ZnCl_2 .

слѣд., первоначальный объемъ его $\frac{3,602}{0,9583} = 3,759$ куб. сант. Конечный объемъ паральдегида, выключая объемъ ZnCl_2 ($=0,029$ куб.) $=4,095 - 0,029 = 4,066$; слѣд., расширение $=4,066 - 3,759 = 0,307$ к. с. или въ $8,17\%$. Высота уровня (въ миллиметрахъ) надъ нижней чертой измѣнялась такъ:

Время . . .	1 ч. 37 м.	39 мин.	43 мин.	49 мин.	2 ч. 10 м.
Уровень . . .	39,9	43,0	46,2	50,4	54,4
Время . . .	33 мин.	4 ч. 7 м.	5 ч. 0 м.	6 ч. 0 м.	
Уровень . . .	54,2	54,4	54,4	54,4	

На слѣдующій день съ 10 час. до $5\frac{1}{2}$ час. уровень неизмѣнно держался на 54,1, а съ третьяго дня уже началъ медленно падать.

3) Дилатом. № 6 (шкала укрѣплена смолой) содержалъ 0,061 грамма катализатора, т. е. $1,23\%$ вѣса паральдегида; послѣдняго взято 4,947 грамма, т. е. по объему при $50,5^\circ$ $\frac{4,947}{0,9583} = 5,162$ куб. сант. Для объема въ моментъ равновѣсія, вычитая объемъ, занятый ZnCl_2 (исполнѣ растворившимся), имѣю $5,633 - 0,022 = 5,611$ куб. сант.; откуда расширение $=0,449$ куб. сант. или $=8,70\%$. Высота уровня измѣнялась такъ (въ миллиметрахъ, надъ нижней чертой):

Время . . .	12 ч. 53 м.	54 м.	57 м.	1 ч. 11 м.	14 м.	$21\frac{1}{2}$ м.
Уровень . . .	31,2	35,5	47	71,8	74,3	77,0
Время . . .	48 мин.	2 ч. 3 м.	3 ч. 51 м.	4 ч. 42 м.	5 ч. 37 м.	
Уровень . . .	79,8	78,9	80,0	80,0	80,0	

Хотя на слѣдующій день уровень стоялъ на 81 миллим., но принимаю (за тахіум) при равновѣсії—80,0, ибо при реакціи, такъ быстро идущей, только вслѣдствіе плохаго прикрѣпленія шкалы получилъ я на слѣдующій день высшій уровень. Въ самомъ дѣлѣ, на третій день съ утра уровень $=83,3$, а когда я поставилъ шкалу правильно (въ полдень)—78,0.

4) Дилатом. № 6. Шкала прикреплена винтовымъ зажимомъ. Паральдегида по вѣсу взято 4,917 грам.; по объему при $50,5^{\circ}$ — $\frac{4,917}{0,9583} = 5,131$. Катализатора — 0,062 грам., т. е. 1,26%. Уровни (въ миллиметрахъ) надъ нижней чертой таковы:

Время . . .	1 ч. 37 м.	39 мин.	43 мин.	49 мин.	2 ч. 10 м.
Уровень . . .	63	66	69	71,5	74,0
Время . . .	33 мин.	4 ч. 7 м.	5 ч. 0 м.	6 ч. 0 м.	
Уровень . . .	74,4	74,3	74,2	74	

На слѣдующій день съ 10 час. до $5\frac{1}{2}$ часовъ уровень колебался въ предѣлахъ 73,6—73,0 миллиметровъ; на третій день палъ съ 73 до 71 миллиметра, и замѣтно ясное побурѣніе паральдегида.

Конечный, при равновѣсіи, объемъ паральдегида $= 5,591 - 0,023 = 5,568$ куб. сант.; расширеніе $= 5,568 - 5,131 = 0,437$ куб. сант. или 8,56%.

Опыты послѣдніе (3-й и 4-й) въ виду разности, полученной при двукратной вымѣркѣ дилат. № 6 водой, я считаю менѣе достоверными, чѣмъ опытъ № 2.

Хлористый кадмій.

Дилат. № 11. Паральдегида взято 10,390 грам., т. е. $\frac{10,39}{0,9583} = 10,842$ к. сант. при $50,5^{\circ}$. Катализаторомъ взятъ продажный хлористый кадмій (отъ Кальбаума) въ количествѣ 3% (именно 0,304 грамма) сравнительно съ паральдегидомъ. Катализаторъ содержалъ воду, но количество послѣдней я не опредѣлилъ; за удѣльный же вѣсъ катализатора взялъ число 3,625, данное Dammer'омъ для безводнаго хлористаго кадмія. Ни у Dammer'a, ни въ другихъ мѣстахъ не могъ я найти уд. вѣса двухводной соли — $\text{CdCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Катализаторъ, если и растворяется въ жидкой фазѣ, то незначительно.

При катализѣ уровни (въ миллиметрахъ) надъ нижней чертой были таковы:

Время . . .	1 ч. 37 м.	39 м.	43 м.	49 м.	2 ч. 10 м.
Уровень . . .	93	102	107,0	110,9	111,9

Время . . .	33 м.	4 ч. 7 м.	5 ч. 0 м.	6 час. ¹⁾
Уровень . . .	112	112	112	111

Укрѣплялъ шкалу зажимомъ. — Конечный, при равновѣси, объемъ равенъ $11,841 - 0,084 = 11,757$ куб. сант. (гдѣ 0,084 куб. сант. — объемъ, занимаемый CdCl_2); слѣд., расширение равно $11,757 - 10,842 = 0,915$ куб. сант. или $8,44\%$. Последнее число (8,44) для искомага расширения, разумѣется, выше истиннаго, вслѣдствіе ошибки, сдѣланной при вычисленіи объема, занимаемаго катализаторомъ: для удѣльнаго вѣса послѣдняго, какъ представляющаго не безводный хлористый кадмій, а воду содержащій, слѣдовало бы взять число, меньшее 3,625. Истинное число для искомага расширения будетъ или очень близко, или, во всякомъ случаѣ, не ниже 8,11, и вотъ на какихъ основаніяхъ. Взятый мною здѣсь, продажный хлористый кадмій, по всей вѣроятности, представлялъ обычный двухводный гидратъ — $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Такой гидратъ по опредѣленіямъ Cohen'a (Zeits. f. ph. Chemie 14,71) имѣетъ температуру превращенія (Umwandlungstemperatur) при (приблизительно) 34° , выше которой существуютъ уже по правилу неуживчивости (Unverträglichkeit) конденсированныхъ системъ только $\text{CdCl}_2\text{H}_2\text{O}$ и H_2O .

Допуская, что и вторая молекула воды вполне отдѣляется отъ CdCl_2 при температурѣ опыта ($50,5^\circ$), особенно при дѣйствіи большой массы жидкой фазы (паральдегида и альдегида), или допуская, что гидратъ $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ образуется безъ замѣтнаго въ моихъ опытахъ измѣненія объемовъ изъ безводной соли (удѣльнаго вѣса 3,625) и жидкой воды (тѣмъ болѣе, что при данныхъ условіяхъ такой гидратъ можетъ быть сильно диссоціированнымъ); далѣе, что вода, отдѣлившаяся отъ двухводнаго гидрата, растворяется въ жидкой фазѣ безъ измѣненія объемовъ (каковыя допущенія необходимо приводить къ минимуму расширения, ибо сжатіе, здѣсь наиболѣе вѣроятное, не принято во вниманіе), я прихожу къ слѣдующимъ даннымъ: безводнаго CdCl_2 въ этомъ опытѣ взято 0,254 гр., воды онъ отдалъ жидкой фазѣ 0,050 гр., слѣд., объемъ катализатора равенъ

$$\frac{0,254}{3,625} + 0,050 = 0,120 \text{ куб. сант.,}$$

почему расширение въ этомъ опытѣ составляетъ только

$$(11,841 - 0,120) - 10,842 = 0,879 \text{ куб. сант.,}$$

что въ процентахъ первоначальнаго объема паральдегида и дастъ

$$\frac{0,879}{10,842} \times 100 = 8,11.$$

¹⁾ На слѣдующій день уровень палъ до 108,4 миллиметровъ, и CdCl_2 , лежащій на днѣ, побурѣлъ.

Соляная кислота.

1) Дилатометръ № 5; катализаторомъ взята 1 капля соляной кислоты, удѣльнаго вѣса 1,12. Титруя по окончаніи опыта содержимое дилатометра, нашелъ я содержаніе $\text{HCl} = 0,0056$ грамма HCl , или 0,0224 грамма соляной указанной крѣпости (принимая, что соляная кислота удѣльнаго вѣса 1,12 содержитъ 25% по вѣсу HCl , см. таблицы Landolt—Börnstein), а по объему имѣлъ слѣд. $\frac{0,0224}{1,12} = 0,020$ куб. сант. раствора HCl . Паральдегида взято 4,174 грамма или 4,356 куб. сант. $\left(\frac{4,174}{0,9583}\right)$ при 50,5°. Раствореніе прибавленной капли катализатора, кажется, произошло тотчасъ и вполне. Уровни (въ миллиметрахъ) надъ нижней чертой таковы: (19 марта).

Время . . .	11 ч. 51 м.	53 ¹ / ₂ м.	55 ¹ / ₂ м.	58 м.	12 ч. 4 м.
Уровень . . .	10,0	11	11,3	12	12,4
Время . . .	27 м.	41 м.	2 ч. 1 м.	4 ч.	5 ч. 12 м.
Уровень . . .	13	13,8	16,0	20,0	22,3
Время . . .	47 м.	20 марта. 10 ч. 45 м.	12 ч. 42 м.	4 ч. 5 м.	
Уровень . . .	23,8	45	46,5	48,2	
Время . . .	5 ч. 5 м.	21 марта.	22 марта.	23 марта.	24 марта.
Уровень . . .	48,5	52,8 ¹)	52,9 ²)	53,0	53,0

24 го марта опытъ оконченъ, дилатометръ вскрытъ.

Принимая, конечно, за уровень при равновѣсіи 53 миллиметра, имѣю для объема всего раствора 4,7308 куб. сант., а для расширенія $4,7308 - (4,356 + 0,0202) = 0,3546$ куб. сант. или 8,15%. Предѣлъ достигнуть въ теченіе 2 сутокъ. Количество катализатора, соляной кислоты 25%-ной, было 0,54% или 0,13% газа HCl сравнительно съ вѣсомъ паральдегида.

2) Катализаторомъ взята соляная кислота удѣльнаго вѣса 1,19. Титруя по окончаніи опыта все содержимое дилатометра, нашелъ количество $\text{HCl} =$

¹) Осмоленія, окраски невидно.

²) Осмоленія также невидно.

$= 0,0052$ грамма газа HCl или $0,0138$ грамма соляной кислоты указанной выше крепости (считаю, что такая кислота содержит $37,5\%$ газа HCl); объем же ее равен $0,0118$ куб. сант. Паральдегида взято $3,934$ грамма или $4,1052$ куб. сант. при $50,5^\circ$; почему объем всего раствора до катализа $= 4,1052 + 0,0118 = 4,117$ куб. сант. Уровни (въ миллиметрахъ) надъ нижней чертой таковы:

Время . . .	23 марта. 10 ч. 50 м.	55 м.	11 ч. 2 ^{1/2} м.	12 ^{1/2} м.	
Уровень . . .	—2,0	+0,3	2,4	3,4	
Время . . .	30 м.	41 м.	12 ч. 10 м.	26 ^{1/2} м.	33 ^{1/2} м.
Уровень . . .	6	7	11	13	14
Время . . .	56 м.	1 ч. 20 м.	40 ^{1/2} м.	2 ч. 9 м.	3 ч. 52 м.
Уровень . . .	17	19,5	22	25	33,3
Время . . .	4 ч. 31 м.	5 ч. 1 м.	5 ч. 25 м.	5 ч. 40 м.	5 ч. 48 м.
Уровень . . .	36	38	39	39,6	40
Время . . .	24 марта. 9 ч. 18 м.	10 ч. 54 м.	11 ч. 50 м.	12 ч. 59 м.	
Уровень . . .		67,2	69	69,5	70,8

28 марта высота уровня въ теченіе всего дня $= 75,8$ миллим., содержимое дилатометра прозрачно и безцвѣтно.

29 марта уровень на $75,9$ миллим., тогда опытъ и оконченъ.

Принимая высоту уровня при достиженіи предѣла на $75,9$ миллиметровъ, имѣю для конечнаго объема $4,4499$ куб. сант., слѣд., расширение равно $4,4499 - 4,1170 = 0,3329$ кубич. сантим., откуда заключаю, что 100 объемовъ паральдегида вслѣдствіе катализа расширились на $8,11$ объемовъ. Въ этомъ опытѣ количество катализатора — газа HCl — было равно $0,13\%$ вѣса паральдегида или $0,35\%$ соляной кислоты удѣльнаго вѣса $1,19$.

Сѣрная кислота.

1) Катализаторомъ взята обыкновенная крѣпкая сѣрная Кальбаума, удѣльнаго вѣса 1,84. Взято ея (опредѣлено титрованіемъ) 0,0105 грамма, т. е. 0,0057 куб. сант. Паральдегида взято 4,012 грамма или 4,1866 куб. сант. Объемъ же всей системы, какъ и всегда раньше, считаю суммою, т. е. равнымъ $4,1866 + 0,0057 = 4,1923$ куб. сант. Уровни (въ миллиметрахъ) надъ нижней чертой таковы:

Время . . .	12 ч. 20 м.	21 м.	22 м.	24 м.	26 м.
Уровень . . .	80	86,4	90,7	94,5	96,2
Время . . .	28 м.	31 м.	35 м.	40 м.	50 м.
Уровень . . .	96,5	97	96,5	97	96
Время . . .	1 ч. 3 м.	1 ч. 35 $\frac{1}{2}$ м.	45 $\frac{1}{2}$ м.	57 мин.	
Уровень . . .	94,8	93,0	92,5	92	

Катализъ протекаетъ очень быстро, къ концу указанного времени замѣчается осмоленіе въ видѣ буроватаго слоя внизу. Объемъ по достиженіи предѣла оказался $= 4,544$ куб. сант.; слѣд., расширеніе $= 4,544 - 4,1923 = 0,3517$ куб. сант. или въ процентахъ 8,40. Сѣрной кислоты (H_2SO_4) взято 0,25% сравнительно съ паральдегидомъ.

Въ послѣднемъ опытѣ съ HCl и первомъ съ H_2SO_4 взять новый дилатометръ № 20, не помѣщенный въ таблицу, гдѣ приведены размѣры другихъ дилатометровъ. Съ нимъ я продѣлалъ только эти два опредѣленія. При вычисленіи результатовъ оказались изрядныя разности для конечнаго расширенія сравнительно съ тѣмъ, которое найдено для тѣхъ же катализаторовъ при измѣреніяхъ въ другихъ дилатометрахъ— № 5 и № 12. Оказалось, что трубка этого дилатометра (чего не было съ другими) имѣла очень измѣнчивый просвѣтъ. Вымѣривши этотъ дилатометръ и ртутью, и водою, причѣмъ наливалъ и той, и другой почти точно до тѣхъ уровней, гдѣ находился и уровень жидкой фазы при изученіи равновѣсія, я нашелъ, что при 17,3° для этого дилатометра емкость до дѣленій выше нижней черты на

	по ртути	по водѣ	Среднее.
97,3 миллиметровъ равна	4,5425 куб. сант.	4,5410	4,5418
а до 75,0 миллим. „	4,4415 „ „	4,4420	4,4418;

почему для $50,5^{\circ}$ до тѣхъ же мѣтокъ имѣю 4,5454 и 4,4454 въ куб. сант.

2) Катализаторомъ взята та же H_2SO_4 въ количествѣ 0,0169 гр. или 0,0092 куб. сант. ($=\frac{0,0164}{1,84}$); но дилатометръ другой—№ 12. Паральдегида взято 6,800 граммъ или 7,096 куб. сант. при $50,5^{\circ}$. Объемъ всей системы равенъ суммѣ: $7,096 + 0,009 = 7,105$ куб. сант. Уровни въ миллим. надъ нижней чертой таковы:

Время . . .	1 ч. 34 $\frac{1}{2}$ м.	36 м.	40 м.	45 м.
Уровень . . .	73	82	88	91
Время . . .	57 м.	2 ч. 2 м.	7 м.	4 ч. 0 м.
Уровень . . .	90,6	89	88,3	77,0

Въ 4 часа „невидно побурѣнія“, какъ записано въ дневникѣ, хотя несомнѣнно, нужно допустить существованіе какой-то реакціи, слѣдующей за катализомъ и выражающейся въ сжатіи. Считая за уровень при равновѣсіи 91 миллиметръ, имѣю для объема 7,6936 куб. сант.; слѣд. для расширенія $7,6936 - 7,105 = 0,5886$ куб. сант. или въ $\%$ 8,30. Катализатора— H_2SO_4 —и въ этомъ опытѣ было взято 0,25 $\%$ вѣса паральдегида и максимумъ уровня достигнутъ тогда же, т. е. чрезъ 10 минутъ, какъ и въ первомъ опытѣ.

Трихлоруксусная кислота.

Трихлоруксусная кислота приготовлена мною изъ хлоральгидрата и азотной кислоты. Полученный продуктъ неоднократно перегнанъ; онъ не держалъ ни HCl , ни HNO_3 (проба AgNO_3 и дефиниламиночъ).

Дилат. № 5 содержалъ 0,1203 гр. катализатора ($\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$)¹⁾. Принимая удѣльный вѣсъ ея при $50,5^{\circ} = 1,6$ (см. Бейльштейна), имѣю для объема 0,075 куб. сант. Паральдегида взято 4,101 грамма или 4,280 куб. сант. при $50,5^{\circ}$ ($\frac{4,101}{0,9583} = 4,280$), катализатора— $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$ —взято сравнительно съ паральдегидомъ 3 $\%$. Высоты уровня (въ миллиметрахъ, надъ нижней чертой) таковы:.

¹⁾ Определено титрованіемъ всего содержамаго дилатометра послѣ опыта.

27 февраля.

Время . . .	10 ч. 58 $\frac{1}{2}$ м.	11 ч. 1 $\frac{1}{2}$ м.	11 $\frac{1}{2}$ мин.	37 мин.	12 ч. 26 м.
Уровень . . .	7,2	7,2	8,0	9,0	10,5
Время . . .	1 ч. 54 м.	5 ч. 20 м.	28 февраля 9 ч. 40 м.	12 ч. 42 м.	4 ч. 15 м.
Уровень . . .	13,3	23,0	50	50,8	51,5
Время . . .	5 ч. 33 м.	1 марта 10 ч. 33 м.	2 ч. 10 м.	5 ч. 44 м.	
Уровень . . .	51,5		51,0	51,0	51,0

Такое количество (3%) $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$ вполне растворяется в паральдегиде. Осмоления (побурения) не было заметно, по крайней мере на другой день. Объем всего раствора при равновесии = 4,7186; слѣд., одного паральдегида — 4,6436 кубич. сант., а расширение = 4,6436 — 4,280 = 0,3636 куб. сант. или 8,50% начального объема паральдегида.

Ввиду медленности катализа могу употребить и другой способ вычисления. Принимая за уровень до катализа 7,2, имѣю для расширения 51,5 — 7,2 = 44,3 миллиметровых отрѣзков трубки; а для начального объема в тѣх же единицах — миллиметровых отрѣзках тонкой трубки — 528,5 (объем до нижней черты) + 7,2 — 9,2 = 526,5 $\left[9,2 = \frac{0,075}{0,00813} \right]$ есть объем $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$ в тѣх же единицах] или в % начального объема паральдегида 8,41.

Монохлоруксусная кислота.

1) Продажная монохлоруксусная кислота неоднократно перегнана, в конечномъ продуктѣ констатировано отсутствіе HCl . Взято катализатора $\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}$ (титровалъ по окончаніи опыта содержимое всего дилатометра) 0,220 грамма или 0,152 куб. сант. при 50,5° (за удѣльный вѣсъ ея принять 1,45, см. Бейльштейна). Паральдегида взято 3,272 грамма или 3,414 куб. сант. (при 50,5°); слѣд., количество катализатора составляло 6,7% количества паральдегида. Уровни в миллиметрахъ надъ нижней чертой таковы:

Время . . .	28 февр. 5 ч. 9 м.	33 мин.	6 ч. 3 м.	1 марта 10 ч. 30 м.
Уровень . . .	5,6	5,8	6,1	20,6

Время	1 марта	2 ч. 10 м.	5 ч. 44 м.	2 марта	3 марта
Уровень		22,5	24,0	29,5	32
Время	6 марта	7 марта	8 марта	9 марта	12
Уровень	38	41,0	41,5	42,0	42,8
Время	14 марта	15	19	20	22
Уровень	43,0	44,0	42,0	41,5	41,5
Время	23 марта	28	24 апр.	28 апр.	
Уровень	41,8	42,0	39,5	38,0	

Не смотря на то, что катализатора взято въ этомъ опытѣ больше, чѣмъ въ какомъ либо другомъ, скорость катализа очень мала. Начальный уровень (5,6) не можетъ служить для вычисленія начального объема, ибо дилатометръ былъ поставленъ раньше 28-го февраля съ меньшимъ 6,7% содержаніемъ, объемъ измѣнялся очень ничтожно, почему дилатометръ былъ вскрытъ и количество $\text{CH}_2\text{Cl.CO}_2\text{H}$ увеличено. За высоту уровня при равновѣсіи принимаю 41,9 (въ отсчеты 14-го и 15-го марта, очевидно, вкралась нѣкоторая погрѣшность, хотя опытъ проведенъ въ глубокомъ термостатѣ), какъ среднее изъ высотъ уровня, отсчитанныхъ 9, 12, 19, 20, 22, 23 и 28 марта; почему объемъ при равновѣсіи равенъ 3,859 куб. сант. (дилат. № 2), а расширеніе равно $3,859 - (3,414 + 0,152) = 0,297$ куб. сант., что и составляетъ 8,58 на 100 объемовъ взятаго для опыта паральдегида.

Разборъ опытныхъ данныхъ.

Для удобства читателя сопоставляю вышеприведенныя данныя въ трехъ таблицахъ. Въ первой—я собралъ такіе опыты, которые считаю наиболѣе достовѣрными. Элементами такой достовѣрности при рѣзкости maximum'a расширения несомнѣнно будетъ или малое количество катализатора, или нерастворимость его въ жидкой фазѣ. При послѣднихъ двухъ условіяхъ выпадаетъ та основная ошибка, которая необходимо сдѣлана при расчетѣ данныхъ опыта, что катализаторъ растворяется въ жидкой фазѣ безъ измѣненія объема. Такими опытами являются три съ сѣрнистой кислотой, гдѣ maximum расширения рѣзокъ, а количество катализатора ничтожно; опытъ съ

ZnSO_4 , при полной нерастворимости ZnSO_4 въ жидкой фазѣ, имѣетъ только ту, хотя и совершенно ничтожную, погрѣшность, что удѣльный вѣсъ при $50,5^\circ$ мною приготовленнаго ZnSO_4 неизвѣстенъ точно.

Къ этой же категоріи отвошу 2 опыта съ HCl : они поставлены во-первыхъ позже, когда техника метода была вполне выработана, и соблюденіе всякихъ необходимыхъ мелочей стало механическимъ; во вторыхъ, они отличаются, при маломъ количествѣ катализатора сравнительно съ другими опытами, рѣзкостью предѣла реакціи, не затемненнаго реакціей осмоленія, наконецъ дилатометры были особенно точно и многократно вымѣрены.

Таковыми же сравнительно малыми количествами катализатора отличаются еще и 2 послѣднихъ опыта этой таблицы съ безводной щавелевой и фосфорной кислотами. Изъ трехъ опытовъ съ щавелевой наиболее достовѣрный именно этотъ: равновѣсіе наступило чрезъ 21 день и въ теченіе 14 дней совершенно рѣзко сохранялся одинъ и тотъ же объемъ.

Какъ первая, такъ и вторая таблицы заключаютъ четыре столбца, изъ которыхъ въ первомъ даю химическую формулу катализатора, во второмъ—его вѣсовое количество въ процентахъ начального вѣсоваго количества паральдегида; въ третьемъ—процентное увеличеніе начального объема паральдегида, когда реакція достигла предѣла; наконецъ, въ четвертомъ столбцѣ (третья таблица не содержитъ этого столбца) привожу вѣсовое содержаніе альдегида (считая за 100 вѣсъ первоначально взятаго для опыта паральдегида), соотвѣтствующее приведенному въ третьемъ столбцѣ максимальному расширенію, характеризующему наступленіе равновѣсія; числа этого послѣдняго столбца я вычислилъ, принявши, что расширенію 8,19 отвѣчаетъ въ моментъ равновѣсія вѣсовое содержаніе въ жидкой фазѣ 33,92% альдегида (см. главу „Анализъ жидкой фазы“), и допустивши въ узкихъ предѣлахъ пропорціональность между расширеніями и вѣсовыми содержаніями альдегида въ жидкой фазѣ равновѣсной системы.

Таблица первая.

I	II	III	IV
1) SO_2	0,079	8,20	33,99
2) SO_2	0,068	8,34	34,36
3) SO_2	0,002	8,19	33,92
4) ZnSO_4	2,7	8,13	33,78
5) HCl	0,13	8,11	33,60
6) HCl	0,13	8,15	33,75
7) $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ (щавелевая)	0,52	8,27	34,25
8) H_3PO_4	0,54	8,10	33,55
среднее 8,19			33,92

Въ слѣдующей, второй таблицѣ собираю все остальные опыты кромѣ тѣхъ двухъ, которые дали ясно малыя, хотя вполне достовѣрныя числа для вышесказаннаго расширения; ихъ, да еще 2 опыта съ HgCl_2 и B_2O_3 , давшіе для величины искомаго расширения только нисшій предѣлъ, я помѣщаю въ третью таблицу.

Таблица вторая.

I	II	III	IV
9) H_3PO_4 }	1,9 }	8,51	35,24
10) H_3PO_4 }	3,5 }	8,21	34,00
11) $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$	3,0	8,50	35,20
12) H_2SO_4 }	0,25 }	8,40	34,80
13) H_2SO_4 }	0,25 }	8,30	34,38
14) $(\text{COOH})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ }	3,3 }	8,70	36,03
15) $(\text{COOH})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ }	0,58 }	7,90	32,72
16) B_2O_3	2,70	8,28	34,28
17) $\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}$	6,7	8,58	35,50
18) CdCl_2	3,0	8,44	34,95
19) HgCl_2 }	3,0 }	8,41	34,83
20) HgCl_2 }	2,54 }	8,27	34,25
21) HgCl_2 }	4,75 }	8,31	34,41
22) ZnCl_2 }	1,26 }	8,48	35,12
23) ZnCl_2 }	2,22 }	8,17	33,84
24) ZnCl_2 }	1,23 }	8,70	36,03
25) ZnCl_2 }	0,48 }	8,57	35,49
26) CuSO_4	1,25	7,96	33,28

Таблица третья.

I	II	III
27) B_2O_3	0,59	6,07
28) CdSO_4	2,3	1,35
29) HgCl_2	не опредѣленъ	расширеніе > 7,71
30) B_2O_3	„	„ > 6,72

Обращаясь къ даннымъ второй таблицы, я долженъ сдѣлать слѣдующія замѣчанія:

Опытамъ № 9 и № 10 придаю я гораздо меньшій вѣсъ, чѣмъ № 8: въ № 9 было взято достаточное (болѣе 2%) количество катализатора—воднаго раствора фосфорной кислоты, а въ № 10, хотя полученное для предѣла расширеніе и очень близко къ среднему, выведенному изъ таблицы первой,

кромѣ ошибки вносимой вообще большимъ количествомъ катализатора, могла произойти ошибка и оттого, что начальный объемъ не опредѣленъ прямымъ взвѣшиваніемъ паральдегида, а косвеннымъ путемъ.

№ 11 отношу къ этой категоріи по большому количеству катализатора (3⁰/о), вполне растворившагося.

№ 12 и № 13 съ крѣпкой H_2SO_4 внесены во вторую таблицу, ибо катализъ протекаетъ бурно, и скоро наступаетъ нѣкоторая побочная реакція, выражающаяся сжатіемъ.

№ 14 съ двухводной щавелевой далъ большое число для расширенія: онъ поставленъ первымъ по времени работы, прикрѣплена шкала къ тонкой трубкѣ смолою (почему не могу быть вполне увѣренъ, сохранила ли она неизмѣнно свое положеніе) и количество катализатора (3,3⁰/о), вполне растворившагося, велико.

Въ опытѣ № 15 (опять таки съ двухводной щавелевой), при маломъ количествѣ катализатора, катализъ протекалъ такъ медленно, что для возможно точнаго опредѣленія максимума расширенія слѣдовало бы дольше поддерживать дилатометръ въ термостатѣ.

Опытъ № 16 съ B_2O_3 въ виду во-первыхъ того, что непосредственно не опредѣленъ вѣсъ, а слѣд. и объемъ взятаго количества B_2O_3 , а опредѣленъ только косвеннымъ путемъ; во-вторыхъ, въ виду растворенія B_2O_3 въ жидкой фазѣ по крайней мѣрѣ въ количествѣ 0,6⁰/о, также имѣетъ вѣсъ, значительно меньшій въ сравненіи съ таковыми первой таблицы (см. детальное описаніе опытовъ).

Опытъ № 17 страдаетъ слѣдующими недостатками: во-первыхъ (и это, по-видимому, главное) катализатора взято болѣе, чѣмъ въ какомъ либо другомъ опытѣ; притомъ, этотъ катализаторъ вполне растворяется въ жидкой фазѣ; во-вторыхъ, высота уровня колебалась въ этомъ опытѣ сильнѣе, чѣмъ въ другихъ.

Почему я помѣстилъ во вторую таблицу опытъ № 18, ясно изъ детальнаго описанія опытовъ. Здѣсь лучше для искомаго расширенія взять 8,27 (среднее изъ 8,44 и 8,11, см. детали опытовъ), а еще, можетъ быть, правильнѣе придать двойной вѣсъ числу 8,11, что для искомаго расширенія доставило бы $8,22 = \frac{1}{2}(8,44 + 8,11 + 8,11)$ и поставило бы этотъ опытъ въ первую таблицу.

Опыты № 19, № 20 и № 21 помѣщены опять таки въ эту таблицу (хотя они дали и очень согласныя между собою числа, и мало превышающія наиболѣе достовѣрныя числа первой таблицы), такъ какъ сулемы взяты изрядныя количества, и она значительно растворяется въ жидкой фазѣ. Послед-

ний мотивъ, конечно, пропадаетъ, если раствореніе сулемы въ смѣси паральдегида съ альдегидомъ совершается съ такимъ же ничтожнымъ измѣненіемъ объемовъ, какъ ея раствореніе въ спиртѣ (см. главу о методѣ).

Опыты съ $ZnCl_2$ (№ 22—25) принадлежатъ къ этой рубрикѣ: они наиболѣе ранніе по времени работы; наиболѣе безупречный изъ нихъ тотъ, который далъ и наиболѣе близкое число къ среднему (8.19), полученному изъ чиселъ первой таблицы; относительно трехъ другихъ отсылаю читателя къ детальному описанію опытовъ.

Наконецъ, dilatometer въ опытѣ № 26 при медленности катализа слѣдовало бы дольше продержатъ въ термостатѣ; объемъ, болѣе найденнаго всего на 1 миллиметръ, поставилъ бы его вполне въ первую таблицу.

Въ главѣ „Вѣсто предисловія“ я сказалъ, что настоящая моя работа позволила впервые, на опытѣ, въ широкомъ размѣрѣ подтвердить требованіе теоріи: *для реакцій, ограниченныхъ предѣломъ, предѣлъ этотъ не измѣняется съ измѣненіемъ природы катализатора*. Въ предшествовавшихъ работахъ можно найти отдѣльные опыты, подтверждающіе этотъ теоретическій выводъ. Такъ (см. van't Hoff, Vorlesungen I Heft, 211), Lemoine нашелъ при 350° процентъ разложенія іодистаго водорода равнымъ 18,6 въ отсутствіи платиновой губки, а Hautefeuille для того же разложенія нашелъ 19,0% въ присутствіи того же катализатора; далѣе, Ditte, наблюдая образованіе селенистаго водорода изъ элементовъ при 440° , находилъ въ параллельныхъ опытахъ безъ катализатора, пемзы, и при наличности его соответственно 45,2 и 46,82 процентовъ образовавшагося селенистаго водорода.

К. Kölichen, изучая превращеніе ацетона въ діацетоналкоголь въ водномъ растворѣ подъ вліяніемъ только основныхъ катализаторовъ (Zeits. f. ph. Chemie XXXIII, 129, 1900), находитъ при концентраціи 40% ацетона при катализаторахъ

NaOH	$N(C_2H_5)_4OH$	пиперидинъ	$N(C_2H_5)_3$	NH_3
соотвѣтственно слѣдующія процентныя количества неизмѣннаго ацетона, при наступленіи равновѣсія:				
90,9%	90,9%	90,75%	90,4%	(90,1%—90,3%)

Резимируя результаты своихъ опытовъ, К. Kölichen особенно выставляетъ положеніе о независимости предѣла обратимыхъ реакцій отъ различной массы катализатора, но совсѣмъ не выставляетъ положенія о независимости того же предѣла отъ природы катализатора.

Обращаясь къ собственнымъ изслѣдованіямъ, я нахожу, что опыты съ 5 катализаторами, помѣщенные въ первую таблицу, прекрасно подтверждаютъ теоретическій выводъ о независимости предѣла обратимыхъ реакцій отъ при-

роды катализатора; отдѣльные опредѣленія разнятся другъ отъ друга меньше, чѣмъ у Ditte'a и также, какъ у Kölichen'a.

Вторая таблица доставляетъ 8 новыхъ катализаторовъ, но числа ея колеблются значительно сильнѣе, чѣмъ въ первой таблицѣ. Ясно, что причина лежитъ въ погрѣшностяхъ опыта, свойственныхъ опредѣленіямъ этой категоріи, а не въ томъ, что различные катализаторы обуславливаютъ различный, хотя и очень близкій предѣлъ въ обратимыхъ реакціяхъ.

Обстоятельства, бывшія причиной колебаній чиселъ второй таблицы, разумѣется, кромѣ случайныхъ, были троякаго рода.

1) Въ первоначальныхъ опытахъ шкала прикрѣплялась къ тонкой трубкѣ dilatометра смолой и въ виду непрочности такого прикрѣпленія могла иногда измѣнять свое положеніе въ теченіе опыта (см. главу о методѣ и опытѣ № 3 съ $ZnCl_2$ въ детальномъ описаніи опытовъ); таковы опыты №№ 14, 25, 24, 21. Ясно, что числа для искомага расширенія должны были получаться большими истинныхъ, ибо при опусканіи шкалы уровень указываетъ на слѣдующія высшія дѣленія, слѣд., уровень какъ будто повышается; и дѣйствительно, во всѣхъ четырехъ вышепоименованныхъ опытахъ получены для расширеній числа большія 8,19—наиболѣе вѣроятной величины для расширенія, доставляемой первой таблицей.

2) Катализаторъ могъ растворяться въ жидкой фазѣ съ замѣтнымъ измѣненіемъ объемовъ, что особенно можно подозрѣвать въ тѣхъ опытахъ, гдѣ взято изрядное количество катализатора; таковы опыты №№ 17, 11, 14. Опытъ № 10 съ H_3PO_4 я не причисляю къ этой категоріи, ибо раздѣленіе на 2 слоя не исчезаетъ, т. е. нѣтъ полного растворенія катализатора, а въ опытѣ № 21, хотя и взято было много катализатора, который значительно растворился въ жидкой фазѣ, но очень вѣроятно, по аналогіи со спиртомъ (см. главу о методѣ), что раствореніе этого катализатора происходитъ безъ замѣтнаго измѣненія объемовъ.

Такое измѣненіе объемовъ могло быть равно (приблизительно) миллиметру тонкой трубки (см. главу о методѣ), и тогда въ опытахъ, поставленныхъ въ dilatометръ № 2, оно даетъ уклоненіе отъ истинной величины расширенія на 2 промилли, слѣд., доставитъ для расширенія не 8,19%, а 8,38% или 7,99%.

3) Въ болѣе раннихъ опытахъ (такъ напримѣръ, съ хлористымъ цинкомъ, двухводной щавелевой кислотой, борнымъ ангидридомъ и сулемой) я не заказалъ еще такого глубокаго термостата, какъ впоследствии, въ которомъ могли бы погружаться цѣликомъ мои приборы; отчего конецъ тонкой трубки dilatометра выступалъ изъ бани, былъ на воздухѣ, и въ немъ скоплялась капля жидкости, которую я до отсчета высоты уровня въ dilatометрахъ сгонялъ легкимъ нагрѣваніемъ.

(Какая ошибка могла происходить отсюда (оттого, что къ стѣнкамъ тонкой трубки прилипла жидкость), могутъ дать понятіе слѣдующіе опыты. Въ мои дилатометры налилъ я смѣси паральдегида и альдегида съ содержаніемъ 34,56% и 30,70% альдегида*). Опущенные въ термостатъ они имѣли такіе уровни:

Время.	11 ч. 30 м.	11 ч. 38 м.	11 ч. 45 м.
Уровень въ 1-мъ дилатометрѣ.	62,3	62,5	62,3
Уровень во 2-мъ дилатометрѣ.	35,0	35,0	35,0

Дилатометры эти вынуты изъ термостата, перевернуты такъ, чтобы вся тонкая трубка наполнилась жидкостью, и вновь поставлены въ термостатъ. Когда они вполнѣ приняли его температуру, первый отчетъ далъ 62,7 и 34,5, а второй (еще чрезъ 5—10 минутъ) 62,5 и 34,5, т. е. ошибку въ 0,5 миллиметровъ).

Скорость же катализа очень зависитъ какъ отъ массы, такъ и отъ природы катализатора, и отъ послѣдней въ гораздо большей степени, чѣмъ отъ первой, какъ это ясно видно изъ детальнаго разсмотрѣнія опытовъ; изъ послѣдняго также ясна независимость величины предѣла отъ массы катализатора, что раньше меня доказалъ К. Kölichen (Zeitsch. f. ph. Chemie XXXIII, 129, 1900).

Изученіе скорости этого катализа при разныхъ катализаторахъ (и разныхъ количествахъ одного и того же катализатора) потребовало бы отдѣльнаго изслѣдованія, почему я и не привожу кривыхъ такихъ скоростей, хотя и имѣю данныя для опредѣленія ихъ**). Что касается объясненія ясно малаго расширенія (якобы опровергающаго предыдущій выводъ), которое несомнѣнно наблюдено мною въ опытѣ № 27, то весьма вѣроятнымъ является слѣдующее.

Катализъ паральдегида производитъ борный ангидридъ (быть можетъ одной своей поверхностью, какъ и ZnSO_4), но не то его соединеніе, которое получается при раствореніи его въ паральдегидъ (+альдегидъ). Если такъ, то большія количества B_2O_3 катализируютъ паральдегидъ, давая тотъ же предѣлъ катализа, какъ и другіе катализаторы (см. опыты № 16 и 30); а малыя количества B_2O_3 будутъ производить катализъ только до момента полного растворенія B_2O_3 , послѣ чего будемъ долго наблюдать состояніе

*) Къ такому именно составу близка жидкая фаза при равновѣсіи въ изучаемой реакціи.

**) Для тѣхъ катализаторовъ, которые быстро растворяются въ паральдегидъ (напр., SO_2 , HCl , трихлоруксусная и монохлоруксусная кислоты).

равновѣсія, неизмѣнность объема, или, вѣрнѣе, очень и очень медленное сжатіе отъ наступленія побочной реакціи (осмоленія). Опытъ № 27 далъ именно такую картину, а разсматривая детальное описаніе опытовъ, видимъ, что, дѣйствительно, даже при обыкновенной температурѣ B_2O_3 способенъ растворяться, или давать нѣкоторое соединеніе съ паральдегидомъ, ибо паральдегидъ, настоенный 2 (или 4) сутокъ надъ большими кусками B_2O_3 , при отфильтрованіи даетъ растворъ, очень скоро, почти тотчасъ мутнѣющій на воздухъ и въ скоромъ времени дающій изрядное количество бѣлаго, ясно кристаллическаго порошка, въ которомъ констатировано присутствіе бора. Такъ какъ паральдегидъ мало летучъ при обыкновенной температурѣ, то нельзя думать, чтобы это значительное количество бѣлаго, кристаллическаго порошка представлялъ бы борный ангидридъ, растворившійся, какъ таковой, въ паральдегидѣ, и осѣвшій изъ насыщеннаго раствора при испареніи растворителя; несравненно вѣроятнѣе думать, что дѣйствіемъ влаги воздуха или разлагается нѣкоторое (неизслѣдованное мною) очень нестойкое соединеніе паральдегида и борнаго ангидрида и осѣдаетъ $B(OH)_3$ (?*), или что борный ангидридъ, хотя и растворяется въ паральдегидѣ, какъ таковой, но въ этомъ растворенномъ состояніи очень жадно соединяется съ влагой воздуха и осѣдаетъ какъ гидратъ борнаго ангидрида. Однимъ словомъ, опыты съ B_2O_3 никоимъ образомъ не опровергаютъ правила о независимости предѣла реакціи отъ природы катализатора. Предыдущее объясненіе вовсе не приложимо къ опыту № 28 съ сѣрнокислымъ кадміемъ: послѣдній катализаторъ, если и растворялся въ жидкой фазѣ, то очень мало (судя на глазъ) и едва ли далъ какое либо твердое соединеніе паральдегида и сѣрносоели, не способное производить катализъ. Объясненія этому, достовѣрному опыту, я пока совершенно не имѣю.

Остается опредѣлить составъ жидкой фазы въ моментъ равновѣсія. Для этого необходимъ былъ чистый альдегидъ, описанію способа приготовленія и свойствъ котораго я посвящаю слѣдующія строки.

Объ альдегидѣ.

Въ первый разъ альдегидъ приготовленъ мною такимъ образомъ. Одна порція — медленн. перегонкой паральдегида (вѣрнѣе, низкокипящихъ отбросовъ, получаемыхъ при чисткѣ продажнаго паральдегида) съ катализаторами (B_2O_3 или $HgCl_2$). Нужно гнать медленно, иначе образуется въ холодномъ перегонѣ много метальдегида, если катализаторомъ взята сулема.

Другая порція альдегида получена, переходя чрезъ альдегидъ-амміакъ. Послѣдній способъ не выгоденъ: много альдегида пропадаетъ и въ концѣ

*) А можетъ быть это соединеніе разлагается и не влагой воздуха, а его кислородомъ.

гонится очевидно не ацетальдегидъ (можетъ быть кротоновый альдегидъ). Эти двѣ порціи, долго простоявшія на холоду,¹⁾ смѣшаны и дважды перегнаны съ дефлегматоромъ, выйдя изъ котораго пары альдегида высушивались хлористымъ кальціемъ. Трубка, содержащая послѣдній, погружена въ ванну температуры 25°. Полученъ альдегидъ, кипящій 21—22° (термометръ не провѣренъ). Опредѣленія удѣльнаго вѣса дали: $S \frac{18,08^\circ}{4^\circ} = 0,7840$
 $S \frac{18,85^\circ}{4^\circ} = 0,7831.$

Анализъ такого альдегида сдѣланъ по окисленію его $K_2Cr_2O_7$ въ уксусную кислоту, избытокъ дихромата разрушенъ іодистымъ калиемъ, а выдѣлившійся іодъ оттитрованъ $Na_2S_2O_3$ (методъ Boucard'a Zeitschr f. analyt Chem 29, 609). Отвѣшено альдегида въ стеклянномъ шарикѣ 0,884 гр.; это количество растворено въ 100 куб. сантим. воды; для титрованія взято по 10 куб. сантим. такого воднаго раствора альдегида. Тогда дихромата (1 куб. сантим. его содержалъ 0,00995 гр. чистаго $K_2Cr_2O_7$) пошло на окисленіе этихъ 10 куб. сантим. 1) 19,6 и 2) 19,7 куб. сантим., каковыя количества дихромата способны перевести въ уксусную кислоту 1) 0,0876 и 2) 0,0882 грам. альдегида. Такъ какъ при образованіи однопроцентнаго раствора альдегида въ водѣ объемъ перваго почти исчезаетъ (см. ниже), то я долженъ былъ бы найти количество альдегида (въ случаѣ его чистоты) равнымъ 0,0884 грамма; найдено же въ среднемъ 0,0879 грамма, что говоритъ за достаточную чистоту мною полученнаго альдегида.

Во второй разъ готовилъ я альдегидъ, перегоняя медленно паральдегидъ съ небольшимъ количествомъ кристаллической фосфорной кислоты съ дефлегматоромъ²⁾. Полученный продуктъ 2 или 3 раза перегнанъ опять таки съ дефлегматоромъ, но безъ катализатора, чрезъ трубку съ $CaCl_2$, нагрѣтую до 23—25°. Такимъ методомъ получены 2 порціи: а) изъ отбросовъ паральдегида, остатковъ отъ различныхъ опытовъ съ нимъ и б) изъ достаточно чистаго паральдегида. Изслѣдованы эти порціи отдѣльно. Измѣреніе удѣльныхъ вѣсовъ дало такія числа:

Порція а.

Пикнометръ А.

$$S \frac{18,00^\circ}{4^\circ} = 0,7836$$

Порція б.

Пикнометръ В.

$$S \frac{18,00^\circ}{4^\circ} = 0,7833$$

¹⁾ Съ цѣлью выдѣлить метальдегидъ если бы такой образовался.

²⁾ Осмоляется очень немного альдегида.

$$S \frac{25,5^\circ}{4^\circ} = 0,7734$$

и второе опредѣленіе въ томъ же
пикнометрѣ.

$$S \frac{25,5^\circ}{4^\circ} = 0,7733$$

$$S \frac{35,45^\circ}{4^\circ} = 0,7595$$

$$S \frac{35,35^\circ}{4^\circ} = 0,7597$$

$$S \frac{50,5^\circ}{4^\circ} = 0,7375^1)$$

$$S \frac{25,5^\circ}{4^\circ} = 0,7732$$

$$S \frac{35,35^\circ}{4^\circ} = 0,7599$$

Слѣд. обѣ порціи а и б слѣдуетъ считать по удѣльному вѣсу идентичными²⁾.

Анализъ этихъ двухъ порцій сдѣланъ кромѣ того по вышеупомянутому способу Bouccart'a. Изъ порціи а отвѣшено 0,9168 грамма и растворено въ 100 кубахъ сант. воды. На 10 куб. сант. этого воднаго раствора альдегида для дотитровыванія іода пошло $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1) 39,9 куб. сант. и 2) 40,1 куб. сант., взявши среднее (40,0), имѣю, что 10 куб. сант. этого раствора содержатъ *чистаго* альдегида 0,09199 грамма, а принимая, что альдегидъ при раствореніи теряетъ свой объемъ и что мой альдегидъ совершенно чистъ, долженъ былъ бы получить 0,09168 граммъ.

Изъ порціи б отвѣсилъ 1,3635 грамма и растворилъ въ 120 куб. сант. воды. Принимая, какъ и для порціи а, 2 послѣднія условія, долженъ былъ бы въ 10 куб. сант. найти $\frac{10 \times 1,3635}{120} = 0,1136$ грамма альдегида, а найдено—0,1135 гр. Такія опредѣленія достаточно говорятъ за чистоту продукта.

Что альдегидъ при раствореніи въ водѣ въ количествѣ одного процента почти теряетъ свой объемъ, доказано такимъ измѣреніемъ. Приготовленный однопроцентный растворъ альдегида имѣлъ удѣльный вѣсъ $S \frac{19^\circ}{4^\circ} = 0,9980$, тогда какъ по даннымъ Rosetti (Wüllner, Lehrbuch d. Experim. Physik, 2 Band, 84) для чистой воды имѣемъ $S \frac{19^\circ}{4^\circ} = 0,99846$. Если бы при образованіи однопроцентнаго воднаго раствора альдегида не происходило измѣненія

¹⁾ Температуры по нормальному термометру.

²⁾ И почти идентичными по удѣльному вѣсу съ альдегидомъ, раньше приготовленнымъ.

объема, то 100 граммъ

такого раствора имѣли бы объемъ $\frac{1}{0,7821^1} + \frac{99}{0,99846} = 100,4366$ к. с.,

откуда $S \frac{19^\circ}{4^\circ} = 0,9957$, что далеко ниже числа (0,9980), полученнаго мною непосредственно.

Анализъ жидкой фазы въ моментъ равновѣсія.

Первый методъ былъ тотъ же, которымъ уже раньше пользовался К. Kölichen (Ioco citato): именно, состоялъ онъ въ приготовленіи отвѣшиваніемъ ряда смѣсей паральдегида и альдегида съ переменнымъ содержаніемъ альдегида (причемъ вѣсовое количество паральдегида+альдегида всегда принималось равнымъ 100); въ тѣхъ же дилатометрахъ²⁾, что и раньше, совершенно аналогично предыдущимъ опытамъ опредѣленія максимума расширения, подвергалъ я эти смѣси при $50,5^\circ$ дѣйствию одинаковаго количества одного и того же катализатора (только въ 2 случаяхъ употреблены иные катализаторы). При разныхъ количествахъ альдегида, наблюдалось то уменьшеніе, то увеличеніе объема и, наконецъ, приблизительно неизмѣнность его. Ясно, что послѣднія смѣси, съ заранѣе извѣстнымъ содержаніемъ альдегида, и представляютъ составъ, очень близкій къ искомому. Катализаторъ долженъ быть выбранъ такой, чтобы съ одной стороны при снаряженіи дилатометра для опыта онъ совершенно не измѣнялъ бы при комнатной температурѣ состава приготовленной смѣси паральдегида и альдегида за то короткое (сравнительно) время, которое потребно на это; съ другой стороны, желательно, конечно, выбрать такой катализаторъ, который производилъ бы катализъ сравнительно скоро и не мѣнялъ бы объема вышеупомянутыхъ смѣсей отъ иныхъ причинъ, чѣмъ катализъ (напр., щавелевая кислота очень подходила бы, потому что при обыкновенной температурѣ за короткій срокъ она совершенно не дѣйствуетъ на такія смѣси (см. детали опытовъ), но она можетъ быть однимъ актомъ растворенія измѣняетъ объемъ системы, да и дѣйствіе малыхъ ея количествъ очень продолжительное).

Сулема, употребленная всего разъ для подобныхъ опытовъ, оказалась совсѣмъ непригодной: она очень быстро при наполненіи дилатометра превращаетъ изъ данной смѣси альдегидъ въ паральдегидъ и должна показывать всегда расширеніе при $50,5^\circ$, если только альдегида не очень мало. Наиболѣе подходящимъ катализаторомъ оказался водный растворъ фосфорной кислоты содержанія $70,4\%$ H_3PO_4 ; онъ, какъ видно изъ детальнаго описанія опытовъ, въ

¹⁾ Удѣльный вѣсъ альдегида, вычисленный для 19° по моимъ измѣреніямъ

²⁾ Наполнялись дилатометры приготовленной смѣсью всегда при охлажденіи и жидкости, и на-
полняемаго дилатометра, дабы альдегидъ не улетучивался.

одни сутки, даже при количествѣ 0.54% катализатора сравнительно съ паральдегидомъ, оканчивается катализъ и *почти* не реагируетъ на альдегидъ при обыкновенной температурѣ (за короткое время снаряженія дилатометра); далѣе, даже при большомъ количествѣ этого катализатора—6 капель или 3.5% H_3PO_4 сравнительно съ вѣсомъ паральдегида—уровень и на другой день не падаетъ отъ наступленія побочной реакціи, осмоленія. Въ тѣхъ, нижеслѣдующихъ опытахъ, гдѣ не указываю я ни количества, ни качества катализатора, слѣдуетъ подразумѣвать 4—5 капель воднаго раствора фосфорной кислоты, содержанія 70.4% H_3PO_4 .

Такова же и трихлоруксусная кислота, только фосфорную кислоту я предпочелъ, ибо она при меньшемъ количествѣ дѣйствуетъ энергичнѣе.

Но въ виду вышесказаннаго такой растворъ фосфорной кислоты только отчасти удовлетворяетъ идеальнымъ требованіямъ этого метода, почему и слѣдуетъ признать этотъ методъ, при условіяхъ моей задачи, нѣсколько неточнымъ. Согласно вышесказанному поставлены слѣдующіе опыты.

1) Альдегида 24.7%; наблюдается быстрое расширеніе, именно, уровень жидкой фазы поднялся на 18 дѣленій въ теченіе 3 час. 56 мин., а на другія сутки стоялъ еще на 7 дѣленій выше (дѣленія произвольныя, не миллиметровыя).

2) Альдегида 43.92%. Получаю значительное сжатіе—на 67.5 дѣленій въ теченіе сутокъ.

3) Альдегида 39.65%. Наблюдается медленное сжатіе, на 10 миллиметровъ въ періодъ, меньшій сутокъ.

4) Альдегида 38.34%. Уровни въ миллиметрахъ таковы:

Время	1 ч. 41 м.	49 мин.	57 мин.	5 ч. 45 м.
Уровень.	171	172	172,3	173
Время	На другой день.		На третій день.	
Уровень.	172		171	

Въ этомъ опытѣ дилатометръ по наполненіи простоялъ значительное время при обыкновенной температурѣ; слѣд., при внесеніи въ термостатъ 50.5° я имѣлъ уже въ смѣси меньше 38.34% альдегида, почему и наблюдалось въ противность слѣдующимъ опытамъ ничтожное расширеніе. Этотъ опытъ даетъ только, что сжатіе отъ побочныхъ реакцій (осмоленія) въ первый день ничтожно, если чрезъ 2 сутокъ уровень палъ всего съ 173 до 171 миллиметра.

5) Альдегида 40,34%; катализаторъ—значительное количество сулемы. По снаряженіи dilatометра, когда я изъ охлаждающей смѣси, ниже 0° , перенесъ его въ ванну комнатной температуры, наблюдалъ кипѣніе жидкой фазы и выдѣленіе по стѣнкамъ резервуара обильнаго количества какихъ-то кристалловъ (метальдегида?). Наблюдается увеличеніе объема на 17 дѣлений въ теченіе 2 час. 16 мин.; затѣмъ—по достиженіи максимума—сжатіе и осмоленіе. Объясненіе этого опыта дано выше.

6) Альдегида 38,28%; катализаторъ—значительное количество трихлоруксусной кислоты, которая моментально растворяется въ жидкости. Замѣчено ясное сжатіе—на 17 дѣлений въ теченіе 16 минутъ. Привожу здѣсь измѣненіе высоты уровня со временемъ, ибо здѣсь очень ясно, по скорости, раздѣляется первая реакція, сжатіе отъ катализа. отъ второй—сжатія отъ осмоленія.

Время	4 ч. 7 м.	11 $\frac{1}{2}$ мин.	15 $\frac{1}{2}$ мин.	18 $\frac{1}{2}$ мин.	23 мин.
Уровень	194	182	180	180	176
Время	35 мин.	5 ч. 10 м.	5 ч. 45 м.	11 ч. 21 м.	5 ч. 27 м.
Уровень	176	176	176	170	169

на другой день.

7) Альдегида 37,21%, шкала миллиметровая, обращенная внизъ.

Время	12 ч. 26 м.	42 мин.	1 ч. 7 м.	20 мин.
Уровень	11	12	13	13
Время	36 мин.	53 мин.	4 ч. 1 м.	4 ч. 56 м.
Уровень	14	14	15,5	16

Небольшое, но ясное сжатіе.

8) Альдегида 35,23%.

Время	1 ч. 15 м.	19 мин.	37 мин.	4 ч. 1 м.	56 мин.	5 ч. 33 м.
Уровень	73,5	73,5	73	73	73	73,3

9) Альдегида 33,36%.

Время. . . .	4 ч. 53 м.	55 мин.	57 мин.	5 ч. 3 м.	10 мин.	17 мин.	5 ч. 33 м.
Уровень. . .	43	43,1	43,5	43,5	43,7	43,8	44,2

Получаю хотя очень небольшое, но ясное, постепенное расширение, причем даже чрезъ 60 часовъ уровень остался на 44 миллиметрахъ: тогда какъ уровень дилатометра въ опытѣ 8-мъ чрезъ тотъ же промежутокъ времени (60 часовъ) палъ до 68,5 миллиметровъ, т. е. на 5 миллиметровъ; къ сожалѣнію, въ послѣднемъ опытѣ не отсчитанъ уровень на другой день; почему съ полной увѣренностью не могу судить, даетъ ли смѣсь съ 35,23% альдегида сжатіе отъ катализа, или неизмѣнность объема; и хотя по опыту 9-ому*) нужно это сжатіе приписать катализу, а не осмоленію, все-таки не считаю послѣднее заключеніе обоснованнымъ строго, а потому признаю, что этотъ методъ даетъ для состава жидкой фазы въ обратимой реакціи $(\text{CH}_3\text{COH})_3 = 3\text{CH}_3\text{COH}$ для альдегида болѣе 33,36% и менѣе (или равно) 35,23%, (по вѣсу).

Второй, болѣе точный способъ установить составъ жидкой фазы при 50,5° въ моментъ равновѣсія состоялъ въ измѣреніи удѣльныхъ вѣсовъ. Приготовивши отвѣшиваніемъ три смѣси альдегида и паральдегида (содержаніе альдегида дано въ процентахъ общаго вѣса альдегида+паральдегида), я измѣрилъ ихъ удѣльные вѣса при 50,5°. Оказалось, что для смѣсей содержащихъ

38,28—34,55—30,79% альдегида, удѣльные вѣса $S_{50,5^\circ}^{4^\circ}$ равны 0,8726—0,8839—0,8951. Отсюда вычисляю производную удѣльнаго вѣса по процентному составу ds/dp и нахожу:

$$ds/dp \text{ (для } p \text{ въ предѣлахъ } 38,28—34,55) = 0,00304.$$

$$\text{„ „ „ „ „ } 34,55—30,79) = 0,00297.$$

Съ другой стороны для удѣльнаго вѣса жидкой фазы при равновѣсіи имѣю пять чиселъ: 1) 0,8858, 2) 0,8856, 3) 0,8845, 4) 0,8862, 5) 0,8877.

Три первыя числа даютъ опыты съ SO_2 ; ея такъ мало взято, меньше 0,1%, что при точности подобныхъ измѣреній можно пренебречь вліяніемъ растворенной SO_2 на удѣльный вѣсъ растворителя. Послѣднія два числа даютъ опыты съ ZnSO_4 и CuSO_4 , веществами нерастворимыми въ ясныхъ дозахъ въ вышеупомянутой жидкой фазѣ; почему данныя 4) и 5) и даютъ удѣльный вѣсъ чистаго паральдегида и альдегида. Основываясь на величинѣ ds/dp и удѣльныхъ вѣсахъ трехъ вышепоименованныхъ смѣсей альдегида и паральдегида вычисляю, какому содержанію альдегида отвѣчаютъ эти удѣльные

*) Также и по опыту 4-ому.

вѣса. Получаю: 1) 33,92, 2) 33,99, 3) 34,36, 4) 33,78 и 5) 33,28; слѣд. (среднее изъ пяти предыдущихъ чиселъ) **33,87°/о альдегида и 66,13°/о паральдегида и представляютъ составъ жидкой фазы при равновѣсіи при 50,5° Cels.** Данныя этого, точнаго метода вполне согласны съ данными перваго, приближительнаго.

Добавленіе.

Главу эту закончу я изложеніемъ нѣкоторыхъ данныхъ о катализаторахъ паральдегида. Испытаны они были въ такихъ же дилатометрахъ, какъ и описанные выше (но дѣленія часто не миллиметровыя, а произвольныя) съ цѣлью только рѣшить качественно, катализируетъ или нѣтъ данное вещество при 50,5° паральдегидъ. Количество катализатора обыкновенно бралось очень значительное, гораздо большее, чѣмъ въ выше приведенныхъ опытахъ, чтобы увеличить скорость катализа. Къ веществамъ, не оказывающимъ дѣйствія на паральдегидъ, не измѣняющимъ его объема¹⁾, относятся As_2O_3 — $\text{Hg}(\text{CN})_2$ — Na_2SO_4 (безводный)— $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — HgO (приготовленная мокрымъ путемъ)—обыкновенный іодъ.

Муравьиная кислота — водный растворъ удѣльнаго вѣса 1.20, т. е. по моимъ опредѣленіямъ (Матеріалы къ изслѣдованію водныхъ растворовъ по удѣльному вѣсу 1893 г.) около 90°/о HCO_2H —дѣйствуетъ медленно. Этотъ катализаторъ, сначала взятый въ громадномъ количествѣ—равныя части по объему паральдегида и такой водной HCO_2H —далъ максимумъ высоты уровня въ теченіе 7 минутъ (расширеніе = 16 миллим.), который затѣмъ въ теченіе 6½ часовъ оставался неизмѣннымъ.

Во второмъ опытѣ дилатометръ заключалъ на 8 куб. сант. паральдегида 0,1 куб. сант. этой муравьиной кислоты и расширеніе шло очень медленно: за 18 дней объемъ начальный = 980 единицамъ увеличился всего на 3 единицы (приблизительно).

Еще медленно катализируетъ уксусная. Взята кристаллическая, приблизительно 1 объемъ на 3½ объема паральдегида. Тогда уровни (произвольные) въ термостатѣ 50,5° таковы:

11 января		52,7
12 "		57,5
15 "		65,0
16 " выше		65,0

Lieben (см. Бейльштейна) указываетъ, что альдегидъ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ въ запаянной трубкѣ при 100° даютъ паральдегидъ. Я перегонялъ паральдегидъ

¹⁾ Быть можетъ правильнѣе было бы сказать: дѣйствующими крайне медленно, незамѣтно въ теченіе нѣсколькихъ сутокъ.

съ небольшимъ количествомъ C_2H_5J , почти безцвѣтнаго, отъ Кальбаума. Смѣсь начала кипѣть около 70° и термометръ быстро и непрерывно поднимался до 120° . Въ перегонѣ КОН не открываетъ альдегида.

Подобные опыты, проведенные съ другими катализаторами, напр., B_2O_3 , PO_4H_3 , $HgCl_2$ и т. д., всегда давали полный, съ ничтожнымъ осмоленіемъ, переходъ паральдегида въ альдегидъ. Конечно, здѣсь C_2H_5J , въ виду своей летучести, дѣйствовалъ не такъ сильно, какъ вышеупомянутые катализаторы, но небольшія количества альдегида могли бы образоваться. Остается допустить, что C_2H_5J , если и оказывается катализаторомъ, то очень не энергичнымъ. Дилатометрическій методъ показываетъ, что C_2H_5J не катализируетъ паральдегида: смѣсь паральдегида и C_2H_5J не измѣняетъ своего объема въ теченіе 28 сутокъ при $50,5^\circ$. Опытъ Lieben'a я объясняю тѣмъ, что въ виду присутствія воды (или иной реакции) образовался HJ , который за время охлажденія отъ 100° до обычной температуры содержимаго запаянной трубки перевелъ альдегидъ въ паральдегидъ, а нагреваніе до 100° въ этомъ превращеніи играло только ту роль, что способствовало образованію катализатора (по всей вѣроятности іодистаго водорода), ибо при этой температурѣ нужно ждать подъ вліяніемъ катализаторовъ обратнаго, т. е. сильного превращенія паральдегида въ альдегидъ.

Franchimont (Recueil de trav. Chim de Pays-Bas. I, 239) уже показалъ, что подъ вліяніемъ CH_3COCl (хлористаго ацетила) паральдегидъ при комнатной температурѣ переходитъ отчасти въ альдегидъ (и обратно). Испытывая эту реакцію дилатометрически при $25,5^\circ$ —въ очень точномъ дилатометрѣ—я нашелъ быстрое и большее увеличеніе объема, за которымъ наступило болѣе медленное сжатіе, т. е. нѣкоторая побочная реакція. Взято было 10 куб. сант. паральдегида на 2,3 куб. сант. CH_3COCl .

7,25

11 января

5,75

12

6,50

15

6,50

16

внѣ

Lieben (см. Вейльштейнъ) указываетъ, что альдегидъ и C_2H_5J въ запаянной трубкѣ при 100° даютъ паральдегидъ. Р. дилатометръ этотъ

ГЛАВА ВТОРАЯ.

РАВНОВѢСІЯ МЕЖДУ ПАРАЛЬДЕГИДОМЪ И АЛЬДЕГИДОМЪ ВЪ РАСТВОРАХЪ.

А) Растворы въ ацетонѣ.

Ацетонъ отъ Kahlbaum'a, продающійся, какъ кипящій 56° — 58° , былъ подвергнутъ перегонкѣ съ дефлегматоромъ надъ большимъ количествомъ CaCl_2 . Весь ацетонъ перегнался въ предѣлахъ $56,2^{\circ}$ — $56,5^{\circ}$ (термометръ провѣренъ) при барометрѣ $=753^{\text{мм}}$ (исправлен). Альдегидъ приготовленъ, какъ раньше, перегонкой 250 куб. сант. паральдегида съ кристаллической H_2PO_4 (кажется, послѣдней взято не больше 10 граммъ) изъ водяной бани, температура которой держалась между 80° — 70° , а температура переходящихъ паровъ въ дефлегматорѣ колебалась между 26° — 31° . Затѣмъ такой альдегидъ троекратно перегнанъ самъ по себѣ съ дефлегматоромъ, за которымъ помѣщена CaCl_2 —трубка, помѣщенная въ баню температуры 22 — 25° .

Смѣси ацетона, паральдегида и альдегида готовились—въ виду летучести альдегида—при постоянномъ употребленіи бани изъ толченнаго льда и поваренной соли.

Составъ нижеслѣдующихъ смѣсей этихъ трехъ веществъ даю такимъ образомъ: процентное содержаніе альдегида, принимая всегда количество паральдегида + альдегида за 100; затѣмъ общее число граммъ паральдегида + альдегида и число граммъ или куб. сант. растворителя (ацетона).

Такія смѣси вливались чрезъ капиллярную воронку въ дилатометры, что въ виду большой подвижности ихъ происходитъ сравнительно скоро, хотя эти смѣси при вливаніи имѣютъ температуру ниже 0° . До погруженія въ термостатъ дилатометры запаявались и укрѣплялась шкала, съ дѣленіями на миллиметры, какъ въ опытахъ 1-ой главы; только здѣсь взяты дилатометры гораздо болѣе чувствительные, и притомъ почти одинаковой вмѣстимости; резервуаръ до тонкой трубки вмѣщалъ 20 (приблизительно) куб. сантиметровъ, а тонкая трубка имѣла почти во всѣхъ дилатометрахъ просвѣтъ такой, что отрѣзокъ ея длиной въ 1 миллиметръ имѣлъ емкость, меньшую 0,004 куб. сант. Въ виду такой большой чувствительности прибора, при сильно расширяющемся содержимомъ дилатометра, отъ колебанія темпера-

туры термостата (обыкновенно $\pm 0,1^\circ$ Цел., но иногда и больше) уровень иногда колебался на 1 миллиметр или немного болѣе; иногда термостатъ держалъ температуру еще хуже, чѣмъ и объясняются большія колебанія.

Обогрѣваніе такихъ большихъ дилатометровъ въ термостатѣ $50,5^\circ$ требовало гораздо больше времени, чѣмъ при употребленіи приборовъ, которыми я пользовался въ опытахъ 1-ой главы; почему первый отчетъ уровня (высоты мениска) въ капиллярной трубкѣ этихъ дилатометровъ я дѣлалъ всегда приблизительно чрезъ 10 мин. по опусканіи прибора въ термостатъ.

Методъ наблюденія состоялъ въ томъ, что составлялись растворы, въ которыхъ при измѣнчивомъ отношеніи между паральдегидомъ и альдегидомъ оставлено постояннымъ вѣсовое отношеніе растворителя къ суммѣ вѣсовъ паральдегида + альдегида. Подъ вліяніемъ катализатора наблюдалось то расширеніе, то сжатіе такихъ растворовъ (иногда и неизмѣнность объема) при различныхъ вѣсовыхъ отношеніяхъ паральдегида и альдегида. Очевидно, тотъ мною приготовленный растворъ, объемъ котораго не измѣняется подъ вліяніемъ катализаторовъ, и будетъ имѣть составъ, свойственный равновѣсной системѣ, которую даютъ изучаемыя вещества въ разсматриваемыхъ условіяхъ.

Такъ какъ для вычисленія постоянной равновѣсія необходимо знать активныя массы паральдегида и альдегида (т. е. удѣльные объемы растворовъ этихъ веществъ) въ моментъ наступленія равновѣсія, то для растворовъ, въ которыхъ я призналъ такіа равновѣсныя системы, я опредѣлилъ особыми опытами, конечно, въ отсутствіи катализатора удѣльные вѣса для $50,5^\circ$. Такіе удѣльные вѣса, сообразно принятому раньше способу обозначенія, даю въ видѣ $S \frac{50,5^\circ}{4^\circ}$

Катализъ въ растворахъ ацетона (и въ растворахъ толуола) я производилъ, употребляя такъ называемый сложный катализаторъ, т. е. смѣсь одного объема крѣпкой сѣрной кислоты (удѣльнаго вѣса 1,84) и четырехъ объемовъ воднаго раствора фосфорной кислоты, содержащей 70,4% (по вѣсу) H_3PO_4 . Такого сложнаго катализатора почти во всѣхъ опытахъ взято одинаковое количество—10 капель.

Катализаторъ вполне растворяется въ ацетонномъ растворѣ и чрезъ нѣкоторое время осмѣляетъ альдегидъ, почему смѣсь окрашивается въ желтый цвѣтъ, съ теченіемъ времени все прогрессирующій въ густотѣ, и начинается сжатіе смѣси; но послѣднее явленіе становится замѣтнымъ только тогда, когда можно съ увѣренностью сказать, произошло ли расщепленіе паральдегида или конденсація альдегида, ибо реакція осмоленія свойственна скоростъ значительно меньшая, чѣмъ катализу паральдегида. При описаніи отдѣльныхъ опытовъ привожу всегда измѣненіе высоты уровня (мениска) въ капиллярѣ съ теченіемъ времени, что даетъ понятіе и о скорости катализа,

и о равновѣсіи, и о наступленіи побочной реакціи (осмоленія). Концентрація 1 : X обозначаетъ приблизительный составъ раствора такимъ образомъ, что X объемовъ растворителя приходится на 1 объемъ паральдегида, причемъ въ суммѣ вѣсовъ паральдегида и альдегида послѣдній принять за паральдегидъ, а удѣльный вѣсъ паральдегида принять за единицу. Температура опытовъ со всеми растворителями была таже, что и раньше—50,5° Цельзія.

Концентрація 1:10.

Опытъ 1-й. Альдегида 79,03%,

3.103 грам. (паральдегида + альдегида) + 31 куб. сант. ацетона.

Время въ минутахъ.	Уровни.
10	125,0
14	124,5
20	126,0
30	128,0
39	132
47	133
52	134,0
66	139
79	142,0 и т. д.

значительное и быстрое расширение.

Опытъ 2-й. Альдегида 89.7%,

2,315 грам. (паральдегида + альдегида) + 18,231 грам. ацетона.

Время . .	11 ч. 39 м.	54 м.	12 ч. 7 м.	13 м.	23 м.	33 м.	48 м.
Уровень . .	275,0	278	277	277,0	278,0	276,0	277,0
Время . .	1 ч. 8 м.	1 ч. 32 м.	56 м.	2 ч. 1 м.	12 м.	3 ч. 17 м.	4 ч. 45 м.
Уровень . .	278,0	278	278,0	278,0	278,0	278,0	276,0

Итакъ, наблюдаена неизмѣнность объема при этой концентраціи. Удѣльный вѣсъ этой смѣси $S_{50,5^{\circ}} = 0,7595$.

Концентрація 1:6.

Опытъ 3-й. Альдегида 67,1%,

6,519 грам. (паральдегида + альдегида) + 39 куб. сант. ацетона.

Время . . .	4 ч. 35 м.	40 м.	52 м.	5 ч. 0 м.	12 м.
Уровень. . .	85	98	117	125	135

Ясно сильное увеличеніе объема, т. е. образованіе новаго (свыше 67,1%) количества альдегида изъ паральдегида.

Опытъ 4-й. Альдегида 78,4%,

3,308 грам. (паральдегида + альдегида) + 19,85 куб. сант. ацетона.

Время	1 ч. 20 м.	24 м.	32 м.	37 м.	43 м.	3 ч. 6 м.	4 ч. 4 м.	5 ч. 10 м.
Уровень	69,0	72	75	77	79	92	92	89,0

Въ 5 ч. 10 м. уровень палъ, вѣроятно, отъ осмоленія. Ясно значительное увеличеніе объема, т. е. образованіе альдегида.

Опытъ 5-й. Альдегида 81,77%,

3,077 грам. (паральдегида + альдегида) + 18,5 куб. сант. ацетона или 14,656 грам.

Время	12 ч. 48 м.	55 м.	1 ч. 7 м.	14 м.	22 м.	34 м.	3 ч. 7 м.	4 ч. 0 м.	4 ч. 40 м.
Уровень	-18	-16	-14,0	-11	-21	-7	-3	-6,0	-6,0

Всѣ уровни даны, считая нижнюю черту дилатометра за 0, т. е. всѣ уровни подъ нижней чертой; по всей вѣроятности въ 4 час. 0 мин. уже замѣтно дѣйствіе осмоленія. Ясно новое образованіе альдегида.

Опыт 6-й. Альдегида 84,12⁰/₀,

3,406 грам. (паральдегида + альдегида) + 20,4 куб. сант., т.е. 19,278 грам. ацетона.

Время	4 ч. 25 м.	30 м.	40 м.	53 м.	59 м.	5 ч. 19 м.	33 м.	48 м.	6 ч. 0 м.
Уровень	9	7	9	10	11	12	13	14	13

На другой день отъ осмоления сильное сжатіе. Удѣльный вѣсъ этого раствора $S \frac{50,5^{\circ}}{4^{\circ}} = 0.7608$. Слѣдуетъ признать расширеніе, хотя и очень слабое.

Опыт 7-й. Альдегида 85,37⁰/₀.

4,411 грам. (паральдегида + альдегида) + 26,5 куб. сант. ацетона или 20,918 грам.

Время	4 ч. 35 м.	41 м.	52 м.	5 ч. 5 м.	11 м.
Уровень	2	3	6	6	6
Время	19 м.	25 м.	43 м.	52 м.	5 ч. 59 м.
Уровень	6	6	4	3	1

Въ 7 час. 33 мин. уровень палъ до (— 10,0 миллим.), но въ 5 ч. 59 м. еще полная безцвѣтность раствора.

Трудно рѣшить, имѣю ли я здѣсь увеличеніе или неизмѣнность объема. Можетъ быть поднятіе уровня съ 2 до 6 миллим. обусловливается колебаніями температуры термостата, иначе реакція увеличенія объема прошла очень быстро; вѣрнѣе, по сравненію съ опытомъ 6-мъ, признать неизмѣнность уровня.

Удѣльный вѣсъ $S \frac{50.5^{\circ}}{7^{\circ}}$ этого раствора = 0,7600.

Опытъ 8-й Альдегида 86,66⁰/₀,

3,395 грам. (паральдегида + альдегида) + 20,4 куб. сант. или 16,188 грам. ацетона.

Время . . .	12 ч. 23 м.	29 м.	37 м.	46 м.	54 м.	1 ч. 2 м.	10 м.	24 м.	34 м.	48 м.
Уровень . . .	33	35	34	36	36	34	35	34	33	32

Въ дневникѣ записано: „опытъ, если не дать сжатія недостовернѣ, ибо есть возможность подозрѣвать улетучиваніе альдегида“. Удѣльный вѣсъ этой смѣси не былъ опредѣленъ*). За процентъ альдегида при равновѣсіи слѣдуетъ принять среднее изъ послѣднихъ двухъ опытовъ, т. е. 86⁰/₀.

Концентрація 1:4

Опытъ 9-й. Альдегида 63,05⁰/₀,

4,192 грамма (паральдегида + альдегида) + 13,33 грам. ацетона — даетъ сильное расширеніе.

Опытъ 10-й. Альдегида 72,51⁰/₀,

3,827 грам. (паральдегида + альдегида) + 12,143 грам. или 15,3 куб. сант. ацетона.

Время	12 ч. 25 м.	30 мин.	37 ¹ / ₂ м.	45 мин.	50 мин.	1 ч. 8 м.
Уровень	49	51	56	60	63,6	71
Время	25 мин.	40 мин.	3 ч. 8 м.	4 ч. 5 м.	5 ч. 10 м.	
Уровень	77,0	82,0	85,0	82	78,0	

въ 5 ч. 10 мин. чуть замѣтное окрашиваніе. Ясно новое образованіе альдегида.

*) Основываясь на опытахъ 6 и 7, слѣдуетъ считать его = 0,760.

Опытъ 11-й. Альдегида 76,96%,

4,781 грам. (паральдегида + альдегида) + 19,12 куб. сант. ацетона или 15,143 грам.

Время	11 ч. 6 м.	17 мин.	26 $\frac{1}{2}$ м.	38 мин.
Уровень	48	51	54	56
Время	48 мин.	12 ч. 6 м.	45 мин.	1 ч. 35 м.
Уровень	58	61	63	60

Въ 1 ч. 35 м. замѣтны уже слѣды осмоленія—желтой окраски. Ясно новое образованіе альдегида.

Опытъ 12-й. Альдегида 79,90%,

4,124 грам. (паральдегида + альдегида) + 16,5 куб. сант. или 13,094 грам. ацетона.

Время	4 ч. 9 м.	14 мин.	24 мин.	31 мин.	40 мин.
Уровень	103	102	106	107	108
Время	54 мин.	5 ч. 20 м.	29 мин.	55 мин.	
Уровень	109	110	109	109	

Удѣльный вѣсъ раствора $S \frac{50,5^\circ}{4^\circ} = 0,7633$.

Слѣдуетъ признать слабое расширеніе.

Опытъ 13-й. Альдегида 81,62%,

4,121 грамма (паральдегида + альдегида) + 13,07 грам. ацетона. Этотъ растворъ почему то при наполненіи дилатометра далъ бѣлый, твердый осадокъ (метальдегида?); почему опытъ признанъ внушающимъ сомнѣніе.

Время	12 ч. 29 м.	37 мин.	43 мин.	57 мин.
Уровень	49	51	50	50,5
Время	1 ч. 25 м.	3 ч. 3 м.	52 мин.	4 ч. 28 м.
Уровень	50,5 ¹⁾	42 ²⁾	38	35

Удельный вѣсъ этого раствора $S \frac{50,5^\circ}{4^\circ} = 0,7633$.

Повидимому, объемъ раствора неизмѣненъ. Первый отсчетъ высоты мениска сдѣланъ былъ чрезъ 1 ч. 8 мин. послѣ погруженія дилатометра въ термостатъ (въ 11 ч. 21 мин.); еще въ теченіе цѣлаго часа высота мениска не измѣнилась, а затѣмъ уже наступаетъ ясное сжатіе.

Опытъ 14-й. Альдегида 81,75⁰/о,

4,553 грам. (паральдегида+альдегида)+18,2 куб. сант. ацетона или 14,467 грам.

Время	4 ч. 32 м.	35 мин.	40 мин.	47 мин.	59 мин.
Уровень	60	59	57	56	55
Время	5 ч. 6 м.	16 мин.	28 мин.	44 мин.	
Уровень	53	52 ³⁾	51	49	

Не обусловлено ли это сжатіе тѣмъ, что я не перемѣшалъ съ растворомъ тяжелыхъ капель катализатора $H_2SO_4 + H_3PO_4$, а онѣ растворялись со сжатіемъ? Удельный вѣсъ раствора $S \frac{50,5^\circ}{4^\circ} = 0,7630$.

¹⁾ Смѣсь въ дилатометрѣ начала чуть окрашиваться; осадокъ на днѣ дилатометра не исчезъ.

²⁾ Побурѣніе усилилось, осадокъ не исчезаетъ.

³⁾ Окраски нѣтъ.

Опытъ 15-й. Альдегида 81,77%,

5,548 грам. (паральдегида + альдегида) + 22,2 куб. сант. или
17,546 грам. ацетона.

Время	4 ч. 35 м.	45 мин.	52 мин.	5 ч. 5 м.	11 мин.
Уровень	19	19	22	26	24
Время	19 мин.	25 мин.	43 мин.	52 мин.	59 мин.
Уровень	26	25	21,5	20,5	20

а въ 7 час. 33 мин. сжатіе такъ сильно, что уровень на нуль дѣлений. Здѣсь катализаторъ тщательно смѣшанъ до опущенія въ термостатъ съ ацетоннымъ растворомъ. Хотя, повидимому, въ 5 час. 43 мин. уровень началъ падать, но содержимое дилатометра безцвѣтно.

(Въ дилатометръ № III смѣшанъ чистый, употребляемый для этихъ опытовъ ацетонъ съ 10 каплями сложнаго катализатора. Поставленъ въ термостатъ 13-го іюля въ 5 ч. 28 мин.; тогда уровни

Время	5 ч. 43 м.	52 мин.	59 мин.	7 ч. 33 м.
Уровень	10	9	9	8

а 18 іюля уровень понизился на 40 миллим., и содержимое сильно побурѣло.

Слѣд., и одинъ ацетонъ подъ вліяніемъ сложнаго катализатора даетъ сжатіе, но скорость этой реакціи очень мала сравнительно со скоростью осмоленія и, подавно, со скоростью катализа).

Опытъ 16-й. Альдегида 82,85%,

4,766 грам. (паральдегида + альдегида) + 19,1 куб. сант. или
15,210 грам. ацетона. Такъ какъ въ нѣкоторыхъ изъ предшествовавшихъ опытовъ термостатъ плохо держалъ температуру, то въ этомъ опытѣ я вмѣстѣ съ отсчетомъ уровня дѣлалъ и отсчеты температуры, которые и привожу. Катализатора въ этомъ опытѣ взято мало (всего 4 капли), чѣмъ и объясняется медленность катализа.

Время	12 ч. 37 м.	42 мин.	52 мин.	1 ч. 2 м.	13 мин.
Уровень	78	78	77	77	76
Температ.	50,35	50,45	50,4	50,4	50,4
Время	26 мин.	36 мин.	50 мин.	2 ч. 5 м.	15 мин. ¹⁾
Уровень	75	71	71	70	70
Температ.	50,35	50,4	50,4	50,4	50,4
Время	3 ч. 0 м.	3 ч. 44 м.	4 ч. 30 м.	32 мин.	5 ч. 16 м.
Уровень	66	63	59	59	54
Температ.	50,45	50,4	—	—	—

Въ 5 час. 16 мин. наблюдаются слѣды окраски.

Слѣд., имѣется ясное сокращеніе объема, т. е. новое образованіе паральдегида; почему слѣдуетъ признать, что равновѣсію при этомъ разведеніи отвѣчаетъ 81,8% альдегида.

Концентрація 1 : 2.

Опытъ 17-й. Альдегида 65,26%,

10,301 грам. (паральдегида + альдегида) + 20,6 куб. сант. ацетона или 16,343 грам.

Время.	4 ч. 46 м.	52 м.	5 ч. 2 м.	8 м.	28 м.	45 м.	6 ч. 0 м.
Уровень.	96	98	101	103	110 ²⁾	113	116

На другой день сжатіе: уровень палъ до 89, смѣсь побурѣла. Ясно новое образованіе альдегида.

¹⁾ Содержимое безцвѣтно.

²⁾ Окраска почти незамѣтна.

Опытъ 18-й. Альдегида 72,47%,

7,153 грам. (паральдегида + альдегида) + 14,3 куб. сант. или 11,321 грам. ацетона.

Время	3 ч. 35 м. 41 ¹ / ₂ мин.	50 мин.	4 ч. 6 м.	14 мин.
Уровень	12	13	10	10
Время	21 м.	27 м. ¹⁾	5 ч. 0 м.	5 ч. 55 м.
Уровень	9	6	0,0	—4,5

Нужно признать сжатіе, т. е. образованіе паральдегида. Равновѣсіе около 71% альдегида, но данныхъ недостаточно, чтобы судить о немъ точнѣе.

В) Растворы въ толуолѣ.

Начиная работать съ растворами въ толуолѣ (раньше, чѣмъ съ другими растворителями), я сдѣлалъ рядъ, такъ сказать, развѣдочныхъ опытовъ. Цѣль ихъ была—опредѣлить, при какомъ *приблизительно* отношеніи между паральдегидомъ и альдегидомъ, при извѣстномъ разведеніи растворителемъ, наступаетъ равновѣсіе между этими веществами. Методъ былъ тотъ же, какъ и при послѣдующихъ точныхъ опытахъ; только составлены были растворы не отвѣшиваніемъ трехъ веществъ (паральдегида, альдегида и растворителя), а отмѣриваніемъ ихъ пипеткой. Паральдегидъ и толуолъ втягивалъ въ пипетку при обыкновенной температурѣ этихъ жидкостей и придавалъ имъ соотвѣтственные температурѣ удѣльные вѣса, а альдегидъ разумѣется охлаждалъ ниже нуля, но за удѣльный вѣсъ бралъ удѣльный вѣсъ, опредѣленный мною для комнатной температуры. Въ нижеслѣдующей таблицѣ подъ рубрикой I даю составъ этихъ тройныхъ смѣсей, выражая его чрезъ (I: X), обозначая тѣмъ, что въ смѣси X объемовъ толуола приходятся на 1 объемъ паральдегида, считая альдегидъ также паральдегидомъ; въ рубрикѣ II дано процентное, приблизительное содержаніе по вѣсу альдегида, считая сумму вѣсовъ паральдегида и альдегида за 100; рубрика третья показываетъ катализаторъ, а въ четвертой дано наблюденное, болѣе или менѣе сильное, измѣненіе объема смѣси отъ катализа:

I.	II.	III.	IV.
1 : 10	75 ⁰ / ₀	SO ₂	Ясное сжатіе.
—	65 ⁰ / ₀	?	Ясное расширеніе.
—	69 ⁰ / ₀	SO ₂	Неизмѣнность объема.
1 : 7	58 ⁰ / ₀	—	Ничтожное расширеніе,
—	62 ⁰ / ₀	—	Неизмѣнность объема.
1 : 4	40,5 ⁰ / ₀	H ₃ PO ₄ —растворъ.	Ясное расширеніе.
—	50 ⁰ / ₀	—	Слабое расширеніе.
—	55 ⁰ / ₀	—	Ясное сжатіе.
—	45 ⁰ / ₀	—	Ясное расширеніе.
—	47,8 ⁰ / ₀	—	Ясное расширеніе.
—	52 ⁰ / ₀	—	Слабое расширеніе.
—	55 ⁰ / ₀	SO ₂	Сильное сжатіе.
—	45 ⁰ / ₀	—	Ясное расширеніе.
1 : 2	45 ⁰ / ₀	H ₃ PO ₄	Неизмѣнность объема.
—	46,5 ⁰ / ₀	—	Слабое сокращеніе.

Эти приблизительные опыты даютъ тѣ же результаты, что и нижеслѣдующіе точные. Они намѣчаютъ въ равновѣсныхъ системахъ такое, приблизительное содержаніе альдегида:

для концентраціи 1 : 10 . . . 69⁰/₀ альдегида.
 „ 1 : 7 . . . 62⁰/₀ „
 „ 1 : 4 . . . 53⁰/₀ „
 „ 1 : 2 . . . 45⁰/₀ „

Нижеслѣдующіе точные опыты производились вполнѣ аналогично предыдущимъ, съ ацетономъ.

Во всѣхъ опытахъ взять такъ называемый сложный катализаторъ, т. е. смѣсь 1 об. H₂SO₄ и 4 об. воднаго раствора фосфорной кислоты, содержащей 70,4⁰/₀ H₃PO₄. Такого катализатора во всѣхъ опытахъ взято одинаковое количество, 10 капель. Онъ образуетъ на днѣ резервуара дилатометра несмѣшивающійся съ толуольнымъ растворомъ водный слой, осмолается (окрашивается въ бурый цвѣтъ) очень скоро, иногда въ періодъ времени одного обогрѣванія дилатометра, т. е. въ теченіе 10 минутъ, но это явленіе не вліяетъ на измѣненіе отъ катализа объема всей системы; несравненно позднѣе начинается осмоленіе и толуольнаго слоя, но часто и при вступленіи этого послѣдняго продолжается еще расширеніе раствора.

Концентрація 1 : 10.

Опытъ 1-й. Альдегида 66,74⁰/₀,

3,960 грам. (паральдегида+альдегида)+40 куб. сант. толуола. Существуетъ подозрѣніе, что альдегидъ нѣсколько улетучился.

Время	12 ч. 38 м. 53 мин.	1 ч. 2 м.	17 мин.	33 мин.
Уровень	—1	+1.2	+2.5	+6
Время	15 мин.	2 ч. 15 м.	4 ч. 14 м.	5 ч. 15 м.
Уровень	11	12	16	17

Ясное расширеніе, а на слѣдующій день уровень=13 миллим; приче́мъ осомолился и толуольный слой. Нижній водный слой катализатора въ этомъ опытѣ даже въ 12 ч. 38 мин. имѣеть уже ясную, хотя и слабую, желтую окраску.

Опытъ 2-й. Альдегида 66,53⁰/₀,

4,268 грам. (паральдегида+альдегида)+40 куб. сант. толуола.

Время. . . .	11 ч. 59 м.	12 ч. 12 м.	21 м.	35 м.	51 м.	1 ч. 7 м.	1 ч. 25 м.
Уровень. . . .	38 ¹⁾	38	41	40	40	40	42
Время. . . .	37 м.	51 м.	3 ч. 18 м.	4 ч. 20 м.	5 ч. 0 м.	23 м.	55 м.
Уровень. . . .	41	42	44	44	46 ²⁾	50	49

Ясное расширеніе—новое образованіе альдегида.

Опытъ 3-й. Альдегида 68,29⁰/₀,

4,362 грам. (паральдегида+альдегида)+40 куб. сант. толуола.

Время. . . .	1 ч. 30 м.	37 м.	47 м.	51 м.	3 ч. 18 м.	40 м.	5 ч. 23 м.
Уровень. . . .	27	28	31	32	36	37	33

Расширеніе ясно.

¹⁾ Окрасень одинъ нижній водный слой катализатора— $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$.

²⁾ Окрасень и толуольный слой.

Опыт 4-й. Альдегида 69,2⁰/о,

4,195 грам. (паральдегида+альдегида)+40 куб. сант. толуола.

Время	4 ч. 36 м.	41 м.	44 м.	48 м.	52 м.	5 ч. 8 м.
Уровень	112	115	114	113	114	115
Время	23 м.	29 м.	36 м.	51 м.	59 м.	8 ч. 20 м.
Уровень	115	116	116	115	115	114

На другой день, конечно отъ осмоленія, уровень палъ до 91 миллим. Повидимому, имѣется равновѣсная система, иначе говоря, неизмѣнность объема.

Опыт 5-й. Альдегида 70,04⁰/о,

3,386 грам. (паральдегида+альдегида)+34,6 куб. сант. толуола.

Время	10 ч. 57 м.	1 ч. 5 м.	9 м.	22 м.	45 м.	12 ч. 1 м.
Уровень	123	123	122	122	122	123
Время	55 м.	1 ч. 27 м.	3 ч. 15 м.	4 ч. 25 м.	5 ч. 48 м.	
Уровень	123	124	122	120 ¹⁾		119

И здѣсь объемъ неизмѣненъ, но существуетъ подозрѣніе, что альдегида въ этомъ опытѣ меньше, чѣмъ 70,04⁰/о; именно, могло произойти замѣтное окисленіе его въ $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, ибо мало осталось альдегида въ склянкѣ, гдѣ онъ хранился. Чтобы избѣжать этой погрѣшности, я старался впоследствии, развѣскривши запаянную трубочку съ альдегидомъ, употребить его весь въ тотъ же день.

¹⁾ Уже и толуольный слой окрашенъ.

Опытъ 6-й. Альдегида 68,96%,

3,321 грам. (паральдегида + альдегида) + 32,2 куб. сант. толуола.
Альдегидъ свѣжій.

Время	1 ч. 9 м.	15 м.	25 м.	31 м.	43 м.	53 м.
Уровень	98	96	97	97	97	98
Время	2 ч. 10 м.	4 ч. 17 м.	41 м.	57 м.	6 ч. 0 м.	
Уровень	98	97	97	96	94	

Объемъ неизмѣненъ—равновѣсная система.

На другой день уровень палъ до 72.8.

Удѣльный вѣсъ $S \frac{50,5^\circ}{4} = 0,8347$. За процентъ альдегида при равновѣси слѣдуетъ взять среднее изъ трехъ послѣднихъ опытовъ, т. е. 69,4⁰/₀.

Концентрація 1:7.

Опытъ 7-й. Альдегида 59.05%,

4,033 грам. (паральдегида + альдегида) + 28 куб. сант. или 24,207 грам. толуола.

Время	4 ч. 53 м.	58 м.	5 ч. 6 м.	15 м.	22 м.	30 м.
Уровень	— 1	— 1	— 1	— 1	+ 1	+ 3
Время	37 м.	48 м.	55 м.	6 ч. 3 м.	8 ч. 10 м.	
Уровень	+ 4	+ 5	+ 4	+ 4	+ 12	

Альдегидъ свѣжій. Несомнѣнно—расширеніе.

Опытъ 8-й. Альдегида 60,85%,

3,920 грам. (паральдегида + альдегида) + 28 куб. сант. толуола.

Время . . .	12 ч. 45 м.	53 м.	1 ч. 0 м.	8 м.	16 м.	25 м.	30 м.	37 м.	45 м.	5 ч. 10 м.
Уровень . . .	61	61	61	61	62	62	61	61 ¹⁾	62	63 ²⁾

Удѣльный вѣсъ толуольнаго раствора $S \frac{50,5^\circ}{4^\circ} = 0,8385$. Повидимому, имѣю равновѣсную систему, но можетъ быть альдегида меньше, чѣмъ 60,85%, отъ окисленія, ибо хотя онъ откупоренъ наканунѣ, но склянка, давши трещину, простояла такъ ночь.

Опытъ 9-й. Альдегида 62,18%,

3,956 грам. (паральдегида + альдегида) + 21,200 грам. толуола.

Время . . .	12 ч. 33 м.	38 ¹ / ₂ м.	46 м.	55 м.	1 ч. 5 м.
Уровень . . .	103	104	104	103	103
Время . . .	14 м.	3 ч. 0 м.	4 ч. 0 м.	5 ч. 0 м.	5 ч. 45 м.
Уровень . . .	102	101	100	98	97

Или сжатіе, или неизмѣнность объема. Удѣльный вѣсъ этого раствора $S \frac{50,5^\circ}{4^\circ} = 0,8351$. Принимаю, что при этой концентраціи равновѣсіе наступаетъ при содержаніи альдегида, равномъ среднему изъ 2 послѣднихъ опытовъ $(62,18 + 60,85) : 2 = 61,5^\circ$ альдегида.

¹⁾ Толуоль безцвѣтенъ.

²⁾ Толуоль чуть окрашенъ.

Концентрація 1:4.

Опытъ 10-й. Альдегида 52,30%,

5,230 грам. (паральдегида + альдегида) + 20 куб. сант. толуола или
17,200 граммъ.

Время . . .	11 ч. 6 м.	13	21	37	45
Уровень . . .	89	93	96	103	105
Время . . .	12 ч. 0 м.	15 м.	37 м.	1 ч. 0 м.	2 ч. 0 м.
Уровень . . .	108	111	113	117	121

Ясное расширеніе.

Опытъ 11-й. Альдегида 53,80%,

4.226 грам. (паральдегида + альдегида) + 16,6 куб. сант. толуола или
14,334 грам.

Время . . .	1 ч. 25 м.	32 м.	37 м.	43 м.	48 м.	55 м.	2 ч. 4 м.
Уровень . . .	117	117	117	116	116	116	117
Время . . .	4 ч. 3 м.	23 м.	35 м.	47 м.	5 ч. 5 м.	5 ч. 30 м.	40 м.
Уровень . . .	116*)	115	116	117	116	114	115**)

На слѣдующій день уровень палъ до 92 миллим. Удѣльный вѣсъ этого раствора $S \frac{50,5^\circ}{4^\circ} = 0,838$. Равновѣсная система, неизмѣнность объема.

*) Толуоль слѣдами окрашенъ.

**) Толуоль уже значительно окрашенъ.

Концентрація 1 : 2.

Опытъ 12-й. Альдегида 45,21%,

10,088 грам. (паральдегида+альдегида)+20 куб. сант. толуола или 17,334 грам.

Время .	11 ч. 18 м.	23 ¹ / ₂ м.	29 м.	37 м.	52 м.	12 ч. 23 м.	32 м.	50 м.
Уровень .	75	76	76	76	78	79	78	80
Время .	1 ч. 10 м.	25 м.	54 м.	2 ч. 10 м.	4 ч. 17 м.	41 м.	57 м.	6 ч.
Уровень .	82	82	82	83	86	87	87	87

Толуоль къ концу опыта ясно окрашенъ. Ясное расширеніе. Удѣльный вѣсъ $S \frac{50,5^{\circ}}{4^{\circ}} = 0,8431$.

Опытъ 13-й. Альдегида 46,31%,

10,683 грам. (паральдегида+альдегида)+21,4 куб. сант. или 17,717 грам. толуола.

Время . . .	11 ч. 18 м.	28 м.	47 м.	12 ч. 4 м.	18 м.
Уровень . . .	98	98	98	98	97
Время . . .	34 м.	46 м.	1 ч. 4 м.	4 ч. 0 м.	5 ч. 0 м.
Уровень . . .	97	97	97	97	95

Удѣльный вѣсъ этого раствора $S \frac{50,5^{\circ}}{4^{\circ}} = 0,8426$. Принимаю въ этомъ опытѣ неизмѣнность объема.

С) Водные растворы.

Концентрація 1 : 10.

Опытъ 1-й. Альдегида 70⁰/о*);

растворителемъ взялъ я 20 куб. сант. чистой воды и 20 куб. сант. десятично-нормальной соляной кислоты. Наблюдается сильное и быстрое увеличеніе объема.

Опытъ 2-й. Альдегида 70⁰/о;

растворитель (онъ же и катализаторъ)—смѣсь 36 куб. сант. воды и 4 куб. сант. десятично-нормальной соляной. Наблюденіе ясное расширеніе.

Опытъ 3-й. Альдегида 85⁰/о;

растворитель—35 куб. сант. воды и 5 куб. сант. десятично-нормальной кислоты. Наблюдается ясное расширеніе.

Опытъ 4-й.

Составъ смѣси: 4,84 куб. сант. чистаго альдегида + 35 куб. сант. воды + +5 куб. сант. десятично-нормальной соляной кислоты.

Измѣненіе высоты уровня со временемъ таково:

Время	4 ч. 27 м.	57 мин.	5 ч. 14 м.	5 ч. 31 м.	5 ч. 55 м.
Уровень	40	40	39	43	42

Опытъ 5-й. Альдегида 93⁰/о;

растворителемъ взялъ я 35 куб. сант. воды и 5 куб. сант. десятично-нормальной соляной кислоты.

Время	5 ч. 29 м.	5 ч. 32 м.	5 ч. 55 м.
Уровень	109	107,5	108

*) За 100 взята сумма въсовъ паральдегида и альдегида, какъ раньше, въ опытахъ съ апетомомъ, и методъ наблюденія совершенно такой же.

Въ опытахъ 4-омъ и 5-омъ термостатъ температуры не держалъ; я производилъ эти опыты одновременно и по разбѣянности опускалъ въ термостатъ очень холодные (приготовление растворовъ, чтобы не улеталъ альдегидъ, производилось при охлажденіи) и притомъ большаго размѣра, точные дилатометры*.) На другой день, когда термостатъ прекрасно держалъ температуру дилатометръ опыта 4-го показывалъ весь день неизмѣнно 40, т. е. ясное расширеніе.

Опытъ 6-й

представляетъ полное повтореніе опыта 5-го, т. е. альдегида 93⁰/. При неизмѣнной температурѣ термостата уровни были таковы:

Время	12 ч. 20 м.	1 ч. 4 м.	1 ч. 47 м.	4 ч. 24 м.	5 ч. 37 м.
Уровень	140	140	141	142,2	143,8

а на другой день 145 миллиметровъ. Расширеніе несомнѣнно.

Слѣдуетъ признать, что при этой концентраціи (1 : 10) въ водныхъ растворахъ, въ присутствіи катализатора, существуетъ практически**) только альдегидъ, т. е. почти 100⁰/. паральдегида подвергаются катализу.

Концентрація 1 : 6.

Опытъ 7-й. Альдегида 96,5⁰/%;

5.206 грам. (паральдегида+альдегида)+31,2 куб. сант. воды. Въ такой растворъ прибавилъ я 7 капель сложнаго катализатора***)

Время	1 ч. 34 м.	37 м.	40 м.	42 м.	47 м.	50 м.
Уровень	19	19	20	20	13†*)	14,5
Время	56 м.	3 ч. 5 м.	30 м.	4 ч. 0 м.	13 м.	39 м.
Уровень	14	13	13	14	14	12

*) Отчего температура термостата тотчасъ ясно понижалась.

**) При точности мною избраннаго метода.

***) Катализаторъ (сложный) совершенно тотъ же, что въ опытахъ съ ацетономъ.

†*) Удаленъ образовавшійся въ капиллярѣ пузырекъ газа, почему уровень измѣнился — палъ.

И въ 5 час. 14 мин. уровень=12,0. Слѣдуетъ признать неизмѣнность объема. Въ этомъ опытѣ въ виду медленнаго наполненія дилатометра можно (?) подозрѣвать, что часть альдегида испарилась.

Опытъ 8-й.

Чистаго альдегида 3,696 грамма+22,2 куб. сант. воды. Растворъ этотъ почему-то чуть опаловиденъ. Сложнаго катализатора—7 капель.

Время	2 ч. 15 м.	20 м.	3 ч.	3 ч. 44 м.	4 ч. 13 м.	32 м.	5 ч. 16 м.	29 м.	35 м.
Уровень	53	53	51	50,5	49	50	49	49	49

а на другой день уровень палъ до 45-ти; повидимому—слабое сжатіе.

Концентрація 1:4.

Опытъ 9-й. Альдегида 94,4⁰/с;

3,177 гр. (паральд.+альдегид.)+12,71 грам. воды; 3 капли сложнаго катализатора.

Время	4 ч. 39 м.	43 м.	52 м.	59 м.	5 ч. 9 м.	18 м.	35 м.	45 м.	55 м.
Уровень	108	106	107	106	106	106	104	104	104

Въ 5 ч. 55 м. полная безцвѣтность; на другой день уровень палъ до 95-ти, но осмоленія (желтизны) не видно.

Опытъ 10-й. Альдегида 89,7⁰/о;

4,707 гр. (паральд.+альдегид.)+18,85 куб. сант. воды или 18,815 грам. 4 капли сложнаго катализатора.

Время	1 ч. 13 м.	15 м.	20 м.	29 м.	42 м.	2 ч. 33 м.
Уровень	95	97	99	99	100	101
Время	55 м.	4 ч. 0 м.	35 м.	5 ч. 0 м.	20 мин.	
Уровень	100	103	104	104	104	

На другой день уровень опустился и продолжал опускаться въ течение недѣли, хотя растворъ продолжалъ оставаться безцвѣтнымъ. Слѣд., предѣль реакціи при этомъ разведеніи ближе къ 94,4%, чѣмъ къ 89,7%.

При равновѣсіи принимаю $\frac{94,4 \times 2 + 89,7}{3} = 92,8\%$ альдегида.

Выводы.

Въ слѣдующей таблицѣ свожу результаты, добытые отдѣльными опытами, описанными выше, надъ растворами въ водѣ, ацетонѣ и толуолѣ. Въ первой рубрикѣ даны концентраціи растворовъ, выраженные посредствомъ 1 : X (см. развѣдочные опыты съ толуоломъ); въ трехъ слѣдующихъ—вѣсовой процентъ альдегида, свойственный равновѣсной системѣ при различныхъ растворителяхъ.

Концентраціи.	РАСТВОРИТЕЛИ.		
	ВОДА.	АЦЕТОНЪ.	ТОЛУОЛЪ.
1 : 10	почти 100	89,7	69,4
1 : 7	—	—	61,5
1 : 6	96,5	86	—
1 : 4	92,8	81,8	53,8
1 : 2	—	71 (?)	46,3

Итакъ равновѣсіе въ жидкой фазѣ при прочихъ равныхъ условіяхъ чрезвычайно зависитъ отъ природы растворителя и въ этомъ результатѣ работа моя примыкаетъ къ недавно появившейся работѣ проф. I. W. Brühl (Die Rolle d. Medien in Lösungsvorgänge, Zeitschr. f. ph. Chemie 1899 XXX, 1); только рассматриваемая реакція, предѣльное превращеніе паральдегида въ альдегидъ, позволяетъ количественно изслѣдовать это равновѣсіе (притомъ при очень большомъ числѣ растворителей), тогда какъ въ вышеупомянутой работѣ Brühl ограничивается скорѣе качественными результатами. Изслѣдуя болѣе или менѣе сильно выраженный переходъ нѣкоторыхъ веществъ въ ихъ таутомеры какъ подъ вліяніемъ теплоты, такъ и подъ вліяніемъ растворенія въ нѣкоторыхъ растворителяхъ, и опредѣляя послѣдній, какъ „таутомеризирующую силу“ растворителя, Brühl для послѣдней вмѣсто количественныхъ данныхъ употребляетъ выраженія: „очень слабая“ (для хлороформа, см. стр. 36 loco citato) или «сильная» (для этилового спирта) и т. д. Brühl тамъ же говоритъ: „Сравненіе диссоціирующей силы растворителей съ какимъ нибудь другимъ ихъ свойствомъ никогда не можетъ при-

вести къ выводу о пропорціональности ихъ. Также нѣтъ этого относительно діэлектрической постоянной растворителей; можетъ существовать только качественная связь между диссоціирующей и діэлектрической силами, нѣкоторое общее соотношеніе (im grossen und ganzen); такого же рода и соотношеніе между таутомеризирующей и діэлектрической силами. Ниже приведены для изслѣдованныхъ здѣсь растворителей діэлектрическія постоянныя E по измѣреніямъ Drude и для сравненія — по измѣреніямъ другихъ наблюдателей.

	Таутомери- зующая сила.	Діэлектрическія постоянныя E .			
Хлороформъ	очень слаб.	4,95	3,95 (Thwing)	5,01 (Ratz).	
Бензолъ	слабая.	2,26		2,25 (Nernst).	
Сѣроуглеродъ		2,64	2,50 (Thwing)	2,63 (Franke).	
Бромнафталинъ	сильная.	4,72			
Этиловый спиртъ		21,7	25,0 (Thwing)	25,8 (Nernst).	
Метиловый спиртъ		32,5	34,0 (Thwing)	32,6 (Терешинъ)	

И далѣе, стр. 37 „Этиловый эфиръ по Drude имѣетъ почти такое же E (4,36), какъ и хлороформъ (4,95), между тѣмъ какъ первое тѣло гораздо сильнѣе диссоціируетъ. У уксусной кислоты E (6,46) немногимъ больше, чѣмъ у хлороформа, тогда какъ первая, какъ извѣстно, гораздо употребительнѣе, какъ расщепитель агрегатовъ. Далѣе доказано, что чистые спиртовые растворы многихъ электролитовъ лучше проводятъ, чѣмъ по прибавленіи воды. Напротивъ, какъ Thwing, такъ и Drude нашли, что абсолютные метиловый и этиловый спирты даютъ по прибавленіи воды большія діэлектрическія постоянныя; между тѣмъ какъ уменьшеніе электропроводности заставляло бы ожидать меньшихъ E .

Хотя по всему прочно установлено, что о пропорціональности между діэлектрической и диссоціирующей силами не можетъ быть никакой рѣчи, тѣмъ не менѣе очень замѣчательна прочно установленная качественная связь».

И мои настоящія изслѣдованія еще разъ подчеркиваютъ очень ясно эту же качественную связь, если сопоставить съ одной стороны диссоціирующую силу изслѣдованныхъ растворителей, какъ она выражается въ болѣе или менѣе далеко идущей диссоціаціи паральдегида (см. выше таблицку, выведенную изъ моихъ опытовъ), а съ другой — діэлектрическія постоянныя тѣхъ же растворителей (беру ихъ изъ стр. 47, Brühl, loco citato).

Вода — 81,7; ацетонъ — 20,7; толуоль — 2,4.

Соотношеніе между діэлектрической постоянной и диссоціирующей (на іоны) силой растворителя выведено Nernst'омъ въ 1894 г. (Zeitschr. f. ph.

Chemie 13,531), а уже съ 1895 г. (Zeitschr. f. ph. Chemie 18,515) трактуется Brühl'емъ со стороны остаточныхъ средствъ растворителей. Называя „энергіей среды“ (Medialenergie) ту энергію растворителя, которая производитъ расщепленіе агрегатовъ растворенныхъ веществъ, обуславливаетъ величину ихъ діэлектрической постоянной и связанная съ послѣдней таутомеризацію и іонизацію, Brühl видитъ въ этихъ явленіяхъ, какъ причину, главнымъ образомъ вліяніе остаточныхъ или дополнительныхъ средствъ растворителей (стр. 42).

Вопросъ этотъ заключаетъ въ себѣ еще очень много не рѣшеннаго, а въ смыслѣ выясненія идеи Brühl'я считаю только, что изученіе диссоціаціи паральдегида въ различныхъ растворителяхъ (а ихъ можно подобрать очень много) могло бы доставить не мало освѣщающаго матеріала, ибо эта реакція способна характеризовать, какъ рѣдкая другая, диссоциирующія свойства растворителей точными данными.

Прибавлю еще, что по даннымъ кріоскопіи, во всѣхъ трехъ изслѣдованныхъ растворителяхъ нужно ожидать для молекулъ именно тѣ величины, которыя имѣютъ паральдегидъ и альдегидъ и въ парообразномъ состояніи, т. е. $(\text{CH}_3\text{COH})_3$ и CH_3COH ; слѣд., причина различія въ диссоциирующей силѣ не лежитъ въ разнѣйшей агрегаціи раствореннаго вещества въ различныхъ растворителяхъ.

Равновѣсіе между изслѣдованными мною веществами очень напоминаетъ предѣльную реакцію, изслѣдованную Koelichen (Zeitsch. f. ph. Chemie 1900 XXXIII, 129), именно расщепленіе діацетонъ—алкоголя на 2 молекулы ацетона, также подъ вліяніемъ катализаторовъ (щелочныхъ). Какъ для діацетоналкоголя, такъ и для паральдегида увеличивается диссоціація съ увеличеніемъ массы растворителя, и въ слабыхъ растворахъ практически доходитъ до 100%, а константа въ уравненіи Гульдберга—Вааге для равновѣснаго состоянія соответственно возрастаетъ и измѣненія ея при измѣненіи концентраціи выражаются сходными кривыми (см. Koelichen, стр. 148, loco citato). Къ изслѣдованной мною реакціи уравненіе Гульдберга—Вааге нужно приложить въ слѣдующей формѣ:

$$\frac{1-x}{v} = K \frac{x^3}{v^3}, \text{ откуда } \frac{(1-x)v^2}{x^3} = K,$$

гдѣ K — константа равновѣсія, V — объемъ раствора въ литрахъ, въ которомъ заключается одна граммъ—молекула (132 грам.) паральдегида, а x обозначаетъ степень расщепленія паральдегида, т. е. ту часть одной молекулы паральдегида, которая при равновѣсіи перешла въ альдегидъ.

Въ ниже слѣдующей таблицѣ даю величины этой константы для толуольныхъ растворовъ, взявши для x , разумѣется, изъ предыдущей своей таблицы величины — 0,463 — 0,538 — 0,615 — 0,694 для соответствующихъ

концентрацій, помѣщенныхъ въ столбцѣ I; столбецъ II содержитъ эти величины x ; столбецъ III даетъ V , которое легко вычисляется по вѣсовому составу растворовъ*) и по уд. вѣсу, опредѣленному для температуры $50,5^{\circ}$; наконецъ четвертый столбецъ даетъ величины константы (K).

I (концентрація).	II (x).	III V (литры).	IV (K).
1:10	0,694	1,493	2,105
1: 7	0,615	1,128	2,106
1: 4	0,538	0,692	1,420
1: 2	0,463	0,4165	0,938

Какъ и у Koelichen, сначала сильное возрастаніе константы K , затѣмъ ея неизмѣнность.

Въ виду того, что ошибка въ опредѣленіи уд. вѣса растворовъ, доходящая наприм. до 0.003, очень мало вліяетъ на величины константы (какъ это не трудно провѣрить по формулѣ), я могу, взявши для этой константы величину 2,105, а удѣльный вѣсъ раствора вычисливши по правилу смѣшенія, вычислить и процентъ диссоціаціи при любомъ заданномъ разведеніи изъ такого куб. уравненія $(1-x) v^2 = Kx^3$.

Произведя и для ацетонныхъ растворовъ соотвѣтственные вычисленія константы K и по тому же уравненію, какъ для толуольныхъ растворовъ, получаю нижеслѣдующую таблицу, совершенно сходную съ таблицей для толуольныхъ растворовъ:

I (концентрація).	II (x).	III V (литры).	IV (K).
1:10	0,897	1,544	0,340
1: 6	0,860	1,000	0,220
1: 4	0,818	0,720	0,172

Для водныхъ растворовъ я не дѣлаю соотвѣтственныхъ вычисленій константы K ; для такихъ растворовъ при концентраціи 1:10 имѣю для массы альдегида число, очень близкое къ 100%; почему, какъ легко видѣть по самой формулѣ, служащей для вычисленія K , малая погрѣшность въ опре-

*) Разумѣется, при вычисленіи V нужно брать для вѣса паральдегида сумму отвѣшенныхъ количествъ паральдегида и альдегида.

дѣленіи массы альдегида скажется очень сильно на величинѣ этой константы, а опредѣлить точно эту массу альдегида составляет не мало трудностей. Второй причиной—служить отсутствіе данныхъ для уд. вѣсовъ этихъ растворовъ, хотя послѣднее, какъ я уже упомянулъ нѣсколько выше, совсѣмъ не такъ важно, и можно было бы вычислить для данныхъ концентрацій такіе уд. вѣса по правилу смѣшенія. Если принять для V и для водныхъ растворовъ при концентраціи 1:6 величину, равную 1 литру (что конечно очень близко къ истинѣ), то для K вычисляю всего 0,077 $\left[\begin{smallmatrix} 0,035 \\ 0,9653 \end{smallmatrix} \right]$, т. е. какъ и слѣдовало ожидать, сильное уменьшеніе константы.

Итакъ для диссоціаціи паральдегида въ трехъ изслѣдованныхъ растворителяхъ замѣчается сильное уменьшеніе константы вмѣстѣ съ увеличеніемъ диссоціаціи паральдегида въ данномъ растворителѣ по сравненію съ другими.

Предположимъ, что въ ацетонѣ начиная съ концентраціи 1:10 достигли неизмѣнной константы, равной 0,34, и примемъ за мѣрило диссоціирующей силы растворителя обратную величину того разведенія (v), при которомъ въ обоихъ растворителяхъ имѣемъ одинаковое соотношеніе между активными массами паральдегида и альдегида; тогда для толуола $\frac{(1-x) v_1^2}{x^3} = 2,104$, для

ацетона $\frac{(1-x) v_2^2}{x^3} = 0,34$. Отсюда отношеніе диссоціирующихъ силъ толуола

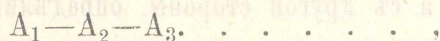
и ацетона $\left[\frac{1}{v_1} : \frac{1}{v_2} \right]$ равно обратному отношенію корней квадратныхъ изъ соотвѣтственныхъ константъ. Для реакцій бимолекулярныхъ, гдѣ происходитъ расщепленіе одной молекулы только на двѣ другихъ, какъ для діацетон-алкоголя, отношеніе диссоціирующихъ силъ будетъ равно уже просто обратному отношенію константъ.

Далѣе, для реакцій мономолекулярныхъ, гдѣ одна молекула переходитъ только въ одну молекулу другой структуры (напр. превращеніе энольной въ кето-форму, превращеніе орто въ пара-изомеръ и т. д.), при равновѣсіи имѣемъ для перваго растворителя $K_1 = \frac{1-x_1}{x_1}$, а для втораго $K_2 = \frac{1-x_2}{x_2}$; гдѣ K_2 и K_1 — константы, а x_1 и x_2 тѣ части 1 граммъ-молекулы первоначально взятаго вещества, которыя при равновѣсіи приняли иную структуру. Величина разведенія (v) не входитъ въ такія уравненія; диссоціирующую силу растворителей приходится уже опредѣлять чрезъ x_1 и x_2 при одинакомъ разведеніи; слѣдовательно, отношеніе диссоціирующихъ силъ двухъ растворителей будетъ

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{1}{K_1 + 1} : \frac{1}{K_2 + 1} = \frac{K_2 + 1}{K_1 + 1}$$

Для реакцій, гдѣ одна частица расщепляется на 4 другихъ, будемъ имѣть опять иное отношеніе и т. д.

Допустимъ, что, выбравши нѣсколько растворителей



совершенно аналогично изученію диссоціаціи паральдегида въ водныхъ, толуольныхъ и ацетонныхъ растворахъ, изучаю я какую либо мономолекулярную обратимую реакцію; затѣмъ эту послѣднюю замѣняю какой-либо бимолекулярной, далѣе тримолекулярной и т. д., взявши тѣ же растворители. Тогда согласно предыдущему получаю:

	Мономолекулярная реакція.	Бимолекулярная реакція.	Тримолекулярная реакція.
Константы равновѣсія.	$k_1 - k_2 - k_3 \dots$	$\gamma_1 - \gamma_2 - \gamma_3 \dots$	$b_1 - b_2 - b_3 \dots$
Величины, пропорціо- нальныя диссоціиру- ющимъ силамъ раствори- телей	$\frac{1}{k_1 + 1}, \frac{1}{k_2 + 1}, \frac{1}{k_3 + 1} \dots$	$\frac{1}{\gamma_1}, \frac{1}{\gamma_2}, \frac{1}{\gamma_3} \dots$	$\frac{1}{\sqrt{b_1}}, \frac{1}{\sqrt{b_2}}, \frac{1}{\sqrt{b_3}} \dots$

Допуская возможность численнаго соотношенія диссоціирующихъ силъ и нѣкоторой функціи отъ физическихъ свойствъ чистыхъ растворителей (напр., діэлектрической постоянной, скрытой теплоты испаренія и т. д., см. Brühl loco citato), получаю

$$f(A_1) : f(A_2) : f(A_3) \dots = \frac{1}{k_1 + 1} : \frac{1}{k_2 + 1} : \frac{1}{k_3 + 1} \dots$$

$$" \quad " \quad " \quad \dots = \frac{1}{\gamma_1} : \frac{1}{\gamma_2} : \frac{1}{\gamma_3} \dots$$

$$" \quad " \quad " \quad \dots = \frac{1}{\sqrt{b_1}} : \frac{1}{\sqrt{b_2}} : \frac{1}{\sqrt{b_3}} \dots$$

Откуда

$$\frac{1}{k_1 + 1} : \frac{1}{k_2 + 1} : \frac{1}{k_3 + 1} \dots = \frac{1}{\gamma_1} : \frac{1}{\gamma_2} : \frac{1}{\gamma_3} \dots = \frac{1}{\sqrt{b_1}} : \frac{1}{\sqrt{b_2}} : \frac{1}{\sqrt{b_3}} \dots$$

(Конечно все при одинаковой температурѣ и одинаковыхъ другихъ физическихъ факторахъ).

Нужно обратить вниманіе, что послѣднее соотношеніе выведено въ предположеніи, что изучаемыя реакціи не измѣняютъ своего порядка, хотя бы и измѣнялся растворитель, среда, въ которой онѣ происходятъ.

Если бы существовало подобное соотношение, то мы и имѣли бы единый численный рядъ диссоціирующихъ силъ растворителей, а тогда, изслѣдовавши послѣднія относительно какой-либо мономолекулярной реакціи, т. е. рядъ $K_1 - K_2 - K_3 \dots$, а съ другой стороны, опредѣливши только для одного растворителя, изъ взятаго ряда ихъ, при изученіи какой-либо бимолекулярной реакціи константу равновѣсія, одну изъ γ , а слѣд. и диссоціирующую силу растворителя, я могъ бы уже изъ даннаго выше соотношенія вычислить и всѣ другія γ . То же и относительно β и т. д. Уже по тому одному нельзя ожидать этого, что различныя химическія соединенія, которыя мы изучали бы въ реакціяхъ разнаго порядка, различно проявляютъ себя въ различныхъ растворителяхъ по своей способности къ образованію сложныхъ молекулъ; а послѣднее влечетъ за собою то, что одна и та же реакція въ разныхъ растворителяхъ имѣетъ и разный порядокъ; слѣд., нарушается то основное допущеніе, изъ котораго выведено предыдущее соотношение; почему и единый численный рядъ диссоціирующихъ силъ растворителей не имѣетъ мѣста. (Для примѣра упомяну только, что диссоціация эфира $CCl_3CO_2(C_5H_{11})$ на трихлоруксусную кислоту и амиленъ, изученная Nernst и Hohmann, мѣняетъ порядокъ при замѣнѣ растворителя амилена бензоломъ, вслѣдствіе чего очень сильно измѣняется и константа равновѣсія противъ величины, ожидаемой при отсутствіи измѣненія порядка реакціи, см. Zeitsch. f. phys. Chemie 11,352).

Brühl въ цитированной выше статьѣ приходитъ къ тому же выводу хотя и изъ иныхъ соображеній, (стр. 35):

„Диссоціирующая сила различныхъ растворителей, какъ относительно іонизаціи, такъ и относительно расщепленія агрегатовъ, не есть какое либо постоянное свойство, какъ изложено во введеніи. Она скорѣе зависитъ какъ отъ природы даннаго растворителя, такъ и отъ природы раствореннаго вещества. Поэтому, строго говоря, можно сравнивать диссоціирующія силы различныхъ растворителей *не вообще*, а только въ отношеніи къ одному и тому же растворенному веществу. Если же желаютъ сравнивать различные растворители въ отношеніи ихъ диссоціирующихъ свойствъ *вообще*, т. е. не обращая вниманія на свойства раствореннаго вещества, то это можно дѣлать только съ качественной стороны; объ настоящемъ количественномъ отношеніи не можетъ быть никакой рѣчи».

Легко видѣть, чему будетъ равно отношеніе двухъ константъ равновѣсія въ жидкой фазѣ при двухъ разныхъ растворителяхъ, стоитъ только обратить вниманіе и на газофазу. Тогда для растворовъ въ толуолѣ получаемъ слѣдующія четыре уравненія:

$$\frac{1-x_1}{v_1} = K_m \frac{x_1^3}{v_1^3} \dots \dots \dots (I)$$

имѣющее мѣсто для активныхъ массъ паральдегида и альдегида, растворенныхъ въ толуолѣ и константы равновѣсія K_m (см. выше стр. 88).

Для равновѣсія между парами альдегида и паральдегида въ газофазѣ имѣю

$$p_n = K_r (p_a)^3 \quad (II)$$

гдѣ p_n и p_a парціальныя давленія этихъ паровъ, а K_r константа равновѣсія въ газофазѣ.

Равновѣсіе молекулъ паральдегида, растворенныхъ въ толуолѣ и находящихся въ газофазѣ, приводитъ къ уравненію

$$\frac{1-x_1}{v_1} = L_n p_n \quad (III)$$

гдѣ L_n величина, пропорціональная растворимости паровъ паральдегида въ жидкой фазѣ, при условіяхъ существующихъ въ моментъ разсматриваемаго равновѣсія (см. Nernst, Theor. Chem. 2-e Auflage 450), а $x-v-p_n$, конечно, имѣютъ тѣ же значенія, что и въ первыхъ двухъ уравненіяхъ.

Наконецъ условіемъ равновѣсія молекулъ альдегида, газообразныхъ и растворенныхъ въ жидкой фазѣ, совершенно аналогично предыдущему (III) является послѣднее уравненіе:

$$\frac{x_1}{v_1} = L_a p_a \quad (IV)$$

гдѣ только L_a представляетъ величину, пропорціональную растворимости паровъ альдегида въ той же жидкой фазѣ.

Для растворовъ въ ацетонѣ имѣю совершенно аналогичныя 4 уравненія.

$$\frac{1-x_2}{v_2} = K_a \frac{x_2^3}{v_2^3} \quad (1)$$

$$p'_n = K_r (p'_a)^3 \quad (2)$$

$$\frac{1-x_2}{v_2} = L'_n p'_n \quad (3)$$

$$\frac{x_2}{v_2} = L'_a p'_a \quad (4)$$

Въ уравненіяхъ (2) и (II) константы K_r одинаковы, ибо пары растворителей въ газофазѣ дѣйствуютъ, какъ индифферентные газы, т. е. не мѣняютъ константы равновѣсія (см. Nernst, Theor. Chem. 2-e Auflage, 413), а потому эти два уравненія даютъ

$$p_n : p'_n = p_a^3 : p'_a^3 \quad (5)$$

Уравненія же (I) (III) (IV) доставляютъ

$$L_n p_n = K_m L_a^3 p^3 \quad (6)$$

Точно также изъ (1) (3) (4) уравненій получаемъ

$$L'_n p'_n = K_a L'_a{}^3 p'_a{}^3 \dots, \dots \dots (7)$$

Послѣднія три уравненія и доставляютъ

$$\frac{L_n}{L'_n} \times \left[\frac{L'_a}{L_a} \right]^3 = K_m : K_a$$

то простое соотношеніе константъ K_m и K_a , изъ котораго можно вычислить одну (K_m или K_a) по другой, зная величины въ лѣвой части, т. е. парціальныя давленія паровъ или ихъ растворимости.

Послѣдняя формула легко преобразовывается въ такую:

$$\frac{L_n}{L_a{}^3} : \frac{L'_n}{L'_a{}^3} = K_m : K_a \text{ или } K_m : K_a = f(L_n, L_a) : f(L'_n, L'_a)$$

Повторяя тѣ же разсужденія для какой либо бимолекулярной реакціи, имѣю:

$$\frac{L_n}{L_a{}^2} : \frac{L'_n}{L'_a{}^2} = K_m : K_a \text{ или } K_m : K_a = F(L_n, L_a) : F(L'_n, L'_a)$$

Такимъ образомъ, константы равновѣсія въ обратимой реакціи опредѣляются одна чрезъ другую, но только въ томъ случаѣ, если примемъ во вниманіе и видъ функціи f или F , слѣд. порядокъ, характеръ реакціи, и тѣ физическія свойства L_n — L_a — L'_n — L'_a , которыя зависятъ какъ отъ растворителя, такъ, необходимо, и отъ всѣхъ растворенныхъ веществъ, участвующихъ въ изучаемой, обратимой реакціи.

ГЛАВА ТРЕТЬЯ.

Установивши, что въ водныхъ растворахъ, крѣпости 1 объемъ паральдегида на 10 объемовъ воды, подѣ вліяніемъ катализаторовъ совершается практически (для избраннаго дилатометрическаго метода) полное распаденіе паральдегида на 3 частицы альдегида (см. предыдущую главу, водные растворы), я изслѣдовалъ скорость этого катализа при $50,5^{\circ}$ подѣ вліяніемъ водныхъ растворовъ различныхъ кислотъ. Такъ какъ и въ этомъ случаѣ мною изученная реакція очень напоминаетъ*) катализъ діацетоналкоголя, изученный Koelichen (Zeitsch f. ph. Chemie XXXIII, 155), то мнѣ приходится лишь сдѣлать вольный переводъ того мѣста изъ этой послѣдней работы, гдѣ говорится о методѣ (разумѣется, съ соответственными измѣненіями).

По схемѣ реакціи



долженъ этотъ катализъ паральдегида на 3 молекулы альдегида протекать по извѣстному логариѣмическому закону для реакцій перваго порядка. Извѣстно, что для послѣднихъ имѣетъ мѣсто формула

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

которая послѣ интеграціи даетъ для константы скорости K слѣдующее логариѣмическое выраженіе:

$$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x} = K$$

гдѣ a —начальная масса превращающагося вещества, x —количество его, прореагировавшее за время t . Если нельзя измѣрить x аналитически, можно воспользоваться какимъ либо спеціальнымъ физическимъ свойствомъ системы, которое измѣняется пропорціонально концентраціи исчезающаго или образующагося вещества.

*) Со стороны метода наблюденія.

Для измѣренія скорости катализа частицы паральдегида на 3 частицы альдегида выбралъ я тотъ же самый дилатометрическій методъ, какимъ пользовался при изученіи равновѣсій. При расщепленіи паральдегида происходитъ значительное расширеніе, теченіе котораго въ зависимости отъ времени и при достаточно разведенныхъ растворахъ (1 объемъ паральдегида на 10 и даже 20 объемовъ воды) наблюдается еще очень ясно.

Принимая, что вышеупомянутыя расширенія пропорціональны количествамъ паральдегида, подвергшимся катализу, я называю чрезъ x наблюдаемые, съ теченіемъ времени все большія и большія расширенія. Но a — начальная масса паральдегида — не можетъ быть выражена въ этой мѣрѣ, ибо объемъ въ самомъ началѣ катализа неизвѣстенъ: до перваго отсчета, когда содержимое дилатометра приметъ температуру термостата, очевидно переходитъ уже въ альдегидъ нѣкоторое количество паральдегида. Но можно для константы реакціи перваго порядка взять другое уравненіе: именно, не измѣняя тѣмъ величины этой константы, начать счетъ времени отъ момента перваго наблюденія, а не отъ момента начала катализа*). Тогда имѣетъ мѣсто уравненіе:

$$\frac{1}{t - t_0} \log \frac{a - x_0}{a - x_t} = K,$$

въ которомъ t_0 и x_0 величины для времени и уровня въ дилатометрѣ, наблюдаемые во время перваго отсчета. Дробь $\frac{a - x_0}{a - x_t}$ даетъ такимъ образомъ отношеніе количествъ паральдегида, еще не прореагировавшихъ ко времени t_0 и t . При сдѣланномъ предположеніи о пропорціональности между количествомъ прореагировавшаго паральдегида и расширеніемъ, сопровождавшимъ этотъ катализъ, могу для величинъ $a - x_0$ и $a - x_t$ вставить расширенія, наблюденныя отъ моментовъ времени t_0 и t до конца реакціи.

Принимая постоянство діаметра капилляра (что было доказано тщательной калибровкой), могу при вычисленіи результатовъ вставить въ формулу просто число дѣленій (миллиметровъ), пройденныхъ при расширеніи верхнимъ уровнемъ. Всѣ эти упрощенія возможны, ибо константа скорости для реакцій перваго порядка зависитъ только отъ единицы времени**).

Кромѣ того вычисленіе произведено вмѣсто натуральныхъ съ помощью Бригг'овскихъ логарифмовъ, такъ что всѣ константы имѣютъ соотвѣтственный множитель пропорціональности.

Дилатометры, употреблявшіеся для этихъ опытовъ, всѣ имѣли большіе резервуары, по крайней мѣрѣ 20 куб. сантим., и тонкіе капилляры. Наполнялись они изучаемымъ растворомъ такъ, что на капилляръ надѣвалась

*) Ostwald, Lehrbuch d. allg. Chemie 2², 209.

**) Ostwald, Lehrbuch d. allg. Chemie (2 Aufl.) 2², 231

воронка, куда наливался растворъ, а чрезъ капилляръ пропускалъ въ резервуаръ тонкую капиллярную трубку, чрезъ которую вытягивалъ воздухъ. Тогда растворъ атмосфернымъ давленіемъ быстро продавливался въ дилатометръ. Соединивъ каучукомъ трубку капилляра съ водянымъ насосомъ, производя разрѣженіе до $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{5}$ атмосферы, я на нѣкоторое время оставлялъ этотъ дилатометръ въ ваннѣ, имѣвшей температуру около 40° Цельз., чтобы изгнать воздухъ изъ раствора, а затѣмъ запаивалъ открытый конецъ дилатометра, или закрывалъ толстостѣннымъ каучуковымъ запоромъ (со стеклянной палочкой), привязавъ проволокой плотно каучукъ къ капилляру. Такіе запоры держали удовлетворительно. Къ капиллярной трубкѣ дилатометра посредствомъ винтоваго зажима съ кожаными прокладками прикрѣплялась миллиметровая шкала. Затѣмъ дилатометръ вполне погружался въ глубокий термостатъ, и чрезъ 10—15 мин. по погруженіи дѣлался первый отсчетъ. Иногда, вскорѣ замѣчалъ я пузырьки воздуха, въ виду неполнаго удаленія его изъ раствора, у устья капилляра, и вновь повторялъ удаленіе его насосомъ, опустивши дилатометръ въ теплую (40°) воду.

Изучаемые на скорость превращенія растворы всегда готовились изъ раствора паральдегида въ водѣ и титрованныхъ растворовъ кислотъ отмѣриваніемъ того и другаго точными пипетками (иногда кислоты и соли ихъ отвѣшивались), такъ чтобы на 1 объемъ паральдегида (или часть его, остальное добавлялось водой) приходилось 10 объемовъ кислоты, содержащей въ литрѣ приблизительно $\frac{1}{10}$ граммъ—молекулы или эквивалента (точно 0,0968 граммъ—молекулы).

Вышеупомянутый растворъ паральдегида въ водѣ всегда приготовлялся смѣшиваніемъ слѣдующихъ точно отмѣренныхъ объемовъ: 15 куб. сант. чистаго паральдегида и 137,5 куб. сант. дистиллированной воды. Раствореніе послѣдней смѣси особенно скоро происходитъ, если ее охладить въ ледяной водѣ, когда паральдегидъ упадетъ на дно, а затѣмъ вынуть изъ холодной ванны; паральдегидъ, какъ наиболѣе расширяющійся, поднимается тогда кверху и на пути чрезъ водный слой скоро растворяется.

При описаніи отдѣльныхъ опытовъ я даю составъ раствора, времена отсчетовъ въ минутахъ, уровни въ миллиметрахъ*) и константу скорости (K), вычисленную по формулѣ

$$\frac{1}{t-t_0} \log \frac{a-x_0}{a-x_t} = K$$

въ цѣлыхъ числахъ; истинная величина послѣдней будетъ въ 10000 разъ меньше приведенной.

*) Наблюдаемые уровни принимали наконецъ наивысшее, предѣльное положеніе, неизмѣнное въ теченіе долгаго времени, иногда нѣсколькихъ сутокъ, и соответствующее окончанію катализа; такіе уровни соответствуютъ времени, обозначенному знакомъ безконечности (∞).

Опытъ 1-й.

24,8 куб. сант. паральдегиднаго раствора смѣшаны съ 2 куб. сант. HCl , въ литрѣ 1,18 граммъ—молекулы, что даетъ 1 объемъ паральдегида + +10 объемовъ кислоты (десятично-нормальной).

Время	12 $\frac{1}{2}$	19 $\frac{1}{2}$	24	32 $\frac{2}{3}$	39 $\frac{2}{3}$	45	60	72	80
Уровни	— 6	+ 7,3	15	28	37	43,5	58	67,5	72,5
К	—	84	84	84	84	85	86	88	89
Время	89 $\frac{1}{2}$	107 $\frac{1}{2}$	130	143	156	168	189	∞	
Уровни	77,5	84,5	90,5	93	95	96	97,5	99	
К	89	90	93	95	98	—	—	—	

Правильное возрастание константы К объясняется здѣсь тѣмъ, какъ видно изъ дальнѣйшихъ опытовъ, что растворъ, гомогенный при обыкновенной температурѣ, въ началѣ расширения помутнѣлъ, ибо паральдегидъ при 50,5° растворяется въ водѣ хуже, чѣмъ при обыкновенной температурѣ. Дилатометръ закрыть въ этомъ опытѣ каучуковымъ запоромъ.

Опытъ 2-й.

Составъ раствора вполне такой же, какъ и въ предыдущемъ опытѣ, только дилатометръ запаянъ.

Время	48 $\frac{1}{2}$	50 $\frac{1}{3}$	57 $\frac{1}{3}$	67	74 $\frac{3}{4}$	84	95	109	120	∞
Уровни	18,5	21,5	34,5	49,5	61	71,5	82	93	100	123,5
К	—	70?	82	82	86	86	86	89	91	—

К не имѣетъ постоянной величины по той же причинѣ, что и въ опытѣ 1.

Опытъ 3-й.

27,9 куб. сант. раствора паральдегида + 9,3 куб. сант. воды + 3 куб. сант. HCl (въ литрѣ 1,18 граммъ-молекулы); слѣд.,

0,75 объема паральдегида + 0,25 об. чистой воды + 10 объем. HCl, (въ литрѣ 0,0968 граммъ-молекулы).

Время	25 ¹ / ₃	30 ¹ / ₂	35 ¹ / ₂	40 ¹ / ₂	45 ¹ / ₂	52 ¹ / ₃	59 ¹ / ₂	70 ¹ / ₂
Уровни	90,7	99	105,8	112	117,8	125	131	140
К	—	90	87	86	87	88	87	89
Время	94	105	121	153	173	186	∞	
Уровни	153,3	157	161	167	169	170	173,3	
К	92	91	90	—	—	—	—	

Растворъ паральдегида такой концентраціи остается уже однороднымъ во все время катализа, и величину К должно признать постоянной и равной въ среднемъ 0,00887.

Дилатометръ закрыть каучуковымъ запоромъ.

Опытъ 4-й.

24,8 куб. сант. воды + 24,8 к. с. паральдегиднаго раствора + 4 к. с. HCl (1,18 граммъ-молекулы въ 1 литрѣ); слѣд., 0,5 объема паральдегида + 0,5 об. воды + 10 объемовъ соляной десятично-нормальной.

Время	55	67	73 ³ / ₄	80 ¹ / ₂	90 ¹ / ₂	99 ¹ / ₃
Уровни	55	73,2	81,6	90	100	106 3
К	—	88	88	91	93	92
Время	109 ¹ / ₃	120 ¹ / ₃	135	146	181	∞
Уровни	113,2	117,5	125	128	133,5	139,4
К	93	90	96	95	92	—

Въ среднемъ К=0,00918. Въ этомъ опытѣ былъ взятъ наиболѣе чувствительный дилатометръ (резервуаръ его имѣлъ ёмкость въ 42 куб. сант.); верх-

ній конецъ его запаянъ. Эти четыре опыта съ соляной кислотой показываютъ, что константы K ничтожно измѣняются съ разведеніемъ и постоянны при избранномъ разведеніи и однородности смѣси, что и говоритъ за принадлежность этой реакціи къ первому порядку.

Послѣднее подтверждаютъ и другіе, дальнѣйшіе опыты.

Извѣстно, что сильныя кислоты, въ присутствіи ихъ солей (напр. натровыхъ) сильнѣе (въ смыслѣ увеличенія скорости) дѣйствуютъ на инверсію сахара, чѣмъ чистыя кислоты. Поэтому я и поставилъ слѣдующіе соотвѣтственные опыты.

Опытъ 5-й.

Растворъ имѣлъ составъ: 0,75 объемовъ паральдегида + 0,25 об. воды + 10 объемовъ раствора, содержащаго въ 10 литрахъ воды по одной граммъ—молекулы HCl и NaCl .

Время	37	42	47	52	57	$62\frac{1}{3}$	$68\frac{1}{3}$	74
Уровни	61	67	73,7	79	84	88,5	93,4	97,6
K	—	84	94	93	95	94	96	97
Время	82	91	102	113	123	134	154	∞
Уровни	102,3	107,5	111	115,2	117	119	121,3	126
K	97	101	98	102	100	100	—	—

Въ среднемъ константа = 0,00973, т. е. ясно, хотя и немного, увеличилась въ сравненіи съ константой опыта 3-го.

Опытъ 6-й.

Растворъ имѣлъ составъ: 0,75 объем. паральдегида + 0,25 объем. воды + 10 объемовъ раствора, содержащаго въ 10 литрахъ воды 1 граммъ—молекулу HCl и 2 граммъ—молекулы NaCl . Дилатометръ запаянъ.

Время	56	61	66	71	76	81
Уровни	238	244	250,7	255	260	264,1
K	—	94	106	99	102	103

Время.	86	96	109	119	∞
Уровни.	268	274	280,5	284,1	296,5
К	104	104	106	107	К

Въ среднемъ $K=0,01040$, т. е. опять произошло увеличеніе константы подѣ влияніемъ прибавки NaCl.

Опытъ 7-й.

Растворъ имѣлъ составъ: 0,75 об. паральдегида+0,25 объем. воды+10 объем. раствора, содержащаго въ 10 литрахъ воды одну граммъ-молекулу HCl и 4 граммъ-молекулы NaCl. Подѣ влияніемъ 4 NaCl наблюдается ясное уменьшеніе растворимости паральдегида при $50,5^{\circ}$: растворъ по погруженіи въ термостатъ помутнѣлъ, но скоро сталъ однороднымъ. Скорость реакціи наблюдалась въ освѣтлѣвшемъ, однородномъ растворѣ. Дилатометръ запаянъ.

Время.	32	37	42	47	52	57	62	67	72
Уровни	59	69	77,5	85,1	91,7	98	103,7	107,5	111
К	—	117	115	115	115	117	119	117	115
Время.	78	84	90	105	125	145	167	∞	
Уровни	115,7	120	122,8	128,5	133,6	135,8	136,8	138,5	
К	118	122	121	130	—	—	—	—	

Въ среднемъ $K=0,01174$ (при выводѣ средняго отбросилъ послѣднюю величину—130). Опять новое увеличеніе константы.

Опытъ 8-й.

Растворъ имѣлъ составъ: 1 объемъ паральдегида+10 объемовъ десятично-нормальной трихлоруксусной кислоты. Последняя не содержала и слѣдовъ соляной или азотной кислотъ. Смѣсь въ началѣ опыта при $50,5^{\circ}$ мутна (тоже явленіе, какъ и при употребленіи соляной кислоты при томъ же разведеніи).

Время	36	41	46	51	61	66	71	81 ^{1/2}
Уровни	48	56,5	65	73	87,3	93,4	99,5	110,5
К	—	64	67	68	69	69	70	70
Время	92 ^{1/2}	102	113	123	134	148	160	167,7
Уровни	119,5	127,5	134,5	140,7	145	151,8	154	∞
К	70	71	72	74	73	—	—	—

Опять, въ виду неоднороднаго раствора, К, хотя и слабо, увеличивается въ теченіе опыта.

Опытъ 9-й.

Взято 27,9 куб. сант. паральдегиднаго раствора + 9,3 куб. сант. воды + 2 куб. сант. трихлоруксусной кислоты (1,18 граммъ-молекулы въ 1 литрѣ). Следовательно, растворъ имѣлъ составъ: 0,75 объем. паральдегида + 0,25 объем. воды + 10 объем. десятично-нормальной трихлоруксусной (точно 0,0968 граммъ-молекулы въ литрѣ). Конецъ дилатометра закрыть каучукомъ.

Время	30 ^{1/2}	35 ^{1/2}	40 ^{1/2}	50 ^{1/2}	60 ^{1/2}	70 ^{1/2}
Уровни	26,3	33,8	39,3	51	60	68,3
К		81	73	75	74	75
Время	77,2	81,5	86	91,3	108	∞
Уровни	83	90 ^{1/2}	101	113	209	110,7
К	76	77	76	77	84	—

Выбрасывая первую и послѣднюю величины для К, имѣю въ среднемъ $K = 0,00754$.

Опыт 10-й.

Взято 24,8 куб. сант. паральдегиднаго раствора и 2 куб. сант. сѣрной кислоты (1,18 граммъ-молекулы въ 1 литрѣ). Слѣдоват., растворъ содержалъ 1 объемъ паральдегида + 10 объемовъ сѣрной ($\frac{1}{5}$ нормальной).

Растворъ въ началѣ опыта при $50,5^{\circ}$ мутенъ).

Время	29	34	47	52	$62\frac{1}{2}$	$70\frac{1}{2}$	$82\frac{1}{2}$	96	107
Уровни	34	40	53,5	58	65,3	70,4	76,2	81	84,3
К	—	91	95	96	96	98	99	99	101
Время	128	141	151	164	182	290	323	392	∞
Уровни	88,5	90	91,3	92	93	94	94	94	94
К	105	105	—	—	—	—	—	—	—

Въ виду неоднородности раствора, слабое возрастаніе К.

Опыт 11-й.

Взято 24,8 куб. сант. паральдегиднаго раствора + 1 куб. сант. воды + 1 куб. сант. сѣрной кислоты, содержанія того же, что и въ предшествующемъ опытѣ. Слѣдов., растворъ содержалъ 1 объемъ паральдегида + 10 объемовъ сѣрной, содержанія 1 эквивалентъ (точно 0,968) въ 10 литрахъ.

Время	$22\frac{1}{2}$	27	$35\frac{1}{2}$	47	55	67,5	81
Уровни	193	197,5	203	210,4	216	224	231,5
К	—	53	42	41	43	45	46
Время	91	104	121,5	230	261	302	∞
Уровни	236,3	242	248,8	270,5	273	275,8	276,8
К	46	47	48	54	—	—	—

Растворъ опять таки первое время при $50,5^{\circ}$ мутенъ.

Опытъ 12-й.

Взято 18,6 куб. сант. паральдегиднаго раствора + 6,2 куб. сант. воды + +2 куб. сант. сѣрной кислоты (1,18 граммъ—молекулы въ литрѣ). Слѣдоват., растворъ составленъ изъ 0,75 объем. паральдегида + 0,25 объем. воды + 10 объемовъ сѣрной, содержащей въ литрѣ 0,0968 граммъ—молекулы. Дилатометръ запаянъ. Растворъ не помутнѣлъ послѣ погруженія въ термостатъ.

Время . . .	31	36	41	46	51	56	61	66
Уровни. . .	62	69,5	76	81,3	86,3	91	95,5	99
К	—	101	99	96	95	96	97	96
Время . . .	71	81½	91	101	144	165	∞	
Уровни. . .	102,3	107,5	111,7	117	125,2	127,2	130,5	
К	96	94	94	100	98	--		

Въ среднемъ $K=0,00960$.

Опытъ 13-й.

Растворъ составленъ изъ 0,75 объем. паральдегида + 0,25 объем. воды + 10 объем. раствора, содержащаго въ литрѣ 0,0484 граммъ—молекулы сѣрной кислоты (т. е. сѣрной вдвое меньше, чѣмъ въ предыдущемъ опытѣ). Дилатометръ запаянъ.

Время	43	46	51	59	68	79	95½	111
Уровни.	10,2	12,5	17	22,9	29,6	36,6	45,7	52,9
К	—	42	47	46	48	48	48	48
Время	124	135	152	184	199	292	∞	
Уровни.	58	61,8	67,8	73,2	77,0	87	91	
К	—	48	48	50	47	49	—	

Въ среднемъ $K=0,00480$.

Опытъ 14-й.

Растворъ составленъ изъ 0,75 объем. паральдегида + 0,25 объем. воды + 10 объем. раствора, содержащаго въ 10 литрахъ воды по одной граммъ-молекулы H_2SO_4 и Zn SO_4 (сѣрно-кислаго цинка). Растворъ этотъ помутнѣлъ при температурѣ 45° Цел., но очень скоро сталъ опять прозрачнымъ.

Время	23 $\frac{1}{3}$	28	33	38	43	48	53	58
Уровни.	54,4	61,3	66,7	71,6	76,5	81	85	88,9
К	—	74	66	63	63	62	61	61
Время	63	68	73 $\frac{1}{3}$	78	88	172	198	∞
Уровни.	92,2	96	100	102,2	108	134	138	143,7
К	60	61	62	61	62	65	—	—

Въ среднемъ $K=0,00622$.

Опытъ 15-й.

Растворъ составленъ изъ 0,75 объем. паральдегида + 0,25 объем. воды + 10 объем. раствора, содержащаго въ литрѣ 0,0968 граммъ-молекулы щавелевой кислоты.

Время	2	7	14	24	33	44	56	145	151
Уровни	19,2	24,5	31,2	41	49	57,5	66	104,5	105,5
К	—	44	43	44	45	45	46	47	46
Время	161	171	185	202	248	268	291	∞	
Уровни	107,8	110	112,5	115	120,2	121,7	123,2	127,3	
К	47	47	47	47	48	48	—	—	

Въ среднемъ $K=0,00460$.

Опытъ 16-й.

Растворъ составленъ изъ 0,75 объем. паральдегида + 0,25 объем. воды + 10 объемовъ раствора, содержащаго въ 1 литрѣ 0,0484 граммъ-молекулы щавелевой кислоты. Дилатометръ запаянъ.

Время	3	13	23	33	43	53	63	73
Уровни.	16	21,8	26,6	30,5	35	38	43	45,8
К	—	30,5	29	27	27	26	27	27
Время	157	170	205	229	255	285	∞	
Уровни.	67,5	71,6	76,2	80,2	83,6	85,9	101,5	
К	26	27	26	27	27	26		

Въ среднемъ $K=0,00266^*)$.

Предѣлъ былъ достигнутъ только на слѣдующій день; вечеромъ, позже 6 час., уровни не были наблюдаемы.

Опытъ 17-й.

Растворъ составленъ изъ 0,75 объем. паральдегида + 0,25 об. воды + 10 объем. раствора, содержащаго въ литрѣ 0,0968 граммъ-молекулы монохлоруксусной кислоты. Дилатометръ запаянъ.

Продажная монохлоруксусная кислота дважды перегнана и затѣмъ дважды фракціонированно расплавлена. Навѣска ея въ 0,995 грам. потребовала для нейтрализаціи 44,35 куб. сант. титрованнаго ѣдкаго кали; при абсолютной чистотѣ пошло бы КОН—44,36 куб. сан.

Время	50	59	80	98	123	143	168	193
Уровни.	22	24,2	30	32	37	42	46	50
К	—	9,4	10,6	8,4	8,5	9,1	8,8	8,6

*) Для вывода средняго не взяты только двѣ первыя величины константы.

Время	278	291	326	350	376	406	∞
Уровни	63,2	65,5	69	72,7	76,1	79	134,8
К	8,6	8,7	8,5	8,6	8,7	8,6	

Въ среднемъ (выбрасывая двѣ первыя величины)

$$K=0,000864.$$

Предѣльный максимальный уровень—134,8—достигнутъ только на третій день; на второй же день имѣлъ я:

Время	9 ч. 25 м.	11 ч. 3 м.	12 ч. 20 м.	1 ч. 46 м.	3 ч. 48 м.	4 ч. 40 м.
Уровни	127,5	128,7	128,7	129,8	131,0	131,2

Опытъ 18-й.

Растворъ совершенно такой же, какъ и въ предыдущемъ опытѣ. Дилатометръ запааянъ.

Время . . .	21	97	111	145	169	196	225	1154	1253	∞
Уровни . .	12,3	25,7	29	33,4	37,8	42	46	103,5	105,8	112,5
К	—	8,2	8,8	8,3	8,6	8,7	8,7	9,2	—	

Въ среднемъ $K=0,000864.$

Опытъ 19-й.

Растворъ составленъ изъ 0,75 объема паральдегида + 0,25 об. воды + 10 объем. раствора, содержащаго въ 10 литрахъ воды по 0,968 граммъ-молекулы $\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}$ и $\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{Na}$. Константы скорости здѣсь я не вычислялъ. Слѣдующія данныя показываютъ, какъ сильно пала скорость отъ прибавки соли въ сравненіи съ таковой опыта 17-го (или 18-го).

Время . . .	П Е Р В Ы Й Д Е Н Ь.				
	1 ч. 31 м.	43 м.	50 м.	3 ч. 46 м.	4 ч. 39 м.
Уровень . . .	23,0	23,1	23,0	27,8	29,8
Время . . .	ПЕРВЫЙ ДЕНЬ.	ВТОРОЙ ДЕНЬ.	ТРЕТИЙ ДЕНЬ.	ЧЕТВЕРТ. ДЕНЬ.	ПЯТЫЙ ДЕНЬ.
	5 ч. 45 м.	—	—	—	—
Уровень . . .	33	62,8	100	114,5	136,0

Размѣры дилатометровъ въ этомъ опытѣ и опытѣ 17-омъ почти одинаковы; но тамъ въ 241 мин. (=291—50) уровень поднялся на 43,5 миллиметра (=65,5—22), а здѣсь за 248 мин. (съ 1 ч. 45 мин. до 5 ч. 45 м.) только на 10 миллиметровъ. Предѣльные же расширения одинаковы—136 и 134,8.

(Растворъ монохлоруксусной кислоты концентраціи, близкой къ той, которую я имѣлъ въ опытахъ 17—19, будучи продержанъ въ томъ же термостатѣ 50,5° два или три дня, не далъ сколько нибудь замѣтнаго разложенія на соляную и гликолевую кислоты).

Выводы.

Въ нижеслѣдующей таблицѣ сведены предыдущія данныя. Въ столбцѣ I даю, сколько объемовъ паральдегида содержится въ 11 объемахъ смѣси (эти 11 объемовъ сохранены, какъ общій объемъ, во всѣхъ опытахъ); въ столбцѣ II дана химическая формула катализатора и его содержаніе въ 10 литрахъ (точно въ $10/_{0.968}$), выраженное въ граммъ-молекулахъ; въ столбцѣ III—величины K константъ скоростей въ четвертой десятичной по уравненію стр. 97, причѣмъ для неоднородныхъ въ началѣ расширения растворовъ даны наибольшая и наименьшая изъ этихъ наблюденныхъ величинъ K; наконецъ, столбецъ IV содержитъ величины тѣхъ же K, отнесенныя къ величинѣ K, принятой за 100, для HCl при концентраціи паральдегида 0,75, а HCl—одна молекула въ 10 литрахъ.

I	II	III (k)	IV (k)
1	HCl 1 гр. мол.	84—95	—
1	HCl 1 " "	82—91	—
0,75	HCl 1 " "	88,7	100
0,5	HCl 1 " "	91,8	103
0,75	(HCl+NaCl) въ " "	97,3	110

I	II	III (k)	IV (k)
0,75	(HCl+2 NaCl) въ гр. мол.	104,0	117
0,75	(HCl+4 NaCl) въ „ „	117,4	132
1	(C Cl ₃ CO ₂ H) 1 „ „	67—74	—
0,75	(C Cl ₃ CO ₂ H) 1 „ „	75,4	85,0
1	H ₂ SO ₄ 1 „ „	95—105	—
1	H ₂ SO ₄ 1/2 „ „	42—48	—
0,75	H ₂ SO ₄ 1 „ „	96,0	108
0,75	H ₂ SO ₄ 1/2 „ „	48,0	54
0,75	(H ₂ SO ₄ +ZnSO ₄) въ „ „	62,2	70,1
0,75	(CO ₂ H) ₂ 1 „ „	46,0	52
0,75	(CO ₂ H) ₂ 1/2 „ „	26,6	30
0,75	CH ₂ ClCO ₂ H 1 „ „	8,64	9,7
0,75	CH ₂ ClCO ₂ H 1 „ „	8,64	
0,75	CH ₂ ClCO ₂ H+ +CH ₂ ClCO ₂ Na въ „ „	значит. меньше. 8,64	

Таблица эта позволяет сдѣлать слѣдующіе выводы.

1) Реакція (катализъ) распада молекулы паральдегида на 3 молекулы альдегида очевидно выражается, относительно скорости, уравненіемъ

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

т. е. принадлежит къ такъ называемымъ реакціямъ перваго порядка (мономолекулярнымъ), ибо во-первыхъ К сохраняетъ ясно постоянную величину, разъ имѣемъ однородную систему въ теченіе всего катализа, и во вторыхъ эта величина К почти совершенно не зависитъ отъ объема, т. е. концентраціи паральдегида*).

2) Катализъ паральдегида вполне повторяетъ, въ отношеніи дѣйствія катализаторовъ (коэффициентовъ активности кислотъ), катализъ тростниковаго сахара и метилацетата, именно:

а) кислоты становятся и качественно, и количественно въ одинъ и тотъ же рядъ, почти совпадающій съ рядомъ ихъ электропроводностей.

Въ столбцѣ I привожу электропроводности нормальныхъ (1 эквивалентъ въ литрѣ) растворовъ кислотъ, изслѣдованныхъ Оствальдомъ**), отнесенныя къ проводности HCl, принятой = 100. Выбираю изъ этихъ кислотъ только тѣ, которыя изслѣдовалъ и я. Въ столбцѣ II приведены величины константъ

*) Studien z. chem. Dynamik von E. Cohen 3, 1896.

**) Elektrochemie 1102,

скоростей, наблюдаемых Оствальдом же при катализе метил-ацетата теми же кислотами; въ III — соответственные величины для инверсии тростникового сахара (*loco citato*) и наконецъ, въ столбцѣ IV — наблюдаемые мною константы, изъ столбца IV предыдущей таблицы.

	I.	II.	III.	IV.
Соляная	100	100	100	100
Трихлоруксусная	62,3	68,2	75,4	85
Сѣрная	65,1	73,9	73,2 *)	54
Щавелевая	19,7	17,6	18,6	26,6
Монохлоруксусная	4,9	4,3	4,84	8,64

Взявши во вниманіе слова Оствальда (*loco citato*): «Если вспомнить, что ни температура, ни разведеніе не были одинаковы въ трехъ сравниваемыхъ рядахъ опытовъ, то согласіе этихъ трехъ рядовъ, различія которыхъ въ остальномъ протекаютъ совершенно закономерно, нужно признать очень удовлетворительнымъ»; затѣмъ, — то, что я работалъ съ разведеніями большими, чѣмъ въ трехъ первыхъ столбцахъ (а тогда для слабыхъ кислотъ коэффициенты активности растутъ быстрее, чѣмъ для сильныхъ) я могу признать, что согласіе моего четвертаго ряда съ первыми тремя «нужно признать очень удовлетворительнымъ».

b) Въ трехъ сравниваемыхъ методахъ прибавка солей къ ихъ кислотамъ вызываетъ совершенно тѣ же измѣненія.

c) Принимая, какъ дѣлаютъ сторонники ученія объ іонахъ, что катализъ и здѣсь производятъ Н—іоны, нужно ожидать, что для сѣрной кислоты, какъ сильно диссоциированной, уменьшеніе вдвое концентраціи понизитъ почти вдвое и константу скорости; тогда какъ для щавелевой кислоты съ уменьшеніемъ концентраціи активность падаетъ меньше, благодаря относительному увеличенію количества іоновъ. (См. опыты 12-й и 13-й съ одной стороны, а съ другой — опыты 15-й и 16-й).

*) Nernst (Theoretische Chemie 1898, 508) вмѣсто этого числа даетъ совершенно совпадающее съ моимъ — 53,6.

ОГЛАВЛЕНІЕ.

Вмѣсто предисловія	1—7
ГЛАВА ПЕРВАЯ	8—64
О паральдегидѣ	8—12
О методѣ	12—17
Детальное описаніе опытовъ	18—49
Опыты съ фосфорной кислотой	18—22
" " щавелевой " 	22—26
" " сѣрнистой " 	31—34
" " соляной " 	44—45
" " сѣрной " 	46—47
" " трихлоруксусной кислотой	47—48
" " моноклоруксусной " 	48—49
" " борнымъ ангидридомъ	27—31
" " сѣрнокислымъ цинкомъ.	34—35
" " сѣрнокислой мѣдью	35—36
" " сѣрнокислымъ кадміемъ	36—37
" " сулемою	37—40
" " хлористымъ цинкомъ	40—42
" " хлористымъ кадміемъ	42—43
Разборъ опытныхъ данныхъ	49—56
Объ альдегидѣ	56—59
Анализъ жидкой фазы въ моментъ равновѣсія	59—63
Добавленіе	63—64
ГЛАВА ВТОРАЯ.	
(равновѣсія въ растворахъ ацетона, толуола и воды)	65—94
Растворы въ ацетонѣ	65—75
" " толуолѣ	75—82
" " водѣ	83—86
Выводы	86—94
ГЛАВА ТРЕТЬЯ	95—110
Скорости катализа подъ вліяніемъ соляной кислоты	98—99
" " соляной кислоты и хлористаго натрія	100—101
" " " трихлоруксусной кислоты	101—102
" " " сѣрной кислоты	103—104
" " " " и $Zn\ SO_4$	105
" " " щавелевой кислоты	105—106
" " " моноклоруксусной кислоты.	106—107
" " " " " $+CH_2ClCO_2Na$	107—108
Выводы	108—110